

Oberflächenanalytische
Untersuchungen von dünnen
Cytosin-, Thymin-, Uracil- und
Hydrogen-Silsesquioxan-Filmen

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2009

vorgelegt von

Andrea Haug

Tag der mündlichen Prüfung: 08.12.2009

Dekan: Prof. Dr. L. Wesemann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. T. Chassé

2. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Christen

Ingo

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

„Es ist schwieriger, eine vorgefaßte Meinung zu zertrümmern als ein Atom“

Albert Einstein (1879-1955)

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AK	Analysenkammer
Ar	Argon
ATR	Attenuated Total Reflection oder Abgeschwächte Totalreflexion
Au	Gold
BE	Bindungsenergie
CuPc	Kupfer-Phthalocyanin
Cyt	Cytosin
δ	Deformationsschwingung
δ_{sc}	scissoring - Scherschwingung
DNA	Deoxyribonucleic acid bzw. Desoxyribonukleinsäure
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
FT	Fouriertransformation
Gl.	Gleichung
GOPTS	3-Glycidylxypropyl-trimethoxysilan
GP	Gauß-Profil
He	Helium

HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQ	Hydrogen Silsesquioxane
HWB	Halbwertsbreite
IDIS	Induced Density of Interface States
IMFP	Inelastic mean free path bzw. inelastische mittlere freie Weglänge
IP	Ionisationspotenzial
IR	Infrarot
ITO	Indium tin oxide bzw. Indium-Zinn-Oxid
KBr	Kaliumbromid
LP	Lorentzprofil
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCT	Mercury Cadmium Tellurium
MIBK	Methylisobutylketon
MIGS	Metal-Induced Gap States
OK	Organikkammer
OLED	organic light-emitting diode oder organische Leuchtdiode
PE	Photoemission
PES	Photoemissionsspektroskopie oder Photoelektronenspektroskopie
PK	Präparationskammer
REM	Rasterelektronenmikroskop
RNA	Ribonucleic acid bzw. Ribonukleinsäure
RT	Raumtemperatur

sh	shoulder bzw. Schulter
t	Zeit
Tab.	Tabelle
Thy	Thymin
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
UHV	Ultrahochvakuum
U/min	Umdrehungen pro Minute
unbeh.	unbehandelt
UPS	Ultravioletphotoelektronenspektroskopie
Ura	Uracil
VB	Valenzband
VBM	Valenzbandmaximum
ν	Valenzschwingung
ν_{as}	Asymmetrische Valenzschwingung
ν_s	Symmetrische Valenzschwingung
w.E.	willkürliche Einheiten
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
ZnSe	Zinkselenid

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	17
2	Theoretischer Hintergrund	21
2.1	Photoemissionsspektroskopie	21
2.1.1	Allgemeines	21
2.1.2	Prinzip der Photoemissionsspektroskopie	22
2.1.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	25
2.1.4	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie	28
2.2	FTIR-Spektroskopie	30
2.2.1	Grundlagen und Messtechniken	30
2.2.2	Transmission	31
2.2.3	Abgeschwächte Totalreflexion	32
2.3	Organische Halbleiter	37
2.3.1	Bandverbiegung und Grenzflächendipole	37
2.3.2	Schottky-Mott-Regel	41
3	Material, Methoden und Auswertung	45
3.1	Untersuchte Materialien	45
3.1.1	DNA/RNA-Basen	45
3.1.1.1	Cytosin	46
3.1.1.2	Thymin	47

Inhaltsverzeichnis

3.1.1.3	Uracil	48
3.1.2	Silsesquioxane	49
3.1.2.1	Allgemeines	49
3.1.2.2	Darstellung	50
3.1.2.3	Verwendung	50
3.1.2.4	HSQ als Photolithographielack	51
3.1.3	GOPTS	51
3.2	Geräte	52
3.2.1	FTIR-Spektrometer	52
3.2.2	Photoemissionsspektrometer	53
3.2.3	Weitere Geräte	55
3.3	Methoden zur Probenvorbereitung	55
3.3.1	ATR-Kristalle	55
3.3.2	Indium-Zinn-Oxid	58
3.3.3	Goldfolie	58
3.3.4	Silizium-Wafer	59
3.4	Quantenchemische Berechnungen	62
3.5	Auswertung	63
3.5.1	Auswertung der XPS-Spektren	63
3.5.1.1	Schichtdickenbestimmung	63
3.5.1.2	Kurvenanpassung	66
3.5.2	Auswertung der UPS-Spektren	67
3.5.2.1	Satellitenkorrektur	67
4	Studie an DNA und RNA Schichten	69
4.1	Physikalische Eigenschaften der DNA-Basen – Volumeneigenschaften . .	69
4.1.1	Voruntersuchungen mit der Basen mittels UV/Vis-Spektroskopie .	69
4.1.2	XPS	71

4.1.3	FTIR-Spektroskopie	81
4.1.4	Quantenchemische Berechnungen	84
4.1.4.1	Cytosin	85
4.1.4.2	Uracil	89
4.1.4.3	Thymin	90
4.2	Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold	90
4.2.1	Experimentelle Untersuchung	91
4.2.1.1	XPS	91
4.2.1.2	UPS	100
4.2.1.3	FTIR-Spektroskopie	108
4.3	Mobilität der Moleküle am Beispiel von Thymin	115
4.3.1	Spektroskopische Untersuchung	116
4.3.2	Abnahme der Schichtdicke – Inselwachstum versus Desorption	118
4.3.3	Teilbereichspektren der zeitaufgelösten XPS-Messungen	121
4.4	XPS/UPS Untersuchungen von Cytosin auf verschiedenen Oberflächen	126
4.4.1	Cytosin auf Gold	126
4.4.2	Cytosin auf ITO	127
4.4.3	Cytosin auf ITO/GOPTS	132
4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	133
5	HSQ-GOPTS als strukturierbares Substrat für DNA-Basen	137
5.1	Motivation	137
5.2	FTIR Untersuchung von HSQ Schichten auf Siliziumwafer	138
5.3	Untersuchung der Vernetzung bei thermischer Behandlung von HSQ	142
5.3.1	Vernetzungsparameter – verschiedene Ausbacktemperaturen vor dem Belichten und Entwickeln	142
5.3.1.1	Trocknung im Vakuum und bei 90 °C	142
5.3.1.2	Trocknung bei 150 °C unter Variation der Zeit	145

Inhaltsverzeichnis

5.3.1.3	Kontrast in Abhängigkeit der Entwicklertemperatur . . .	147
5.3.1.4	Festigung des HSQ Lacks	149
5.4	Modifikation der HSQ Schichten mit GOPTS	152
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	156
6	Zusammenfassung und Ausblick	159

1 Einleitung

Organische Festkörper finden seit dem letzten Jahrzehnt zunehmend Anwendung in kommerziellen Produkten. Ein aktuelles Beispiel hierfür sind die organischen Halbleiter, die in OLEDs heutzutage in den meisten Mobiltelefonen und anderen kleineren Displays verbaut werden. Die Verwendung von OLEDs in größeren Displays, wie z.B. Flachbildschirme, ist im Moment immer noch von einigen technischen Problemen behindert. Das größte technische Problem der OLEDs ist die immer noch vergleichbar geringe Lebensdauer von manchen organischen Materialien, die eine vollständige kommerzielle Nutzung verhindern. Der Herstellungsprozess eines OLED-Flachbildschirms unterscheidet sich grundlegend von dem eines Flüssigkristallbildschirms (LCD). Da OLEDs auf fast jedes Material gedruckt werden können, bieten sie gegenüber der LCD-Technologie theoretisch eine signifikante Kostenersparnis [1]. Daher gewinnt in der heutigen Zeit die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften organischer Festkörper/Halbleiter immer mehr an Bedeutung und stellt ein interessantes Teilgebiet der Festkörperphysik bzw. der Oberflächenanalytik dar.

Zusätzlich haben organische Funktionsschichten wie Schutzschichten auf Festkörpern eine große kommerzielle Bedeutung; eine andere Gruppe sind die Photolacke, die die Halbleiterlithographie erst ermöglichen. Bei diesen Schichten ist das Verständnis der Wechselwirkung der Schichten mit der Oberfläche – eine der klassischen Fragestellungen der Oberflächenanalytik – von zentraler Bedeutung. Auch die wirtschaftliche Bedeutung von organischen Festkörpern wird in der nahen Zukunft dramatisch ansteigen, so wird z.B. im

1 Einleitung

Bereich der OLED jährliche Steigerungen der Umsätze von deutlich über 50% erwartet.

Die organischen Festkörper/Halbleiter besitzen eine Vielzahl von Eigenschaften, die bei anorganischen Festkörpern/Halbleitern nicht vorhanden sind, hierzu zählt z.B. der Energietransfer durch Excitonen ohne Transport von Ladungen über größere Distanzen. Ein weiterer Vorteil bei organischen Festkörpern/Halbleitern ist, dass ihre Eigenschaften variiert werden können und sich dadurch neue Anwendungsgebiete erschließen, wie z.B. ihre Verwendung in organischen Farbbildschirmen oder in der molekularen Elektronik als Ergänzung zu der auf der anorganischen Festkörpern/Halbleitern beruhenden Elektronik.

Als organische Festkörper werden die Moleküle bezeichnet, die im festen Zustand Bausteine von Einkristallen, Polykristallen oder Gläsern sind. Eine weitere Klasse organischer Festkörper sind Polymere in der festen Phase. Man kann die organischen Festkörper auch als organische Molekülkristalle bezeichnen, zu ihnen zählen Radikalkristalle, Charge-Transfer-Kristalle, dünne Schichten oder Schichtstrukturen und Polymere, die konjugierte π -Elektronensysteme in ihrem Gerüst enthalten, welches primär aus C-Atomen aufgebaut ist, oft jedoch auch N-, O-, S- oder Se-Atome enthält. Hierzu zählen besonders aromatische Kohlenwasserstoffe und Alkene (Olefine), aber auch N-, O- oder S-haltige Heterozyklen wie Pyridin, Furan, Thiophen und andere [2].

Im Bereich der molekularen Elektronik fanden speziell an DNA-Basen erste Untersuchungen mit dünnen Schichten als bioorganische Feldeffekttransistoren [3] und molekulare Nanoleitung [4] statt, die interessante und vielversprechende Ergebnisse lieferten. Weiterhin wurden erste Ladungstransport-Messungen durchgeführt, die auf DNA-Basen als gute lineare Leiter hinweisen [4]. Weitere Fortschritte wurden ebenfalls bei experimentellen und theoretischen Untersuchungen im Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit [5, 6], der elektronischen Struktur und der Ionisationsenergie der Nukleotide erzielt [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

Die DNA-Basen können sehr gut als Modellmoleküle sowohl für die Wechselwirkung von organischen Molekülen mit Oberflächen als auch für organische Festkörper betrach-

tet werden. Ein weiterer Vorteil der DNA-Basen ist, dass diese im Gegensatz zu vielen anderen organischen Materialien, die in der Oberflächenphysik untersucht werden, auch in der Natur vorkommen und für das Leben eine zentrale Bedeutung haben. Daher werden sie schon seit langer Zeit untersucht. Sie sind außerdem auch für biochemische und biophysikalische Fragestellungen und Anwendungen von sehr großem Interesse, z.B. in der Kombination mit Halbleitern als Sensoren.

Die DNA/RNA-Basen und deren Derivate wurden bisher auf verschiedenen Substraten [14, 15, 16] mit unterschiedlichen spektroskopischen Methoden untersucht [16, 17]. Silaghi et al. [16] und Zahn et al. [17] konnten die dielektrischen Funktionen der vier DNA-Basen (Cytosin, Thymin, Adenin und Guanin) in dünnen Schichten bestimmen. Eine sehr wichtige Arbeit in diesem Zusammenhang machten auch Östblöm et al. [18]; sie zeigten, dass sich die Strukturen der DNA-Moleküle in dünnen Schichten bzw. als Monolagen deutlich von denen in dicken Schichten unterscheiden. Allerdings sind bis heute noch keine ausführlichen Studien in Zusammenhang mit den geometrischen und elektronischen Strukturen bzw. Eigenschaften der DNA- und RNA-Basen Cytosin, Thymin und Uracil in dünnen Schichten vorhanden; an dieser Stelle knüpft die vorliegende Arbeit an.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit sind die geometrischen und elektronischen Strukturen bzw. Eigenschaften der DNA- und RNA-Basen Cytosin, Thymin und Uracil in dünnen Schichten, welche ausführlich charakterisiert und diskutiert werden. Zur Charakterisierung der dünnen Schichten finden verschiedene spektroskopische Methoden Anwendung.

Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile, die ineinander greifen. Der erste Teil umfasst zum einen die Studien der DNA- und RNA-Schichten, die die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften und die Charakterisierung einer dünnen Schicht der drei Basen Cytosin, Thymin und Uracil beinhaltet, zum anderen die Untersuchungen verschiedener Schichten der drei Basen und deren Grenzflächeneigenschaften. Auch die Mobilität der Moleküle am Beispiel von Thymin wird näher untersucht.

Der zweite Teil der Arbeit bezieht sich auf die strukturelle Untersuchung und praktische

1 Einleitung

Anwendung eines hochauflösenden Lithographielacks in Zusammenhang mit der DNA-Base Cytosin als an den funktionalisierten Lack anbindendes Biomolekül.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Photoemissionsspektroskopie

2.1.1 Allgemeines

Im Jahre 1887 wurde der äußere photoelektrische Effekt experimentell von Heinrich Hertz[19] und Wilhelm Hallwachs[20] entdeckt. Daraus resultierte die Technik der Photoemissionsspektroskopie, die heute immer noch angewandt wird. Bis Ende des 19. Jahrhunderts wurden die Experimente verfeinert, und Albert Einstein war 1905 in der Lage, den photoelektrischen Effekt mit Hilfe der Quantelung der Lichtenergie zu erklären (Nobelpreis 1921) [21, 22]. Ab 1960 wurde die Photoelektronenspektroskopie systematisch von Kai Siegbahn weiterentwickelt und stellt bis heute eine wichtige experimentelle Untersuchungsmethode der Oberflächen- und Festkörperphysik dar (Nobelpreis 1981). Siegbahn machte die wichtige Entdeckung, dass die Umgebung des untersuchten Systems einen großen Einfluss auf die Spektren der Rumpfelektronen hat. Das heißt, dass sich Spektren desselben Elements bis zu einigen Elektronenvolt unterscheiden können, abhängig davon, in welchem chemischen Zustand (z. B. Bindungszustand, Oxidationsstufe) es vorliegt [23]. David W. Turner entwickelte die Technik der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie parallel zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie zwischen 1960 und 1970. Als Anregungsquelle verwendete er eine Helium-Gasentladungslampe mit einer Anregungsenergie von 21,22 eV. Hiermit wurde eine Energieauflösung von ca. 0,02 eV

2 Theoretischer Hintergrund

erreicht und erlaubte damit eine sehr genaue Bestimmung der energetischen Lage von Molekülorbitalen [24].

2.1.2 Prinzip der Photoemissionsspektroskopie

Das Prinzip der Photoemissionsspektroskopie ist in Abb. 2.1 dargestellt.

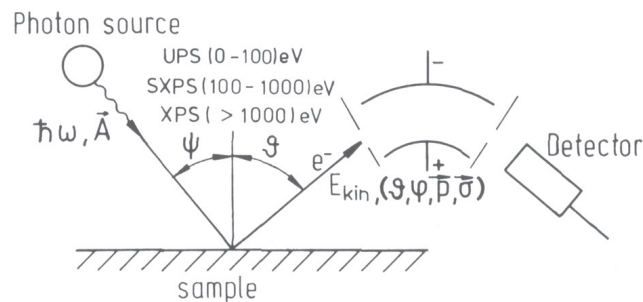


Abbildung 2.1: Schematisch dargestelltes PES Experiment. Anregungsquellen: UV Gasentladungslampe, Röntgenröhre oder Speicherring. Die Elektronen werden über einen Analysator detektiert [25].

Photoeffekt. Ein Photoelektron trifft auf eine (Metall-)Oberfläche/einen Festkörper und über den Photoeffekt (oder auch Photoelektrischer Effekt) werden Elektronen freigesetzt, welche ins Vakuum entweichen. Diese können den Festkörper allerdings erst dann verlassen, wenn die Energie E des eingestrahnten Lichts (Photonen) größer ist als die Austrittsarbeit ϕ des Materials (Metall, Festkörper; siehe Gl. 2.1)

$$E = h \cdot \nu \geq \phi \quad (2.1)$$

Soll das Elektron die Oberfläche des Metalls oder Festkörpers verlassen, so muss dem Elektron ein bestimmter Energiebetrag, der vom jeweiligen Material abhängig ist, zugeführt werden (Austrittsarbeit der Proben ϕ_p). Das heißt, dass das eingestrahelte Photon mindestens diesen Energiebetrag besitzen muss. Ein Energieüberschuss überträgt sich auf

2.1 Photoemissionsspektroskopie

das Elektron, das die kinetische Energie erhält. Eine maximale kinetische Energie ist folglich von der Lichtfrequenz ν vorgegeben (Gl. 2.2).

$$E_{\text{kin,max}} = h \cdot \nu - \phi_{\text{Pr}} \quad (2.2)$$

Die zu untersuchende Probe (Festkörper) ist elektrisch mit dem Spektrometer verbunden, sodass die Fermi-Niveaus der Probe und des Spektrometers auf gleicher Höhe liegen. Daraus ist ersichtlich, dass sich die im Spektrometer gemessene kinetische Energie der Elektronen E_{kin} sich wie folgt ergibt (Gl. 2.3):

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_{\text{B}} - \phi_{\text{Sp}} \quad (2.3)$$

E_{B} : Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-Niveau

ϕ_{Sp} : Austrittsarbeit des Spektrometers

Hieraus kann man entnehmen, dass nicht die Austrittsarbeit der Probe, sondern die Austrittsarbeit des Spektrometers in die Gl. 2.3 eingeht. Arbeitet man mit einer Oberfläche eines leitenden Materials, z.B. einer Metalloberfläche, so ist das Fermi-Niveau E_{F} leicht zu lokalisieren und stellt den Bezug zur Skala der Bindungsenergie her - es stellt den Beginn der Elektronenemission bei höchster kinetischer Energie dar. Ebenso kann die Bindungsenergieskala auch auf das Vakuumniveau E_{vac} bezogen werden, indem die Austrittsarbeit der Probe ϕ_{Pr} addiert wird (Gl. 2.4):

$$E_{\text{vac}} = E_{\text{F}} + \phi_{\text{Pr}} \quad (2.4)$$

Zur Energiekalibrierung sind Referenzen mit bekannten Bindungsenergien geeignet, z.B. Au4f_{7/2} mit 84,0 eV oder Ag3d_{5/2} mit 368,3 eV, da bei Gold und Silber auch bei Oxidation keine chemische Verschiebung der Peaklagen auftritt [26]. Hierbei wertet man Differenzen zwischen E_{kin} und E_{Baus} , sodass ϕ nicht bekannt sein muss [27].

2 Theoretischer Hintergrund

Im Gegensatz zu den Metallen erscheint bei Halbleitern der Beginn der Emission an der Valenzbandkante und nicht beim Fermi-Niveau, da sich dieses bei halbleitenden Materialien in der Bandlücke befindet [29].

Photoemissionsspektroskopie. Man kann mithilfe von XPS Informationen über die Elementzusammensetzung der Oberfläche bzw. über den chemischen Bindungszustand der jeweiligen Elemente erhalten. Hier ist die Photoionisation von Rumpfniveaus, deren Energien vom chemischen Zustand der Proben abhängt, zu beobachten. Daher wird die Spektroskopie von Kernzuständen oft zur chemischen Analyse verwendet, der Name „ESCA“ (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) wird für diese Technik verwendet [23]. Da die Austrittstiefe der Elektronen gering ist, werden vorrangig nur Elektronen nahe der Oberfläche detektiert. Daher kann die PES, wie auch die Augerelektronenspektroskopie, für die quantitative Analyse von chemi- und physiosorbierten Spezies verwendet werden.

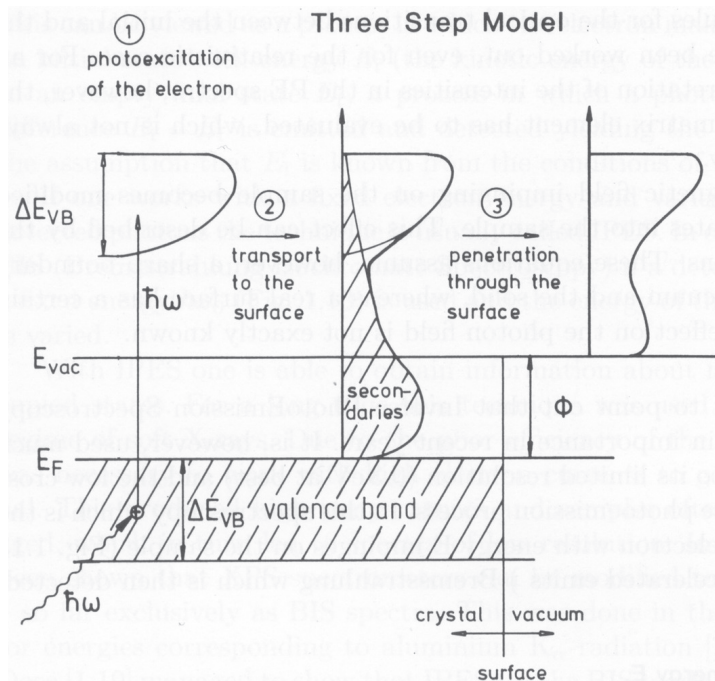


Abbildung 2.2: Drei-Stufen-Modell (1) Anregung eines Elektrons, (2) Transport an die Oberfläche, (2) Austritt über die Oberfläche [25].

Für die Interpretation von Photoemissionsexperimenten hat sich das sogenannte Drei-Stufen-Modell nach Berglund und Spicer[30] als extrem nützlich erwiesen (Abb. 2.2). In dem Drei-Stufen-Modell ist das PE-Experiment in drei verschiedene und unabhängige Prozesse unterteilt:

1. Im ersten Schritt findet die Photoionisation statt: von der Probe wird ein Photon absorbiert und ein Elektron angeregt.
2. Im zweiten Schritt findet der Transport des Elektrons durch die Probe bis zur Oberfläche statt. Hier hat das Elektron noch die Möglichkeit, inelastisch an z.B. Elektronen oder Phononen zu streuen.
3. Im dritten Schritt tritt das Elektron durch die Oberfläche aus ins Vakuum, wo es anschließend detektiert wird.

Die Austrittstiefe und damit die Oberflächenempfindlichkeit der emittierten Elektronen hängen stark von ihrer kinetischen Energie ab. Dies wird ausgedrückt durch die inelastische mittlere freie Weglänge (engl. inelastic mean free path, IMFP) λ [Å] als Funktion der kinetischen Energie [31]. Diese ist in Abb. 2.3 für einige Metalle aufgetragen. Man kann hier erkennen, dass sich in der Region zwischen 10 bis 2000 eV die mittleren freie Weglängen einzelner Elemente um mehrere Ångström unterscheiden. Das bedeutet, dass bei jeglicher Spektroskopie an festen Oberflächen, an der Elektronen beteiligt sind, ausschließlich Elektronen aus einer sehr dünnen Schicht detektiert werden [25].

2.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Bei der PES nutzt man vor allem die Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe aus.

In Abb. 2.4 ist ein typisches Spektrum einer Goldoberfläche dargestellt.

Im Bereich niedriger Bindungsenergien treten typische Strukturen durch die Photoemission im Valenzband auf, die charakteristisch für die Bindungen der Atome nahe der

2 Theoretischer Hintergrund

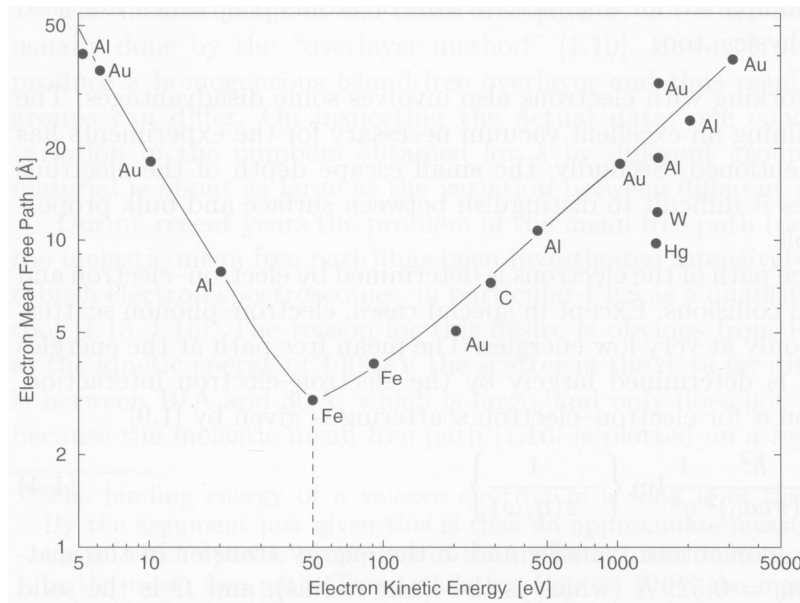


Abbildung 2.3: Mittlere freie Weglänge der Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie für einige Metalle [25].

Festkörperoberfläche sind (Abb. 2.5, d). Bei höheren Bindungsenergien erscheinen die Rumpfniveaulinien L_I , $L_{II/III}$ und K , die der Emission von Elektronen aus L - bzw. K -Schalen des Atoms entsprechen (Abb. 2.5, b). Zusätzlich treten in diesem Bereich Augerelektronen auf (Abb. 2.5, c), da der Auger-Prozess ein Folgeprozess der Photoemission ist. Durch Variation der Energie der anregenden Röntgenstrahlung kann man jedoch Augerelektronen leicht von Photoelektronen unterscheiden, da die kinetische Energie der Augerelektronen unabhängig von der Anregungsenergie ist, während sie bei Photoelektronen direkt von dieser abhängt. Auf der niederenergetischen Seite werden Sekundärelektronen detektiert (Abb. 2.5, a). Zu den Sekundärelektronen zählen Elektronen, die durch die photoemittierten Elektronen sekundär angeregt wurden, und Photoelektronen, die elektronische oder vibronische Energieverluste erlitten haben [27]. Zudem können einige weitere Peaks auftreten, wie z.B. Shake-up- und Shake-off-Linien (als Satellitenpeaks niedrigerer kinetischer Energie (einige eV) neben dem Primärpeak), Multiplett-Aufspaltungen aufgrund von Spin-Spin-Kopplung (bei paramagnetischen Stoffen) und Spin-Bahn-Kopplungen von Elektronen sowie Elektronenverlustpeaks (z.B. Energiever-

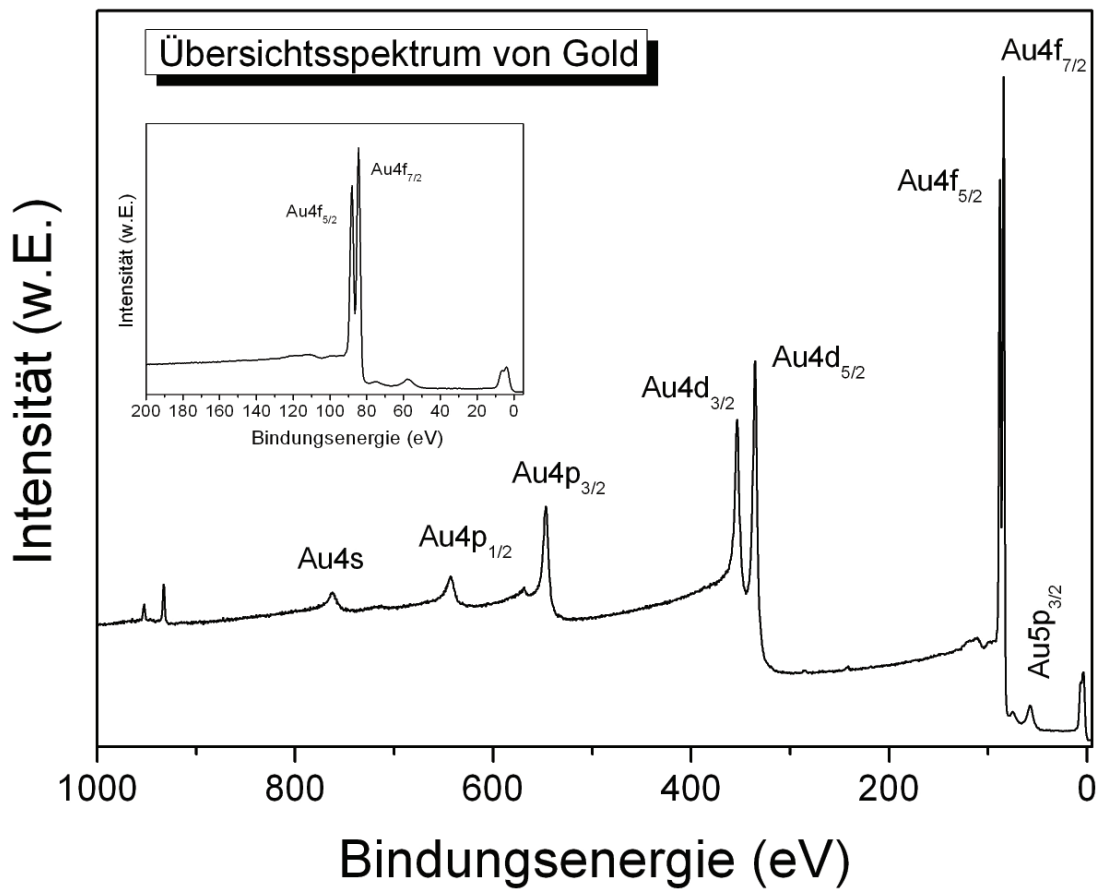


Abbildung 2.4: XPS-Spektrum einer gereinigten Goldoberfläche, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.

luste als Folge der Plasmonenanregung in Metallen) [115, 27, 29, 28, 21].

Mit der Photoemission können nicht nur die Elemente identifiziert, sondern auch die Veränderung der Ladungsverteilung (Polarisation) erfasst werden. Das heißt, dass man auch verschiedene Bindungszustände eines Elements unterscheiden kann. Die energetische Verschiebung einer Emission wird als chemische Verschiebung ΔE_{chem} und ist in erster Näherung umso größer, je mehr Außenelektronen vom zentralen Atom durch die benachbarten Atome „abgezogen“ werden. Dies führt dann wiederum zu einer effektiv höheren Bindungsenergie der tiefliegenden Rumpfelektronen, da beim Entfernen von Valenzelektronen die effektive Kernladungszahl erhöht wird [27].

2.1 Photoemissionsspektroskopie

$$h\nu = E_{B(\text{cutoff})} + \phi_{Pr} \quad (2.5)$$

Die ausgetretenen Elektronen werden im Feld zwischen der Probe und dem Spektrometer auf

$$E_{\text{kin}} = \phi_{Pr} - \phi_{Sp} \quad (2.6)$$

beschleunigt (Gl. 2.6). Da die Austrittsarbeit des Spektrometers (ϕ_{Pr}) durch die Kalibrierung eliminiert wird, wird diese in die Berechnungen nicht mit einbezogen. Daher erfolgt die Berechnung der Austrittsarbeit einer Probe nach folgender Gl. (2.7):

$$\phi_{Pr} = h \cdot \nu - E_{B(\text{cutoff})} \quad (2.7)$$

Die niederenergetische Kante entspricht bei den metallischen Leitern der Fermikante, für organische Moleküle dem HOMO. Die gemessenen Bindungsenergien beziehen sich auf das Fermi-Niveau, damit ist der Wendepunkt im Spektrum am niederenergetischen Ende (Fermikante) gemeint, der in den Ursprung der Bindungsenergieskala gelegt werden muss. Bei organischen Halbleitern kann die Lage der HOMOs zwischen 0 und 2 eV variieren. Bei intrinsischen Halbleitern kann die Bandlücke aus der Lage des HOMOs bestimmt werden, dies gilt allerdings nur bei hinreichend niedrigen Temperaturen. In Abb. 2.6 sind noch einmal zur Verdeutlichung die Prinzipien der XPS und UPS schematisch dargestellt.

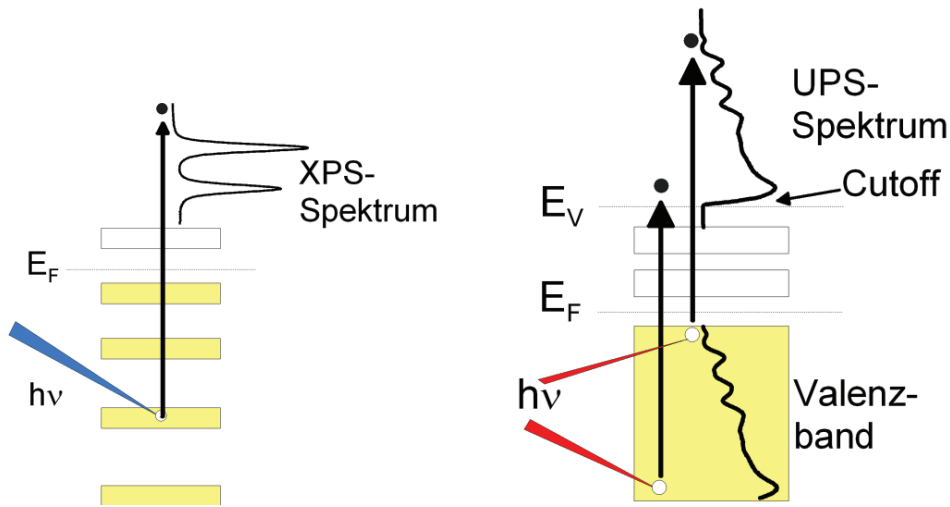


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der XPS (links) und UPS (rechts). E_F = Fermi-niveau, E_V = Vakuumniveau.

2.2 FTIR-Spektroskopie

2.2.1 Grundlagen und Messtechniken

Bei der Fouriertransform-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) wird die spektrale Auflösung und die hohe Messgeschwindigkeit durch ein Michelson-Interferometer erzielt. Hier liegt der Vorteil gegenüber der klassischen Methode, dem dispersiven IR-Spektrometer. Neben der Standardmethode, der Durchstrahltechnik (Transmission), wurden noch eine große Anzahl weiterer Techniken mithilfe von Reflexionszubehör entwickelt. Hierbei ist vor allem erwähnenswert, dass die Proben mit den Methoden der Reflexionsspektroskopie zerstörungsfrei untersucht werden können. Grundlegend können zwei Kategorien von Reflexionsmethoden – innere und äußere Reflexion – unterschieden werden [34]:

- Bei der äußeren Reflexion wird von einem Medium, z.B. Luft, auf eine optisch dichtere Probe eingestrahlt.
- Bei der inneren Reflexion werden Wechselwirkungen der elektromagnetischen Strahlung an der Phasengrenze zwischen der Probe und einem Medium mit höherem

Brechungsindex beobachtet.

Zu den Messtechniken der äußeren Reflexion gehören unter anderem die Techniken der Fresnel-Reflexion und die Reflexions-Absorptions-Spektroskopie. Zu den inneren Reflexionstechniken zählen die Abgeschwächte Totalreflexion, Diffuse Reflexion (Kubelka-Munk-Reflexion). Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Techniken – die Durchstrahltechnik und die Abgeschwächte Totalreflexion – sollen im Folgenden genauer beschrieben werden.

2.2.2 Transmission

Die Transmissionstechnik ist die einfachste Methode, Substanzen mittels Infrarotstrahlung zu untersuchen. Grundlage für die IR-Spektroskopie ist das Gesetz von Lambert-Beer¹ (Gl. 2.8), das das Ausmaß der Schwächung eines Lichtstrahls beim Durchgang durch Materie beschreibt. Die zu untersuchende Substanz kann fest, flüssig oder gasförmig sein und ist im allgemeinen in Küvetten oder Presslingen (z.B. KBr) eingeschlossen –, hier können beim Durchgang des Lichts durch die Küvetten Absorptions-, Reflexions- oder Streuverluste auftreten.

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.8)$$

wobei E = Extinktion, ε = dekadischer molarer Extinktionskoeffizient, c = Konzentration der absorbierenden Substanz, d = Schichtdicke der Küvette bzw. Probe [34].

In Abb. 2.7 ist der Durchgang eines IR-Strahls beim Durchgang durch Materie schematisch dargestellt: Licht mit einer bestimmten Intensität I_0 wird von der Quelle (Q) ausgesandt. Beim Durchgang durch die Probe (P) erfolgt eine Absorption von Licht verschiedener Wellenlängen, die abgeschwächte Intensität I wird vom Detektor (D) detek-

¹Das Lambert-Beersche Gesetz gilt streng für die UV-Vis Spektroskopie, kann aber auch als Grundlage für die FTIR-Spektroskopie in der Transmission angewendet werden.

2 Theoretischer Hintergrund

tiert. Anschließend wird die vom Detektor erhaltene Information computergestützt Fouriertransformiert und in ein Spektrum umgewandelt.

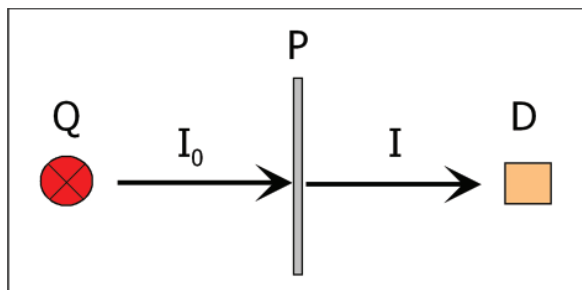


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines IR-Strahls beim Durchgang durch eine Probe. Q: IR-Quelle, P: Probe, D: Detektor, I_0 : einfallender Strahl, I: ausfallender Strahl.

2.2.3 Abgeschwächte Totalreflexion

Die Abgeschwächte Totalreflexion (ATR) wird auch als Innere Reflexionsspektroskopie (IRS) bezeichnet, die ein IR-Spektrum von der Oberfläche eines Stoffes liefert. Die FTIR-ATR-Spektroskopie ist besonders geeignet für Proben, die zu dick, zu stark absorbierend oder besonders dünn sind [35, 34]. Die ATR-Technik geht auf die Isaac Newton zurück [36], der bei der Untersuchung von Lichtreflexionsphänomenen an der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes entdeckte, dass die im Medium mit höherem Brechungsindex totalreflektierte Strahlung einige Wellenlängen tief in das optisch dünnere Medium eindringt. Die physikalischen Grundlagen für diese Technik liegen im Snelliusschen Brechungsgesetz begründet (Gl. 2.9), das die Brechung und Reflexion des Lichts wie folgt beschreibt:

Trifft ein Lichtstrahl I mit dem Winkel α auf die Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes n , so spaltet dieser in einen reflektierten und einen transmittierten Strahl auf. Der Ausfallwinkel des reflektierten Strahls R besitzt damit den gleichen Betrag wie der Einfallswinkel. Im Falle des transmittierten Strahls T wird dieser entweder zum Lot hin ($n_1 < n_2$) oder vom Lot weg gebrochen ($n_1 > n_2$); dies ist abhängig

von den Brechungsindizes beider Medien (Abb. 2.8):

$$\sin\alpha \cdot n_1 = \sin\beta \cdot n_2 \quad (2.9)$$

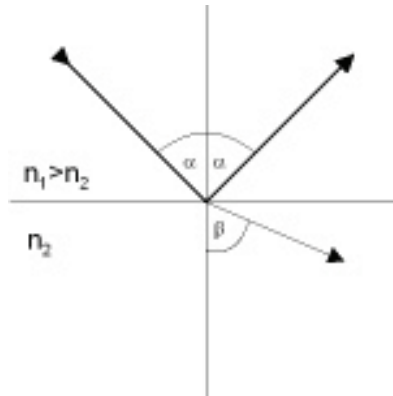


Abbildung 2.8: Brechung von Licht an der Phasengrenze.

Der transmittierte Anteil des Lichtstrahls fällt weg, wenn der kritische Winkel α_{krit} (bei $n_1 > n_2$) erreicht wird, d.h. der Strahl wird totalreflektiert. Daher ergibt sich aus Gl. 2.9 der kritische Winkel α_{krit} der Totalreflexion zu (Gl. 2.10):

$$\alpha_{\text{krit}} = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (2.10)$$

Der IR-Strahl wird bei der ATR-Spektroskopie in einem bestimmten Winkel so in den Kristall eingekoppelt, dass dieser an der Phasengrenze unter Totalreflexion durch den Kristall und wieder zurück läuft. In Abb. 2.9 ist der schematische Strahlengang wiedergegeben.

Dem Gesetz von Snellius (Gl. 2.9) kann man als Bedingung entnehmen, dass das äußere Medium (die zu vermessende Probe, die sich als Schicht auf der Oberfläche des ATR-Kristalls befindet) einen niedrigeren Brechungsindex besitzen muss als das innere Medium (Kristall) [35, 37].

Die Tatsache, dass die Intensität der Strahlung im optisch dünneren Medium exponentiell

2 Theoretischer Hintergrund

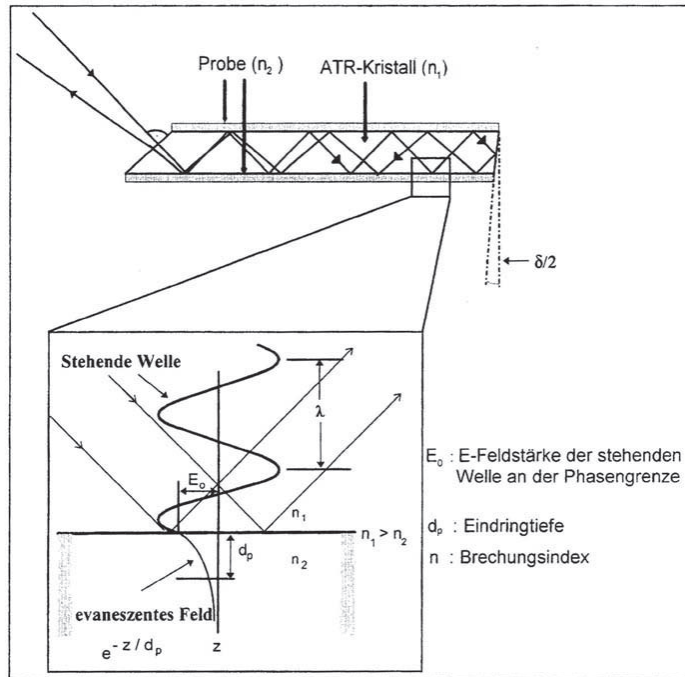


Abbildung 2.9: Schematischer Strahlengang des IR-Strahls durch einen ATR-Kristall.

mit dem Abstand von der Oberfläche des internen Reflexionselements abnimmt, macht die ATR zu einer äußerst effizienten Methode [34]. Hierfür verantwortlich ist das sogenannte evaneszente Feld, die Grundlagen hierfür sind im Folgenden beschrieben.

Das evaneszente Feld

Durch Interferenz des ein- und ausfallenden Lichtstrahls bildet sich im Kristall an dem Ort, an dem der einfallende Strahl totalreflektiert wird, eine stehende Welle aus. Diese stehende Welle besitzt an der Phasengrenze keinen Knoten, da die ATR-Kristalle aus nicht- oder halbleitenden Materialien bestehen – es existiert eine endliche Feldstärke E_0 an der Phasengrenze. Ab der Phasengrenze erstreckt sich daher ein nicht propagierendes, exponentiell abfallendes E-Feld in das außen liegende, optisch dünnere Medium hinein. Dieses Feld wird evaneszentes oder quergedämpftes Feld genannt (Abb. 2.9).

Ausgehend von der Theorie der Totalreflexion, die sich aus den Maxwell'schen Gl. entwickelt hat, fanden Goos und Hänchen 1947 heraus, dass einen geringen Versatz des total-

reflektierten Strahls gibt [38, 39]. Nach ihrer Interpretation dringt die reflektierte Welle in das dünnere Medium ein und läuft dort ein Stück als Oberflächenwelle weiter, bis sie totalreflektiert wird (Abb. 2.10). Aus diesem Grund wird diese Welle auch evaneszente Welle genannt.

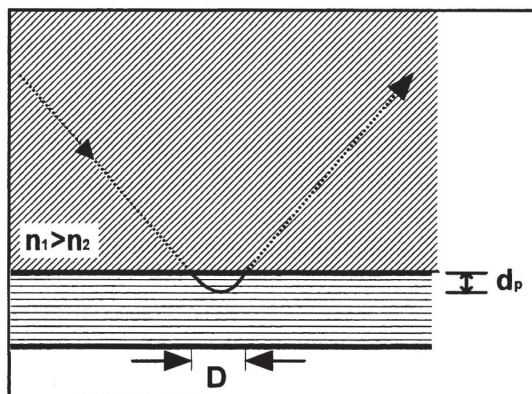


Abbildung 2.10: Strahlversatz des totalreflektierten Strahls.

Befindet sich nun im Bereich der evaneszenten Welle keine Probe (z.B. Vakuum mit $n = 1$), so bleibt die Intensität des ein- und ausfallenden IR-Strahls gleich groß und die Reflektivität wird nicht verringert. Die Intensität des Strahls im Kristall wird jedoch verringert, wenn sich im Bereich der evaneszenten Welle eine Probe befindet, die im Frequenzbereich des verwendeten Lichts Absorptionen besitzt.

Besonders wichtig für die ATR-Spektroskopie ist die Eindringtiefe d_p des evaneszenten Feldes. Basierend auf der Theorie von J. C. Maxwell für die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen folgt, dass das E-Feld der Strahlung bei der Totalreflexion eine stetige Funktion bleiben muss (Stetigkeit der Tangentialkomponenten). Des Weiteren fällt die Amplitude der z-Komponente des E-Feldes im dünneren Medium mit einer Exponentialfunktion ab [40]; das elektrische Feld im optisch dünneren Medium kann also wie folgt beschrieben werden (Gl. 2.11):

$$E = E_0 \cdot e^{-z/d_p} \quad (2.11)$$

2 Theoretischer Hintergrund

wobei E die Feldstärke im optisch dünneren Medium, E_0 die E-Feldstärke an der Grenzfläche zum optisch dünneren Medium und d_p die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes ist.

Bei unpolarisiertem Licht existieren auf dem Kristall E-Felder in allen drei Raumrichtungen. Die Eindringtiefe d_p des evaneszenten Feldes ist als die Strecke definiert, bei der die E-Feldstärke auf den e -ten Teil ihres Ursprungswertes E_0 gefallen ist (Gl. 2.12).

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi \sqrt{\sin^2 \alpha - n_{21}^2}} \quad (2.12)$$

wobei $n_{21} = \frac{n_2}{n_1}$

Aus Gl. 2.12 ist ersichtlich, dass die Eindringtiefe d_p und somit auch die Intensität der Absorptionen von folgenden Parametern abhängig ist: der Wellenlänge λ , dem Quotienten der Brechungsindizes n_{21} und dem Einfallswinkel α .

Die effektive Schichtdicke

Da ATR-Spektren nicht einfach mit Transmissionspektren verglichen werden können, hat man den Begriff der effektiven Schichtdicke d_e eingeführt.

„Die effektive Schichtdicke d_e ist die Schichtdicke, die bei einer Transmissionsmessung notwendig wäre, um bei gleicher Absorptionskonstanten die gleiche Absorption wie bei einer ATR-Messung mit einer Reflexion zu erzielen.“

Für dicke Schichten ($d > d_p$) gilt:

$$d_e = \frac{n_{21}}{\cos \alpha} \cdot \int_0^d E^2 dz \quad (2.13)$$

daraus folgt:

$$d_e = \frac{n_{21}E_0^2 d_p}{2\cos\alpha} \quad (2.14)$$

Für dünne Schichten ($d < d_p$) gilt:

$$d_e = \frac{n_{21}E_0^2 d}{\cos\alpha} \quad (2.15)$$

Aus Gl. 2.14 für dicke Schichten kann man entnehmen, da die Eindringtiefe d_p des evaneszenten Feldes in die Formel eingeht, dass d_e frequenzabhängig ist. Im Gegensatz dazu ist d_e für dünne Schichten nicht frequenzabhängig (Gl. 2.15), da lediglich die Schichtdicke d in die Formel eingeht. Aufgrund dieser Tatsache gleichen die ATR-Spektren dünner Schichten eher den Transmissionsspektren als die ATR-Spektren dicker Schichten. Dieser Effekt wird ausgenutzt, um dünne Filme mit ATR-Technik messen zu können.

2.3 Organische Halbleiter

2.3.1 Bandverbiegung und Grenzflächendipole

In den letzten Jahren wurden einige Modelle zur Grenzflächenbildung von organischen Halbleiter entwickelt, da sich herausgestellt hat, dass die Modelle für anorganische Halbleiter nicht unbedingt auf organische Materialien anzuwenden sind. Zum Beispiel das Modell der Bandverbiegung (siehe Kapitel 2.3.2, Schottky-Mott-Regel) ist für organische Schichten bis zu einer Monolage nicht anwendbar, da eine Ausbildung von Bändern in diesen Schichtdickenbereichen nicht denkbar ist [41]. Ein anderes Modell, das die Grenzflächenbildung von dünnen organischen Schichten besser beschreibt, ist das Modell der Grenzflächendipole [32]. Hier wird ein kurzreichweitiger Dipol diskutiert, welcher zwischen der ersten Monolage des organischen Halbleiters und des Substrats befindet. Im Gegensatz hierzu kommen bei Bandverbiegungen nur langreichweitige Dipole zum Tra-

2 Theoretischer Hintergrund

gen, die ausschließlich auf dickere Schichten wirken [42]. Anders als beim Kontakt zweier ungeladener Metalle reichen wegen der geringen Elektronendichte die Leitungselektronen im Halbleiter direkt an der Oberfläche nicht aus, um den nötigen Ladungstransfer während der Gleichgewichtseinstellung zu gewährleisten. Es entsteht deshalb eine Raumladungszone mit einer entsprechenden Bandverbiegung $-e\Delta\phi_S$. Wenn die beiden Oberflächen nicht in einem direkten Kontakt sind, teilt sich die Differenz der Austrittsarbeiten in eine Volta-Potenzialdifferenz $-e\Delta\phi_{\text{Volta}}$ und eine entsprechende Bandverbiegung $-e\Delta\phi_S$ auf. Bringt man die beiden Oberflächen in direkten Kontakt, so kann nur noch eine Potentialdifferenz in Form einer Bandverbiegung vorliegen. Wenn Oberflächenzustände am Halbleiter vorliegen, muss daneben noch die Änderung der Elektronenaffinität des Halbleiters berücksichtigt werden. Kann man dies vernachlässigen, so entspricht die Differenz der Austrittsarbeit zwischen Metall und Halbleiter direkt der entstehenden Bandverbiegung. Unter diesen Bedingungen kann man nach Schottky bei bekannten Austrittsarbeiten der beiden Materialien die entstehenden Bandverbiegung vorausberechnen. Die Anwesenheit von Oberflächenladungen kann zu großen Abweichungen von den so berechneten Werten führen. Bei sehr großem Oberflächenzustandsdichten der Halbleiter wird nur noch ein Ladungsaustausch zwischen diesen Oberflächenzuständen und der Metalloberfläche stattfinden. Eine eventuelle Bandverbiegung im Halbleiterinnern wird dann unverändert bleiben. Metall und Halbleiterkontakte mit Verarmungsrandschichten spielen für die Praxis eine große Rolle in Dioden. Sie zeigen ein unsymmetrisches Stromspannungsverhalten [43].

Im Gegensatz zu oben beschriebener Bandverbiegung kann die Bildung von Grenzflächendipolen verschiedene Ursachen haben, einige Mechanismen sind in Abb. 2.11 dargestellt [32].

Grundlegend kann man verschiedene Mechanismen unterscheiden, die vor allem für nichtpolare Moleküle gelten (a–f)[32]:

- die Kation- (a) und die Anionbildung (b): hier findet ein Elektronentransfer zwischen dem Metall und der organischen Schicht statt, die positiven und die negativen

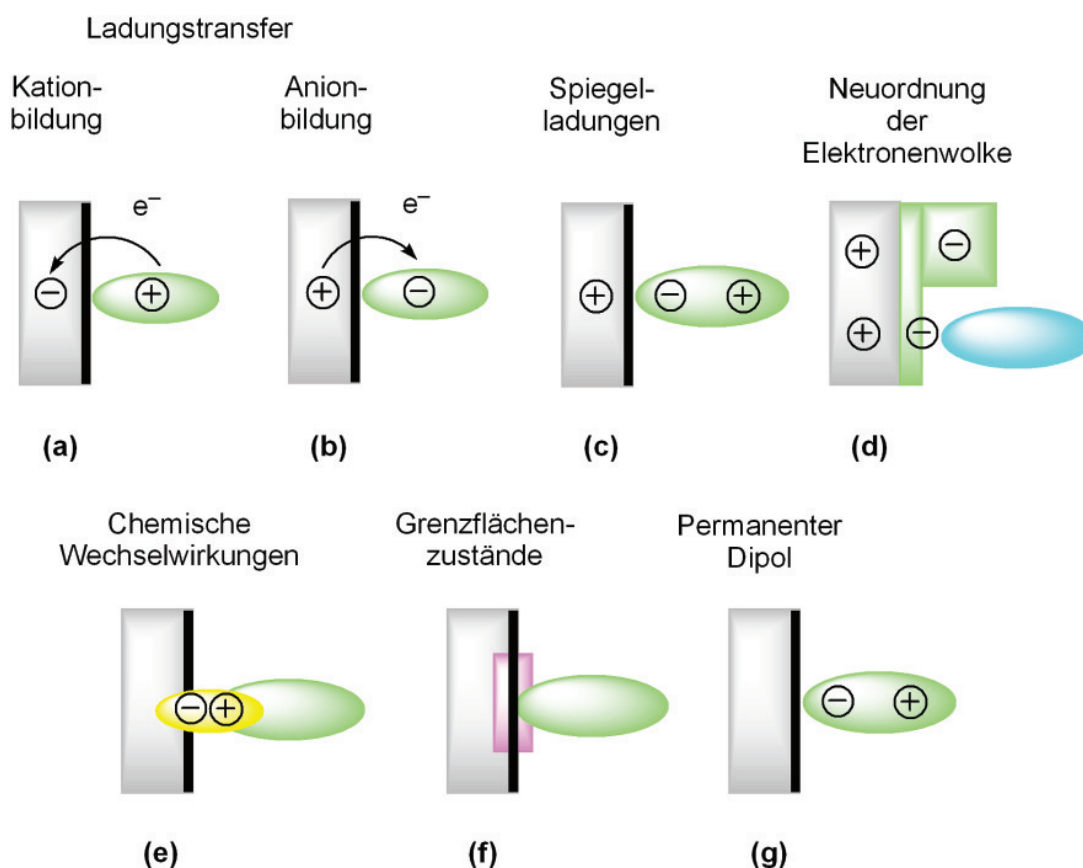


Abbildung 2.11: Mögliche Ursachen für die Bildung von Grenzflächendipolen: a) und b) Ladungstransfer über die Grenzfläche; c) Konzentration von Elektronen im Adsorbat führt zur Bildung einer positiven Ladung auf seiten des Vakuumniveaus; d) Neuordnung der Elektronenwolke auf der Metalloberfläche; e) starke chemische Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem Adsorbat führen zu einer Neuordnung der Elektronenwolke und ebenso zur molekularen und Oberflächengeometrie (beide Richtungen von Dipolen sind möglich); f) die Existenz von Grenzflächenzuständen fungiert als Puffer von Ladungsträgern; g) Orientierung von polaren Molekülen und funktionellen Gruppen [32].

Ladungen sind getrennt über die Grenzfläche verteilt. Bei der Kombination „starker Akzeptor“ – „niedrige Austrittsarbeit beim Metall“ wird eine Kationbildung erwartet (a), bei der Kombination „starker Donor“ – „hohe Austrittsarbeit des Metalls“ eine Anionbildung. Die Mechanismen funktionieren auch bei organisch-organisch Grenzflächen für die Kombination „starker Donor“ – „starker Akzeptor“. Der Me-

2 Theoretischer Hintergrund

chanismus der Kationbildung führt zu einer Erniedrigung des Vakuumniveaus, für den Mechanismus der Anionbildung wird nur für starkte Akzeptoren eine Erhöhung des Vakuumniveaus erwartet.

- Spiegelladungen bzw. die Modifikation des Oberflächendipols auf der Metalloberfläche (c): Die Bildung von Spiegelladungen im Metall ist verantwortlich für die Verstärkung der Polarisation der Elektronenwolke. Dies resultiert in einem Mangel an Elektronen auf der Seite des Vakuums und dies führt zu einer Erniedrigung des Vakuumniveaus.
- Neuordnung der Elektronenwolke auf der Metalloberfläche (d): hier wird von der Elektronenwolke des organischen Moleküls die Elektronenwolke des Metalls angezogen oder abgestoßen. Gleichzeitig wird sich dabei auch die Lage der Atomkerne im Gitter im Oberflächenbereich verschieben (Rekonstruktion), wobei dieser Effekt sogar zu einer neuen Oberflächenstruktur führen kann. Die Veränderung der Elektronenverteilung resultiert in einer positiven oder negativen Aufladung auf Seiten des Vakuums im Vergleich zur nackten Oberfläche. Auch dieser Mechanismus führt zu einer Veränderung des Vakuumniveaus.
- Chemische Wechselwirkungen (e): hier findet ein Ladungstransfer zwischen Adsorbatmolekül und Substrat (Chemisorption) statt. Verschiedene chemische Wechselwirkungen führen zu einer Neuordnung der chemischen Bindungen oder zur Ausbildung von neuen Bindungen. Sollten chemische Wechselwirkungen auftreten, so hängt die Richtung des Dipols vom jeweiligen Fall ab.
- Grenzflächenzustände (f): hier wird angenommen, dass ein Mechanismus an der Grenzfläche existiert, welcher als eine Art Puffer beim Ladungsaustausch zwischen der metallischen und der organischen Schicht wirkt. Solch ein Grenzflächenzustand ist gut bekannt bei anorganischen Halbleitern. Derartige metallinduzierte Zustände in der Bandlücke (MIGS) entwickeln sich durch das Eindringen der Wellenfunktion des Metalls in den Halbleiter [44]. Dieser Mechanismus kann zu einer Erniedrigung

wie auch zu einer Erhöhung des Vakuumniveaus führen.

- **Permanenter Dipol (g):** Dieses Modell gilt für die polaren Moleküle, die ein permanentes Dipolmoment besitzen. Die Orientierung des Dipols kann zu einem großen Grenzflächendipol führen. Wie auch bei den Grenzflächenzuständen (f) kann ein permanenter Dipol zu einer Erniedrigung wie auch zu einer Erhöhung des Vakuumniveaus führen.

Eine Erniedrigung bzw. eine Erhöhung des Vakuumlevels führt zwangsläufig zu einer Erniedrigung bzw. einer Erhöhung der Austrittsarbeit. Bisherige Arbeiten haben demonstriert, dass ein Grenzflächendipol nur die Elektronen im Bereich der ersten Monolage beeinflusst [45], während der Anteil der Bandverbiegung im Monolagenbereich als geringfügig angesehen wird. Untersuchungen an CuPc haben gezeigt, dass bei diesem System der Anteil der Grenzflächendipol bis zu einer Schichtdicke von 2 nm überwiegt, während der Anteil der Bandverbiegung ab einer Schichtdicke von 2 nm zunimmt [46].

2.3.2 Schottky-Mott-Regel

Im Jahre 1938 publizierte W. Schottky seine „Halbleitertheorie der Sperrschicht“ [47] und erklärte damit die Gleichrichtung von Metall-Halbleiter-Kontakten aufgrund von Bandverbiegung auf seiten des Halbleiters an der Grenzfläche. Er ging davon aus, dass die Metall-Halbleiter-Austrittsarbeit so hoch ist, dass sich im thermischen Gleichgewicht die Randzone and mobilen Majoritätsladungsträgern verarmt. Daraus resultierend erfolgt eine Raumladung durch die verbleibenden elektrostatisch aufgeladenen Dotieratome. Abb. 2.12 erklärt Schottkys Konzept der Sperrschicht von Metall-Halbleiter-Kontakten. Durch eine extern angelegte Spannung wird entweder die Bandverbiegung verringert oder vergrößert und, entsprechend dem dem Konzept, die Größe der Verarmungszonen; demzufolge sinkt oder steigt der Widerstand der Randzone.

Die gleichrichtenden Eigenschaften der Schottky-Kontakte (auch Schottkydiode, Schottky-

2 Theoretischer Hintergrund

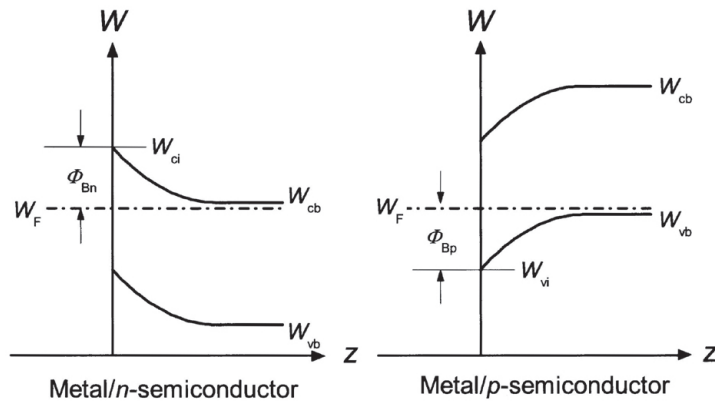


Abbildung 2.12: Schematisches Bänderdiagramm von Metallkontakten auf n- und p-Halbleitern [48].

barriere genannt) werden durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Majoritätsträger erzeugt.

Mott (1938) und Schottky (1940) waren die ersten, die eine einfache Regel zur Berechnung der Schottky-Barrieren aufstellten.

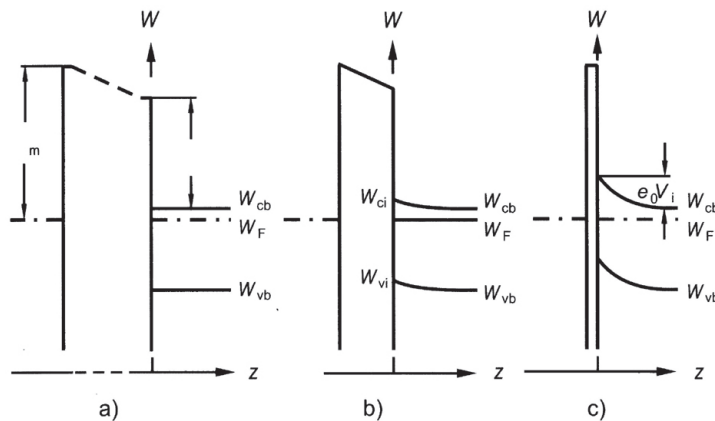


Abbildung 2.13: Entwicklung einer Schottky-Barriere als Funktion eines abnehmenden Metall-zu-Halbleiter Abstandes. Es wird angenommen, dass der Halbleiter und die Grenzfläche frei von Oberflächen- und Grenzflächenzuständen sind [48].

In einem Gedanken-Experiment wurden Schottky-Kontakte durch eine schrittweise Reduzierung des Abstands zwischen Metall und Halbleiter gebildet bis zum Schluss eine sehr

„innige“, saubere Grenzfläche vorhanden ist. Sehr wichtig ist dabei ist Annahme, dass der Halbleiter und der Kontakt keine Oberflächen- bzw. Grenzflächenzustände innerhalb der Bandlücke besitzen. Die Bänder des Halbleiters sind flach bis hin zur Oberfläche um eine Trennung zwischen Metall und Halbleiter zu erhalten (Abb. 2.13, a).

Die Austrittsarbeit des Metalls und des Halbleiters sind generell unterschiedlich, sodass im thermischen Gleichgewicht ein elektrisches Feld in der Vakuum Lücke zwischen beiden Festkörpern existiert. Metall und Halbleiter tragen jeweils Oberflächenladungen mit gleicher Dichte allerdings mit entgegengesetzten Vorzeichen („+“ und „-“). Das elektrische Feld erreicht sowohl das Metall als auch den Halbleiter (Abb. 2.13, b). Die charakteristischen Reichweiten der elektrischen Felder sind jedoch ziemlich unterschiedlich.

Bezogen auf das Beispiel aus Abb. 2.13 wird angenommen, dass das Metall eine größere Austrittsarbeit besitzt als der Halbleiter (nicht-degenerativ dotierter n-Halbleiter). Demzufolge besitzen die Raumladungsträger des Halbleiters ein positives Vorzeichen und daraus folgt, dass die Oberfläche an mobilen Elektronen verarmt ist. Das bedeutet, dass die Bänder sich nach oben verbiegen. Mit abnehmendem Abstand zwischen Metall und Halbleiter wird die elektrische Feldstärke in der Vakuum Lücke („vacuum gap“) reduziert, während die Bandverbiegung an der Halbleiteroberfläche verstärkt wird. An der Grenze des sehr innigen Kontakts, richten sich die Vakuumniveaus des Metalls und des Halbleiters aus. Daher gleicht die Höhe der Barriere der Elektronen

$$\Phi_{\text{Bn}}^{\text{SM}} = W_{\text{ci}} - W_{\text{F}} = \phi_{\text{m}} - \chi_{\text{s}} \quad (2.16)$$

der Differenz zwischen Austrittsarbeit ϕ_{m} des Metalls und der Elektronenaffinität $\chi_{\text{s}} = W_{\text{vac}} - W_{\text{cs}}$ des Halbleiters (Schottky-Mott-Regel, Gl. 2.16). Wenn der Halbleiter p-dotiert ist, gleicht die Höhe der Barriere

$$\Phi_{\text{Bp}}^{\text{SM}} = W_{\text{F}} - W_{\text{vi}} = I - \phi_{\text{m}} \quad (2.17)$$

2 Theoretischer Hintergrund

der Differenz zwischen der Ionisierungsenergie $I = W_{\text{vac}} - W_{\text{vs}}$ des Halbleiters und der Austrittsarbeit des Metalls (Gl. 2.17).

Die Schottky-Mott-Regel wurde 1947 durch Bardeen verfeinert, er berücksichtigte den Einfluss von Grenzflächen an solchen Systemen [49, 48].

3 Material, Methoden und Auswertung

3.1 Untersuchte Materialien

3.1.1 DNA/RNA-Basen

Die Desoxyribonukleinsäuren (DNS bzw. DNA) sind langkettige Polynukleotide, die in allen Lebewesen und in vielen Viren vorkommen und die die genetische Information (das Genom) tragen. Die Desoxyribonukleinsäuren gehören wie die ebenfalls in Zellen vorkommenden Ribonukleinsäuren (RNS bzw. RNA) zu den Nukleinsäuren. Bausteine der DNA sind 2'-Desoxy- β -ribonukleoside, bei denen die Nukleobase β -N-glycosidisch an die 2-Desoxyribofuranose gebunden ist. Als Nukleobasen kommen bei DNA die Purinderivate Adenin und Guanin sowie die Pyrimidine Cytosin und Thymin vor. Aufgrund der Biosynthese und der Funktion der DNA kommt in der Natur meist die Doppelstrang-DNA vor (Doppelhelix, Watson-Crick-Modell). Diese bildet sich jeweils aus zwei Einzelsträngen, deren Sequenzen speziell aufeinander abgestimmt sind, durch Zusammenlagerung derart, dass sich immer Guanin- und Cytosin-Reste, bzw. Adenin- und Thymin-Reste gegenüber stehen und Wasserstoffbrückenbindungen zueinander eingehen. In der RNA paart sich Uracil anstelle von Thymin mit der komplementären Nukleobase. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit untersuchten

3 Material, Methoden und Auswertung

DNA- bzw. RNA-Basen werden in den folgenden Abschnitten näher beschrieben [50].

3.1.1.1 Cytosin

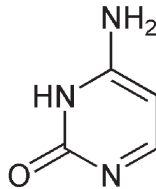


Abbildung 3.1: DNA-Base Cytosin.

Cytosin (auch 4-Amino-1*H*-pyrimidin-2-on) [51] mit der Summenformel $C_4H_5N_3O$ liegt bei Raumtemperatur als Monohydrat und als weißes kristallines Pulver vor; es besitzt einen Schmelzpunkt von 300 °C (Zersetzung).

Cytosin gehört zu der Gruppe der Pyrimidine und ist in der Natur weit verbreitet, insbesondere als Bestandteil von Nukleinsäuren (DNA/RNA). In der DNA- bzw. RNA-Doppelhelix paart sich Cytosin mit Guanin über drei Wasserstoffbrückenbindungen (komplementäres Basenpaar). Mit Natriumhydrogensulfit kann Cytosin leicht zu Uracil desaminiert werden [52]. Da diese Desaminierung auch spontan eintreten kann, ist dies auch eine Quelle für Mutationen. Daher stellt sich die Frage, weshalb sich Cytosin als DNA-Base evolutionär durchgesetzt hat [53].

Cytosin kann in mehreren tautomeren Formen vorliegen (Imin-Enamin-Tautomerie), diese sind in Abb. 3.3 dargestellt. Die Tautomerie (griech.: *to auton meros* = der gleiche Anteil) ist die Bezeichnung für eine spezielle Erscheinungsform der Isomerie, bei der eine Substanz in zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Molekülformen vorliegen kann, die sich reversibel ineinander umlagern können. Dieser Vorgang, der als chemische Reaktion zu betrachten ist, wird durch den für Gleichgewichte üblichen Doppelpfeil symbolisiert. Die beiden Isomeren (Tautomere) unterscheiden sich lediglich in der Position einer beweglichen Gruppe und in der Lage einer Doppelbindung (Abb. 3.2) [54].



Abbildung 3.2: Allgemeine Darstellung der Tautomerie [54].

Die Gruppen X, Y und Z sind dabei üblicherweise Kohlenstoff-, Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- sowie Schwefelatome; G ist eine einwertige elektrophile oder nukleophile Abgangsgruppe. Im allgemeinen verlaufen die tautomeren Umwandlungen kationotrop, also unter Wanderung einer positiv geladenen Gruppe (im Falle eines Protons als wandernde Gruppe G spricht man auch von Prototropie). Die Einstellung des chemischen Gleichgewichts zwischen den beiden Formen erfolgt im allgemeinen schnell; wird die eine Form aus dem Gemisch durch eine chemische Reaktion entfernt, so wird sie aus der zweiten Form sofort nachgebildet, bis bei der Reaktion das gesamte Ausgangsmaterial verbraucht ist. Nur in besonders gelagerten Fällen lassen sich die Tautomeren getrennt isolieren. Die wichtigsten Beispiele für prototrope Tautomerie sind die Keto-Enol-, die Imin-Enamin-, die Lactam-Lactim- und die Harnstoff-Isoharnstoff-Tautomerie [54].

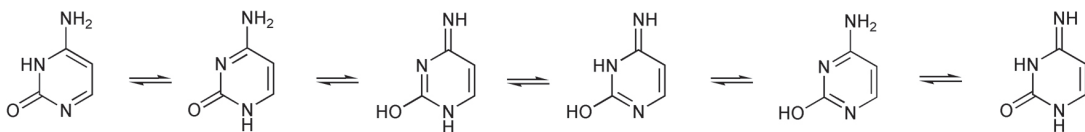


Abbildung 3.3: Mögliche Tautomere von Cytosin ohne Rotationsisomere.

3.1.1.2 Thymin

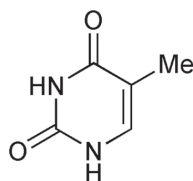


Abbildung 3.4: DNA-Base Thymin.

Thymin (auch 4-Methyl-2,4*H*,3*H*-pyrimidindion bzw. 5-Methyluracil) mit der Summenformel $C_5H_6N_2O_2$ liegt bei Raumtemperatur in Form von farblosen Kristallen vor; der Schmelzpunkt beträgt 335-337 °C. Die DNA-Base ist wenig löslich in kaltem Wasser

3 Material, Methoden und Auswertung

und Ether und etwas löslich in Alkohol. In alkalischem Milieu ist Thymin unter Salzbildung löslich infolge der Ausbildung der Enol-Form 5-Methyl-2,4-pyrimidindiol. Thymin gehört zu der Gruppe der Pyrimidinbasen, diese sind am Aufbau der Nukleinsäuren beteiligt. Photochemisch dimerisiert Thymin zu einer tricyclischen Verbindung. Diese Reaktion kann auch in der DNA ablaufen und für Fehler bei der Übertragung des genetischen Codes verantwortlich sein. Diese Dimerisierung kann manchmal durch Photoreaktivierung rückgängig gemacht werden [55].

Thymin kann - ebenso wie Cytosin - in verschiedenen tautomeren Formen vorliegen. Diese sind in Kapitel 4.1, Abb. 4.5 ausführlich dargestellt.

3.1.1.3 Uracil

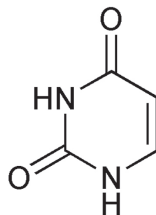


Abbildung 3.5: RNA-Base Uracil.

Uracil (auch *1H*-Pyrimidin-1,4-dion bzw. tautomere Form: 2,4-Pyrimidindiol) mit der Summenformel $C_4H_4N_2O_2$ liegt bei Raumtemperatur als farblose Nadeln vor; der Schmelzpunkt beträgt $338\text{ }^\circ\text{C}$. Uracil ist schwer löslich in kaltem und leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Ether, Chloroform und Benzol. Weiterhin ist Uracil löslich in wässriger Ammoniak und Alkali Lösung (Enolat-Bildung) [56]. Das Uracil befindet sich im allgemeinen als Bestandteil von Ribonukleinsäuren, dort kann es mit Adenin gepaart vorliegen bzw. durch deren Hydrolyse erhalten werden. Uracil ist in der Lage zu tautomerisieren, daher kann es sowohl aus der thermodynamisch bevorzugten Dion-Form als auch aus der 3-Enol-Form heraus reagieren. Die Einwirkung von Licht kann zur Bildung von Dimeren führen, eine Reaktion, die beim nahe verwandten Thymin für Photochemische Läsionen an genetischem Material verantwortlich gemacht wird.

3.1.2 Silsesquioxane

3.1.2.1 Allgemeines

Die Silsesquioxane zählen zu der Verbindungsklasse der Silikone, die die Klasse der Polysiloxane mit organischen Resten bezeichnen [57]. Die allgemeine Summenformel für die Silsesquioxane lautet $R(\text{SiO}_{3/2})_n$, wobei der Rest für einen organischen Rest, ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom stehen kann. Die Strukturen der Silsesquioxane variieren von zufälligen Strukturen, Leiterstrukturen bis Käfig- bzw. Käfigteilstrukturen. Bei den Käfigstrukturen können Käfiggrößen bis $n = 18$ vorkommen.

In der Trivialnomenklatur [58] werden die Silsesquioxane nach der Anzahl n der Siloxaneinheiten benannt, die das Gerüst aufbauen [59]. Das hier verwendete „Hydrogen Silsesquioxane“ (HSQ, Abb. 3.6) besitzt $n = 8$ Siloxaneinheiten und ist deshalb ein „Octasilsesquioxan“. Da der organische Rest ($R = \text{H}$), der an die Siliziumatome gebunden ist, in diesem Molekül ausschließlich aus Wasserstoffatomen besteht, spezifiziert man das Octasilsesquioxane als „Octahydridosilsesquioxan“, kurz „Hydrogen Silsesquioxane“ (engl.) bzw. „HSQ“.

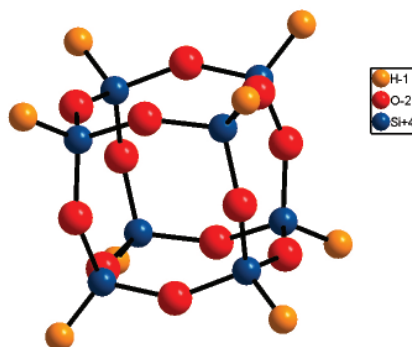


Abbildung 3.6: Käfigstruktur eines HSQ Moleküls.

3 *Material, Methoden und Auswertung*

3.1.2.2 **Darstellung**

Die Darstellung der homofunktionalisierten Octasilsesquioxane kann über verschiedene Wege erfolgen, hier sei nur eine der wichtigsten erwähnt: die Darstellung der Octasilsesquioxane durch Hydrolyse. In den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts fand man die ersten Silsesquioxane bei der Synthese von Siliconen bzw. von trimethylsilylierten Siloxanen [60]. Eine gezielte Synthese der Silsesquioxane erfolgte ungefähr zehn Jahre später durch die Hydrolyse von Trichlorsilanen in Diethylether. Die aus der Reaktion hervorgegangenen Polymere wurden mit Natronlauge behandelt, und durch diese Depolymerisation bildeten sich die Octasilsesquioxane [61].

3.1.2.3 **Verwendung**

Die Silsesquioxane finden mittlerweile eine sehr vielschichtige Verwendung [57]. Im Folgenden sind nur einige Beispiele genannt, um das breite Spektrum grob zu umfassen. Oligomere Silsesquioxane dienen z.B. als Modellverbindungen für Kieselgele, als Träger für Haupt- und Übergangsmetallkatalysatoren und finden Verwendung in der Optoelektronik aufgrund von Lumineszenzeigenschaften. Ebenso finden die Silsesquioxane Anwendung in der Biochemie (Silsesquioxane mit Peptid- und Kohlenhydratresten), und zeigen mit mesogenen Seitengruppen flüssigkristalline Eigenschaften. Ein weiterer wichtiger Anwendungszweig ist die Elektrotechnik bzw. die Halbleitertechnik. Die Silsesquioxane (Hydridosilsesquioxane) weisen eine geringe Dielektrizitätskonstante auf und sind daher in dünnen Schichten interessant. Silsesquioxane finden auch in der Entwicklung von polymeren Werkstoffen mit Nanometer-Architekturen (Nanofüllstoffe) Anwendung [59].

3.1.2.4 HSQ als Photolithographielack

Eine Verwendung von Silsesquioxanen findet sich im Photolithographielack FOx12 der Firma Dow Corning. Dieser hochauflösende Negativlack, ein Nichtleiter mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante, ist einer der am häufigsten eingesetzten Lacke in der Elektronenstrahlolithographie. Eine große Anwendung findet HSQ in nanostrukturierten Ätzmasken für Nanobauteile sowohl als Maske für Nanoimprint-Lithographie und direkt für die Nanoimprint-Lithographie. Bei Einsatz des HSQ-Lackes sind zahlreiche Prozessschritte notwendig, ein wichtiger Faktor ist hierbei die Temperatur, welche deutlich das Verhalten des Lackes beeinflusst [62]. Folgende Prozessschritte sind bei der Lithographie notwendig: Spin-coating, Trocknung des Lackes (um das Lösungsmittel zu entfernen, hier: MIBK), Belichtung des Lackes mittels Elektronenstrahl, Entwicklung des Lackes in TMAH. Beim Ausbacken der Lackstrukturen über 300 °C führt zu einer weiteren Vernetzung und Verfestigung des Materials. Die Vernetzung kann mittels IR-Spektroskopie detektiert werden [63].

3.1.3 GOPTS

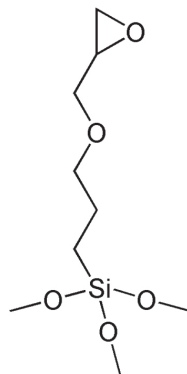


Abbildung 3.7: Darstellung eines GOPTS-Moleküls.

Das 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan gehört zur Substanzklasse der Epoxide. Als Epoxide wird eine Gruppe von reaktiven organischen Verbindungen bezeichnet, die einen

3 Material, Methoden und Auswertung

dreigliedrigen, sauerstoffhaltigen Heterocyclen enthalten [64]. Aufgrund der hohen Ringspannung, die Dreiringen zu eigen ist, sind Epoxide sehr reaktiv und folgedessen sehr instabil. Sie können z.B. mit Wasser sehr leicht unter Ringöffnung zu einem Diol reagieren. Die Synthese von Epoxiden kann mit Peroxycarbonsäuren oder Hydroperoxiden mit Alkenen in Gegenwart von Metallkatalysatoren erfolgen. Die Übertragung des Sauerstoffs erfolgt stereospezifisch *syn*, sodass die Konfiguration des ursprünglichen Alkens im Produkt erhalten bleibt. Dabei spielt das elektrophile Sauerstoffatom der Peroxyverbindung die wesentliche Rolle. Eine asymmetrische Variante der Reaktion ist die Sharpless-Epoxidierung, die mit *tert*-Butylhydroperoxid und Titan-tetra(isopropylat) in Gegenwart optisch aktiver Weinester verläuft [65].

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete GOPTS ist ein Silan, bestehend aus drei Methoxy-Einheiten an einem Ende des Moleküls und einer Epoxid-Gruppe. Die Methoxy-Gruppen sind gut geeignet zu einer Anbindung an einer entsprechend aktivierten (Glas-) Oberfläche [66, 67], die Epoxid-Gruppe soll zur Anbindung eines Moleküls dienen. Aufgrund dieser Eigenschaften ist das GOPTS-Molekül als Linker zwischen zwei Schichten – z. B. Substrat und Biomolekülschicht – sehr gut geeignet. In Abb. 3.8 ist der Mechanismus einer Epoxidöffnung schematisch dargestellt.

3.2 Geräte

3.2.1 FTIR-Spektrometer

Die Infrarotspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer des Typs IFS66v der Firma Bruker mit einem mittelbandigen, mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor (MCT = Mercury Cadmium Tellurium) im Wellenzahlbereich von 4000–600 cm^{-1} aufgenommen. Der gesamte Innenraum des Spektrometers, d.h. der Interferometrie- und der Probenraum, ist evakuierbar und wird mit einer Rotationspumpe der Firma Leybold-

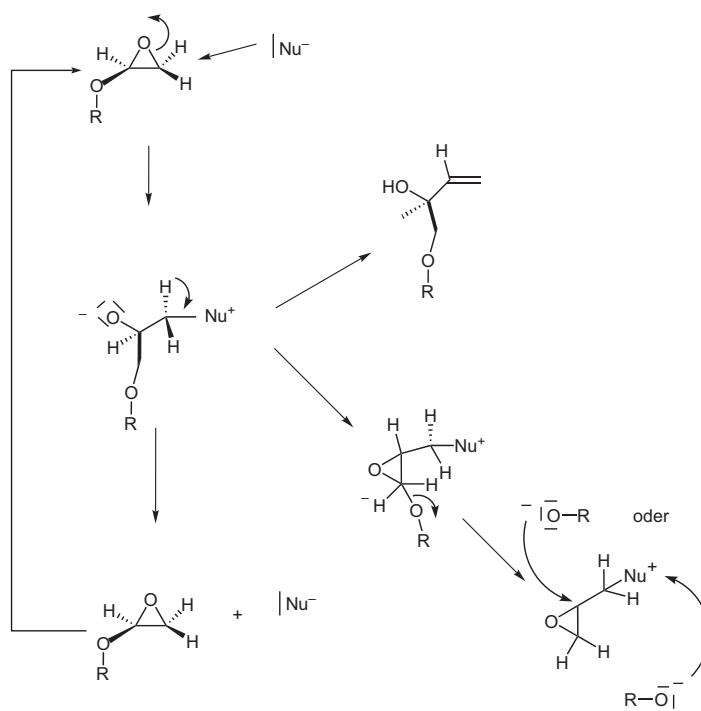


Abbildung 3.8: Mechanismus einer Epoxidöffnung.

Heraeus (TRIVAC, Model D30A) evakuiert, um störende Überlagerungen durch H₂O- und CO₂-Rotationsschwingungsbanden auszuschließen. Der Spektrometerinnendruck beträgt ungefähr $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, welcher vom voreingestellten Luftdruck des luftkissengelagerten beweglichen Spiegels des Michelson Interferometers begrenzt ist. Alle IR-Spektren wurden mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen.

3.2.2 Photoemissionsspektrometer

Alle XPS- und UPS-Experimente wurden an einem Spektrometer der Firma Specs durchgeführt, das mit einer XR50M Röntgenröhre mit einer Aluminiumanode (Anregungsenergie $K\alpha = 1486,74 \text{ eV}$) ausgestattet ist. In der Röntgenröhre befindet sich zusätzlich noch eine Silberanode, die jedoch bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit keine Verwendung fand. Das Spektrometer besitzt einen Specs Focus 500 Ellipsoidal Crystal Monochromator, durch welchen höhere Auflösungen im Vergleich zu Standard-Röntgenröhren

3 Material, Methoden und Auswertung

erreicht werden. Ein Nachteil des Monochromators ist, dass sich Proben, die nicht leitfähig sind oder nicht ausreichend kontaktiert sind, stark aufladen können. Die Röntgenröhre wurde im allgemeinen bei 12 kV und einer Leistung von 300 W betrieben. Die Auflösung der Apparatur kann über die Aufnahme der Fermikante im XPS bzw. UPS bestimmt werden. Man erhält für die Messungen mit XPS eine Auflösung von 0,4 eV und für Messungen mit UPS eine Auflösung von ca. 50 meV. Das Spektrometer wurde regelmäßig kalibriert, und die Energielagen von $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932,63 eV), $\text{Ag}3d_{5/2}$ (368,21 eV) und $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,00 eV) bzw. die Lage der Fermikante (0 eV) wurden überprüft.

Der Basisdruck in der Analysenkammer lag bei den XPS-Messungen im Bereich von 10^{-10} mbar.

Für die UPS-Messungen wurde eine He-Gasentladungslampe [$\text{He(I)}\alpha = 21,2182$ eV] verwendet, die bei einem He-Druck von ca. $3 \cdot 10^{-1}$ mbar in der ersten Druckstufe (mit gerätebedingten Schwankungen) betrieben wurde. In der Analysenkammer resultierte daraus ein Druck von $3,0 \cdot 10^{-8}$ mbar, der während der Messungen stabil blieb.

Da durch die Heliumstrahlung noch zusätzlich Satelliten mit bestimmten Intensitäten im Spektrum erscheinen, wurde bei der Auswertung eine Satellitenkorrektur durchgeführt (siehe Kapitel 3.5.2.1).

Zur Detektion der Photoelektronen steht ein Halbkugelanalysator Specs Phoibos 100 mit fünf Channeltrons zur Verfügung. Das Spektrometer wird über die SpecsLab1 bzw. mit der Folgeversion SpecsLab2 angesteuert.

Die Proben wurden in einer separaten Kammer präpariert, in die der Probenhalter für den Aufdampfprozess eingeschleust wurde. Für die Verdampfung der organischen Materialien wurde eine Knudsenzelle verwendet, der Aufdampfprozess wurde mit einer Quarzwaage (Inficon) überwacht.

3.2.3 Weitere Geräte

- UV/Vis Spektrometer: Lamda 9, Perkin-Elmer
- Sloan DEKTAK 3030ST Profilometer
- Minsearch Ellipsometer ELX-02-C (enhanced, DRE, Ratzeburg)

3.3 Methoden zur Probenvorbereitung

Als Substrate wurden in vorliegender Arbeit Goldfolie, Siliziumwafer (111) bzw. Si-Einkristall (ATR-Kristall) mit nativer Oxidschicht, Indium-Zinn-Oxid und Zinkselenid-Einkristall (ATR-Kristall) verwendet. Die Substrat- bzw. Probenpräparation wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.3.1 ATR-Kristalle

Für die ATR-Messungen wurden ATR-Kristalle aus hochreinem Silizium und Zinkselenid (Firma Korth, Altenholz) verwendet. Die verwendeten Materialien sind in einem großen Frequenzbereich IR-transparent (Silizium $8333\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, ZnSe $20000\text{--}455\text{ cm}^{-1}$) und besitzen Halbleitereigenschaften. Für die ATR-Messungen wurden Kristalle beider Materialien verwendet. In Abb. 3.9 ist ein ATR-Kristall aus ZnSe dargestellt.

Ein sehr großer Nachteil der Si- wie auch ZnSe-Kristalle ist allerdings die Sprödigkeit der Materialien, was die Reinigung und die generelle Handhabung erschwert. Abb. 3.10 zeigt die Einkanalspektren (Transmissionskurven) von Si- und ZnSe-ATR-Kristallen. Unter einem Einkanalspektrum versteht man hier die Fouriertransformierte eines Interferogramms ohne darauffolgende Referenzierung durch ein Hintergrundspektrum (z.B. sauberer Kristall, Substrat, Luft, etc.).

Im direkten Vergleich der beiden Einkanalspektren kann man den größeren Transparenzbereich von ZnSe sehr gut erkennen. Man kann ebenso deutlich erkennen, dass der nutz-

3 Material, Methoden und Auswertung

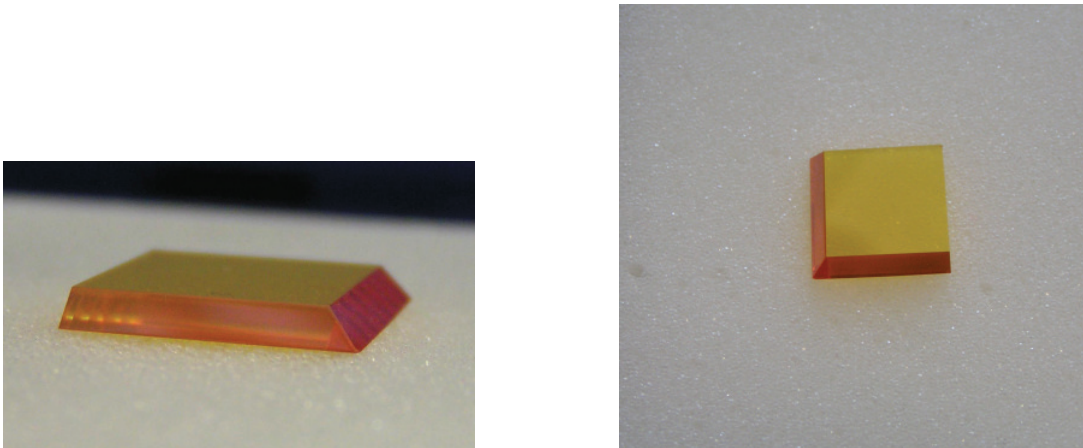


Abbildung 3.9: Fotografien der verwendeten ATR-Kristalle aus ZnSe.

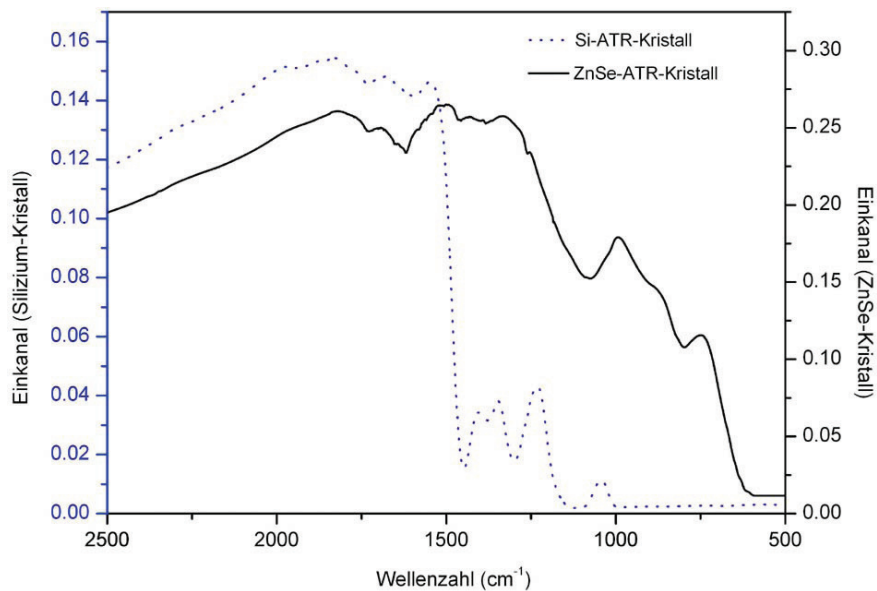


Abbildung 3.10: Vergleich der Einkanalspektren von Silizium und Zinkselenid im Bereich von 2500–500 cm^{-1} .

bare spektrale Bereich des Siliziums auf minimal 1000 cm^{-1} begrenzt ist, es können daher keine Schwingungen mehr unterhalb 1000 cm^{-1} detektiert werden. Die Begrenzung des Transparenzbereichs resultiert daraus, dass Silizium im Bereich von $1400\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$ sehr starke Mehrphononenabsorptionen besitzt [37].

Beschaffenheit der Kristalle. Alle sechs Oberflächen eines Kristalls sind optisch poliert. Die Maße der verwendeten Kristalle sind in Tab. 3.1 aufgeführt:

Tabelle 3.1: Maße der ATR-Kristalle

Si-ATR-Kristall	Basis 16 x 16 mm ² , Winkel 45°/1,4°, Dicke 2 mm
ZnSe-ATR-Kristall	Basis 17 x 17 mm ² , Winkel 45°/1,86°, Dicke 2 mm

In Abb. 3.11 finden sich die schematische Darstellungen der verwendeten Si- und ZnSe-Kristalle mit eingezeichneten Maßen.

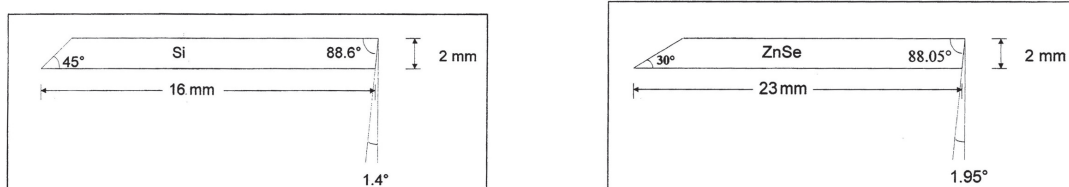


Abbildung 3.11: Schematische Darstellungen der verwendeten Si- und ZnSe-Kristalle für die FTIR-ATR-Spektroskopie mit eingezeichneten Maßen.

Reinigung der Kristalle. Da die Kristalle sehr empfindlich sind, v. a. der Zinkselenid-Einkristall, ist es sehr wichtig, die Substrate mit geeigneten Lösemitteln zu reinigen. Für die zwei Substrate sind prinzipiell alle nicht ätzenden Lösungsmittel (v. a. Alkohole, Aceton und Wasser) geeignet. Auf keinen Fall dürfen bei ZnSe Säuren und starke Basen verwendet werden, bei Silizium sollten Flußsäure und Salpetersäure vermieden werden.

Präparation der Cytosin-Schichten. Für die FTIR-Messungen der DNA Base Cytosin wurde der Si-Kristall mit Wasser, Ethanol und Methanol gereinigt. Vor dem Aufdampfen des Cytosins wurde der Kristall noch ca. 3 Stunden auf 250 °C erhitzt. Anschließend wurden die Cytosin-Schichten bei 120 °C ($p = \text{ca. } 10^{-8} \text{ mbar}$) und einer Aufdampftrate von 0,1 nm/min in einer UHV-Kammer aufgedampft.

3.3.2 Indium-Zinn-Oxid

Für die XPS- und UPS Messungen wurde unter anderem Indium-Zinn-Oxid (ITO) auf Glas mit einer Schichtdicke von 45 nm (Fa. Merck, Darmstadt) verwendet.

Präparation der Indium-Zinn-Oxid-Plättchen. Die ITO-Plättchen wurden vor dem Einschleusen in das Spektrometer kurz mit Piranha-Lösung ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$, 3:1) im Ultraschallbad gereinigt. Hier ist zu beachten, dass diese Reinigungsprozedur nur kurz stattfindet (max. 30 s), da sonst die ITO-Schicht auf den Glasplättchen abgelöst wird. Das Vorhandensein der ITO-Schicht kann durch eine Widerstandsmessung mit einem Multimeter sehr schnell vor der Weiterverarbeitung überprüft werden. Nach der Reinigung der ITO-Scheiben wurde eine 0.2 Vol% Lösung GOPTS in Toluol aufgetropft und 60 min gewartet. Anschließend wurde die ITO-Probe mit Toluol gespült und mit sauberem Stickstoff trocken geblasen. Die so vorbereitete Probe wurde in das Spektrometer eingeschleust und ohne zusätzliches Sputtern mit Cytosin bedampft. Als Referenzproben wurden jeweils ITO-Scheiben, die dieselbe Reinigungsprozedur durchlaufen haben, ohne GOPTS verwendet.

3.3.3 Goldfolie

Für die XPS- bzw. UPS-Messungen wurden jeweils Goldfolien der Firmen GoodFellow (Dicke: 0,025 mm, Reinheit: 99,99+%, Güte: lichtdicht möglich, Härtegrad: wie gewalzt) und Advent Research Materials Ltd. (Dicke: 0,025 mm, Reinheit: 99,99%, Temper as rolled Quality) verwendet.

Präparation der Goldfolie. Die Goldfolie wurde ohne zusätzliche Reinigung durch Lösungsmittel auf einen Probenhalter platziert und in das Spektrometer eingeschleust. In der der Analysenkammer vorgeschalteten Präparationskammer wurde die Probe mittels

3.3 Methoden zur Probenvorbereitung

Sputtern mit Argon-Ionen von adsorbiertem Kohlenstoff gereinigt. Das Sputtern wurden mit einem Basisdruck von $5,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und einer angelegten Spannung von 500 V, 900 V oder 2000 V zwischen 10 und 30 min (in Abhängigkeit von der Menge des absorbierten Kohlenstoffs auf der Folie) durchgeführt. Nach jedem Sputter-Zyklus wurde die Reinheit der Oberfläche durch die Aufnahme eines XPS- bzw. UPS-Spektrums überprüft. Ebenso wurde die Austrittsarbeit des Goldsubstrats berechnet, die laut Literatur bei 5,1 eV mit einer Abweichung von $\pm 0,3$ eV liegen sollte [68]. In Abhängigkeit von der Reinheit der Oberfläche bzw. der Austrittsarbeit wurden die Sputterzyklen wiederholt. Im Gegensatz zu der allgemein üblichen Präparationsmethode bei Einkristallsubstraten wurden die Folien nach den einzelnen Sputterzyklen nicht geheizt.

Präparation der organischen Schichten im Ultrahochvakuum. Nach der Reinigungsprozedur wurde vor Beginn des Aufdampfprozesses von jedem Substrat ein Übersichtsspektrum XPS und UPS (mit und ohne Bias-Spannung) aufgenommen und die Austrittsarbeit der Goldfolie berechnet. Danach wurde das Substrat in die zweite Präparationskammer, die ausschließlich zum Aufdampfen organischer Schichten verwendet wird (Basisdruck ca. 10^{-9} mbar), umgeschleust. Die organischen Substanzen wurden ohne zusätzliches Reinigungsverfahren in die Verdampferzelle gefüllt und verdampft. Die Konstanz der Aufdampfrate wurde mit einem Schwingquartz der Firma Inficon überprüft.

3.3.4 Silizium-Wafer

Für die FTIR-Spektroskopie in Transmission wurden Silizium-Wafer [p-dotiert, (111), Wacker (Burghausen)] mit nativer Oxidschicht verwendet.

Reinigung der Si-Wafer und Präparation der Schichten im Ultrahochvakuum. Die Reinigung der Silizium-Wafer erfolgte durch Spülen mit Aceton, Isopropanol und bidestilliertem Wasser und anschließendem Trockenblasen mit sauberen Stickstoff vor

3 Material, Methoden und Auswertung

dem Einbau in die UHV-Apparatur. Vor dem Aufdampfprozess wurden die Wafer noch einige Stunden auf 250 °C erhitzt. Anschließend (nach dem Abkühlen des Wafers auf Raumtemperatur) wurde die entsprechende organische Schicht aufgedampft (Cyt, Ura, Thy). Auch hier wurde jeweils ein Referenz-Wafer mit gleicher Reinigungsprozedur aber ohne organische Schicht vermessen.

Reinigung der Si-Wafer und Präparation der Schichten mittels Spin-Coating.

In der vorliegenden Arbeit wurde der HSQ-Lack XR1541 der Firma Dow Corning (Dow Corning Corporation, Midland) verwendet, früher als FOx12 (Flowable Oxide) bezeichnet. Der Lack sollte zur längeren Haltbarkeit immer gekühlt aufbewahrt werden (ca. 5 °C). Dies dient dazu, die frühzeitige Vernetzung des Lacks zu verhindern. Ebenso ist es ungünstig, den Lack in Glasflaschen aufzubewahren, da das Glas dem Lack als Kristallisationskeim dienen kann. Geeignete Aufbewahrungsbehälter sind Flaschen aus High Density Polyethylen (HDPE). Weiterhin ist zu beachten, dass die Flasche vor dem Öffnen auf Raumtemperatur erwärmt werden sollte, da sich, wenn die Flasche noch kälter als die Umgebungstemperatur ist, Feuchtigkeit im Innern der Flasche niederschlagen kann und dies auch zu einer frühzeitigen Vernetzung führen kann [69].

Vor dem Aufbringen des HSQ Lacks wurden die Substrate mit Aceton, Isopropylalkohol und bidestilliertem Wasser gereinigt und anschließend mit sauberem Stickstoff trocken-geblasen. Diese Reinigungsprozedur dient der Entfettung des Substrates und der besseren Haftung des Lithographielackes auf dem Substrat.

Die Präparation der HSQ Schichten erfolgte mit einer Lackschleuder (Fa. Süss Micro-Tec) durch Auftropfen des unverdünnten Lackes (ca. 200 μ l) auf das gereinigte Substrat und anschließendem Schleudern bei definierten Parametern. Geschleudert wurde in zwei Stufen, anfänglich mit folgenden Schleuderparametern:

1. 3000 U/min, 10 s; Beschleunigung: in 9 s auf 3000 U/min
2. 5000 U/min, 30 s; Beschleunigung: in 3 s auf 5000 U/min

Diese Parameter wurden im Laufe der Zeit optimiert zu (in Zusammenarbeit mit Dipl.-Phys. Michael Häffner):

1. 2000 U/min, 5 s; Beschleunigung: in 5 s auf 2000 U/min
2. 4000 U/min, 20s; Beschleunigung: in 9 s auf 4000 U/min

Der erste Stufe des Aufschleuderns bestimmt die Lackdicke, die zweite Stufe bestimmt die Homogenität des Lackes. In Abb. 3.12 ist eine Schleuderkurve des HSQ Lacks dargestellt, die die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Schleudergeschwindigkeit zeigt [69]. Hieraus ist ersichtlich, dass durch die Variation der Schleuderparameter eine Lackdicke zwischen 30 nm und 240 nm erreicht werden kann.

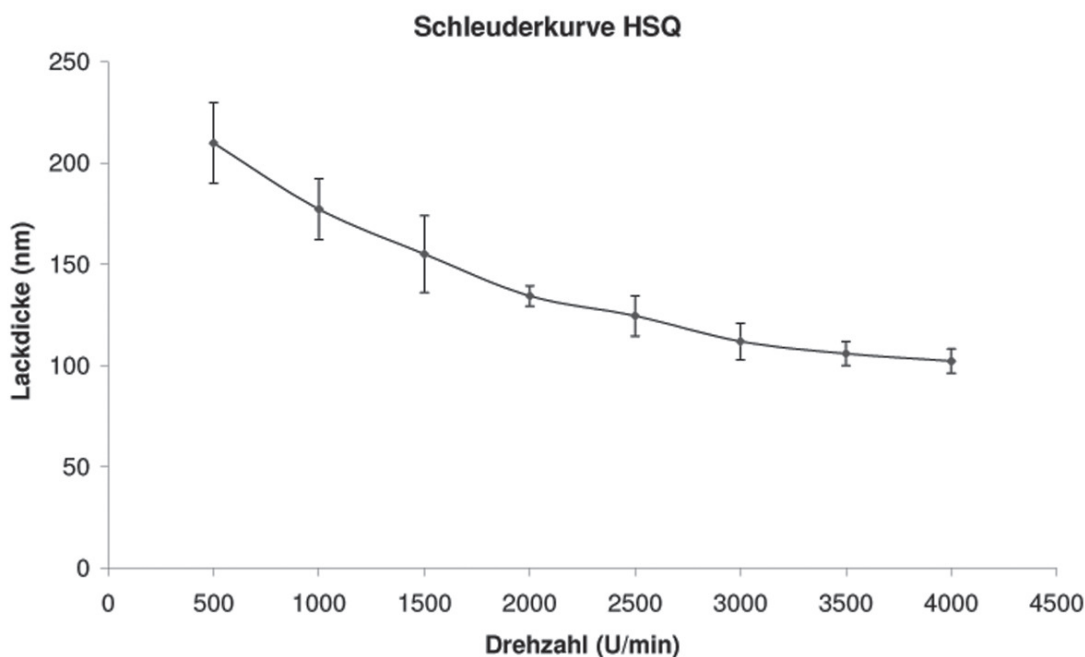


Abbildung 3.12: Darstellung der Schichtdicke des HSQ Lacks in Abhängigkeit von der Schleudergeschwindigkeit (Schleuderkurve).

Die Parameter sind optimiert für eine Schichtdicke von 100–130 nm. Dünnere Schichten wurden durch Verdünnung des Lackes mit dem Lösungsmittel MIBK erhalten. Reste des Lösungsmittels wurden durch Erhitzen des Substrates (postbake) auf der Heizplatte (hot-plate) entfernt, ebenso dient dieses Erhitzen zur zusätzlichen Vernetzung des HSQ Lackes

3 Material, Methoden und Auswertung

(siehe Kapitel 3.1.2.4), da durch den Temperatureinfluss eine Vorvernetzung des Lacks erfolgt. Die Entfernung des Lösungsmittels kann auch über ein Vakuum ohne zusätzliches Erwärmen erfolgen. Der Vorteil hier liegt darin, dass beim Lösungsmittelentzug über ein Vakuum keine Vorvernetzung des Lacks erfolgt. Die Schichtdicken wurden anschließend stichprobenweise mit dem Sloan DEKTAK 3030ST Profilometer und dem Minsearch Ellipsometer ELX-02-C (enhanced, DRE, Ratzeburg) bestimmt.

Präparation der Proben mit GOPTS. Die Präparation der Proben erfolgte mit GOPTS [Fa. Fluka Chemika, purum; $\geq 97\%$ (GC)] mittels zwei Methoden. Da sich die Beschichtung von HSQ-belackten Wafern aufgrund der schlechten Haftung des GOPTS auf dem HSQ-Lack und die daraus resultierende Löslichkeit des Lacks in Aceton als schwierig herausstellte, wurde eine Methode des Silanisierens mithilfe dem Dampfdruck der Flüssigkeit (GOPTS) im Vakuum (ca. $1,3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entwickelt. Dazu wurde die belackte Probe auf ein Peltier-Element gelegt ($T \leq 80$ °C) und ein Vakuum angelegt (ca. 10 min). Das GOPTS adsorbiert in einer sehr dünnen Schicht auf den Lack [ca. 0,02 nm (Sub-Monolage), Bestimmung erfolgte ellipsometrisch]. Aufgrund dieser sehr dünnen Schicht war es dann möglich, die Probe über das Auftropfen von GOPTS [verdünnt (0,2 Vol% Lösung in Toluol) und unverdünnt] [66] aufzutropfen und einwirken zu lassen. Anschließend wurde die Probe mit Aceton gespült und mit sauberem Stickstoff trocken geblasen. Das Silanisieren mittels Dampfdruck wurde über die Temperatur und die Einwirkzeit variiert, ebenso wurde die anschließende Einwirkzeit des flüssigen, aufgetropften GOPTS variiert.

3.4 Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen wurden von Frau Dipl.-Chem. Sabine Schweizer vom Institut für Physikalische und Theoretische Chemie durchgeführt. Für alle Berechnungen wurde das Programmpaket Q-CHEM [70] mit folgenden Basissätzen verwen-

det: 6-31G** [71], TZP [72], QZPP [73] und cc-pVTZ [74]. Basissatzkontraktion: TZP: (5s1p)/[3s1p] für H, (10s6p1d)/[6s3p1d] für C, N, O; QZPP: (7s2p1d)/[4s2p1d] für H, (11s7p2d1f)/[6s4p2d1f] für C, N, O; cc-pVTZ: (5s2p1d)/[3s2p1d] für H, (16s5p2d1f)/[4s3p2d1f] für C, N, O. Für alle anderen Basissätze als 6-31G** wurden nur sphärische harmonische Gaussfunktionen angewandt. Alle DFT Rechnungen wurden unter Verwendung eines Grids von 75 Radialpunkten und 302 Winkelpunkten durchgeführt. Die Anfangsstrukturen wurden mit Maestro generiert [75].

3.5 Auswertung

3.5.1 Auswertung der XPS-Spektren

3.5.1.1 Schichtdickenbestimmung

Ein wichtiger Teil der Auswertung von XPS Spektren ist die Schichtdickenbestimmung. Die Informationstiefe bei XPS-Spektren beträgt $3 \cdot \lambda$, wobei λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist. Dieser Wert kann zwischen 0,3 und 3 nm (entspricht 2 bis 15 Atomlagen) schwanken und ist nicht ausschließlich von der Beschaffenheit des Materials abhängig, sondern auch von der Anregungsenergie, d. h. der kinetischen Energie der Elektronen. Für organische Schichten kann man die Formel von Seah und Dench zur Berechnung der mittleren freien Weglänge verwenden (Gl. 3.1) [76, 77]:

$$\lambda_d = \frac{49}{E^2} + 0,11 \cdot \sqrt{E} \quad (3.1)$$

Die mittlere freie Weglänge kann nun durch Einsetzen der kinetischen Energie an der Position des Au4f_{5/2}-Signals berechnet werden, bei den vorliegenden Experimenten E_{kin} (Au4f_{7/2}) = 1402,74 eV (für Al-K α = 1486,74 eV). Um die mittlere freie Weglänge λ für eine bestimmte Verbindung zu berechnen, muss noch durch die Dichte ρ der Verbindung

3 Material, Methoden und Auswertung

geteilt werden (Gl. 3.2):

$$\lambda = \frac{\lambda_d}{\rho} \quad (3.2)$$

wobei λ [nm], λ_d [mg/m³], und ρ [mg/m³ · nm].

Für die DNA- und RNA-Basen wurden eine Dichte von 1,4 g/cm³ angenommen, da keine Literaturwerte für die Dichte der Basen als Festkörper bekannt sind. Die in der Literatur beschriebenen Dichten beziehen sich auf DNA-/RNA-Basen in Lösung. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde als Vereinfachung angenommen, dass die aufgedampfte organische Schicht gleichmäßig lagenweise gewachsen ist („layer-by-layer“ Wachstum) und nicht in Form von Inseln (Inselwachstum), obwohl ein Inselwachstum in den vorliegenden Experimenten nicht auszuschließen ist. Eine rechnerische Schichtdickenbestimmung kann über zwei Methoden erfolgen.

Bei der ersten Methode macht man sich die Abschwächung des Au4f-Signals zunutze, diese steigt mit zunehmender Schichtdicke des organischen Materials. Die Signalintensität der organischen Schicht steigt demzufolge mit zunehmender Schichtdicke. Mathematisch wird dies über ein Lambert-Beer-ähnliches Gesetz beschrieben [78]:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \quad (3.3)$$

Hier beschreibt I_0 die Intensität der reinen Substratschicht und I ist die Intensität des abgeschwächten Substratsignals. Die Formel gilt nur für homogene Schichten. Die Schichtdicke d kann nun wie folgt berechnet werden (Gl. 3.4 und 3.5):

$$d = -\lambda \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.4)$$

bzw.

$$d = \lambda \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.5)$$

Die Schichtdicke d kann nun berechnet werden, allerdings unter der Voraussetzung, dass alle Aufnahmeparameter (Messposition, Photonenflussdichte) gleich gelassen wurden. Bei winkelabhängiger Messung ($\varphi \neq 0^\circ$) muss Gl. 3.4 bzw. Gl. 3.5 noch mit $\cos \varphi$ multipliziert werden (Gl. 3.6):

$$d = \lambda \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \cdot \cos \varphi \quad (3.6)$$

Die Schichtdicke d kann mithilfe der zweiten Methode auch aus dem Verhältnis der Intensitäten Substrat–organische Schicht berechnet werden. Hierfür wird der Photoionisationsquerschnitt der Au4f- bzw. C1s-Emission benötigt, der in folgende Beziehung eingesetzt werden muss (Gl. 3.7) [79]:

$$\frac{d}{\lambda} = \ln\left(\frac{I_{C1s} \cdot \sigma_{Au4f}}{I_{Au4f} \cdot \sigma_{C1s}} + 1\right) \quad (3.7)$$

umgeformt nach der Schichtdicke d (Gl. 3.8):

$$d = \lambda \cdot \ln\left(\frac{I_{C1s} \cdot \sigma_{Au4f}}{I_{Au4f} \cdot \sigma_{C1s}} + 1\right) \quad (3.8)$$

Auch hier gilt für winkelabhängige Messungen ($\varphi \neq 0^\circ$) die Multiplikation mit $\cos \varphi$ (Gl. 3.9):

$$d = \lambda \cdot \cos \varphi \cdot \ln\left(\frac{I_{C1s} \cdot \sigma_{Au4f}}{I_{Au4f} \cdot \sigma_{C1s}} + 1\right) \quad (3.9)$$

Für raue Schichten kann man analog Gl. 3.3 folgende Gl. verwenden:

3 Material, Methoden und Auswertung

$$I = I_0 \cdot \sum a_i \exp\left(-\frac{d_i}{\lambda}\right) \quad (3.10)$$

wobei a_i der Anteil der Fläche mit der Schichtdicke d_i ist; die Summe aller a_i ergibt 1. Die Basis für diese Formel ist die Zerlegung der Schicht in Bereiche unterschiedlicher Schichtdicken. Für die einzelnen Schichtdicken werden die Intensitäten entsprechend dem Flächenanteil aufsummiert.

Für winkelabhängige Messbedingungen ergibt sich unter Vernachlässigung der Effekte der Inselkanten (Länge der Inseln \gg Höhendifferenzen) die Formel:

$$I = I_0 \cdot \sum a_i \exp\left(-\frac{d_i}{\lambda \cos\varphi}\right) \quad (3.11)$$

Hierzu muss angemerkt werden, dass ohne Kenntnis der a_i und d_i die Formeln nicht auswertbar sind, da sie zu viele Parameter beinhalten. Erfolgt die Auswertung rauer Schichten analog Gl. 3.6, muss man für verschiedene Winkelabweichungen in der Schichtdicke erwarten. Im Umkehrschluss sind Differenzen in der bestimmten Schichtdicke in Abhängigkeit des Winkels ein Indiz für eine raue Schicht. Eine Messung unter zwei verschiedenen Winkeln erlaubt hier schon Aussagen, ob eine raue Schicht vorliegt oder nicht und erlaubt eine Interpretation im Rahmen eines vereinfachten Modells, das mit zwei unterschiedlichen Schichtdicken auskommt. Eine Berücksichtigung von mehr als zwei Schichten macht bei der Messung unter nur zwei Winkeln keinen Sinn, da dann keine eindeutige Zuordnung mehr möglich ist. Ein Zwei-Schicht-Modell spiegelt die wesentlichen Merkmale einer rauen Schicht wider.

3.5.1.2 Kurvenanpassung

Die numerische Kurvenanpassung der aufgenommenen XPS-Spektren wurde mit dem Programm Unifit 2006 durchgeführt [80]. Nach der Auswahl des anzufittenden Bereichs

muss der Untergrund angepasst werden. Als Untergrund wurde der Shirley-Untergrund gewählt. Dieser setzt sich zusammen aus einem Polynom und einem Shirley-Faktor. Der Shirley-Untergrund ist ein Stufenuntergrund, der für einen nicht-linearen Untergrundanstieg gut geeignet ist. Die Kurvenanpassung bzw. die Fehlerberechnung erfolgt iterativ, die Zahl der Iterationen pro Zyklus ebenso die Zahl der Zyklen ist frei wählbar. Die anzupassenden Kurven besitzen ein Voigt-Profil, dieses entsteht durch Faltung von Gauß- und Lorentzkurven. Der Gaußanteil ergibt sich im wesentlichen aus der Analysatorauflösung und der Energieauflösung der Anregungsquelle. Der Lorentzanteil ergibt sich aus der Lebensdauer des angeregten Zustandes. Der jeweilige Anteil bzw. die Breite von Gauß- und Lorentz-Profilen (in eV) ist materialabhängig und kann variieren, je nachdem ob organische oder anorganische Materialien gemessen wurden. Die Abhängigkeit der einzelnen Banden zueinander (Intensität, Energie, GP-Breite, LP-Breite, Asymmetrie) kann relativ und absolut eingestellt werden, im allgemeinen wurden relative Werte, bezogen auf eine bestimmte Bande, angegeben und entsprechend gefittet. Als Resultat erhält man zu den eingefitteten Banden unter anderem ein Residuum, das die Genauigkeit der Kurvenanpassung widerspiegelt. Zusätzlich erhält man zwei Werte, das reduzierte χ^2 , das gegen ein Minimum von eins läuft ($\chi^2 \rightarrow \text{Minimum}$) und das Abbé-Kriterium, das im Idealfall den Wert von eins besitzt. Dies soll allerdings nur ein Richtwert sein, da eine gut angepasste Kurve viele Kriterien besitzt.

3.5.2 Auswertung der UPS-Spektren

3.5.2.1 Satellitenkorrektur

Wie bereits in Kapitel 3.2.2 erwähnt, wurde für die UPS-Messungen die He(I) α -Linie mit einer Anregungsenergie von 21,2182 eV verwendet. Zusätzlich kann man in den Spektren die Satelliten der He(I) β - und He(I) γ -Linien erkennen; diese sollten vom gemessenen Spektrum subtrahiert werden, um eine präzise Auswertung zu ermöglichen. Die Intensitäts-

3 Material, Methoden und Auswertung

ten der He(I) β - und He(I) γ -Satelliten schwanken etwas und daher erfolgte die Subtraktion jeweils individuell angepasst. Die Intensität der Satelliten wurde durch UPS-Messungen an der gereinigten Goldfolie bestimmt.

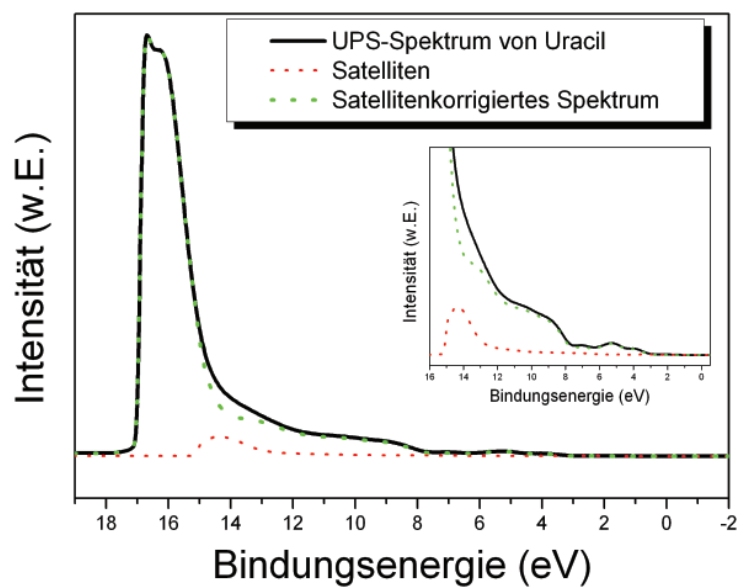


Abbildung 3.13: Satellitenkorrektur eines UPS-Spektrums am Beispiel von Uracil auf Goldfolie.

4 Studie an DNA und RNA

Schichten

4.1 Physikalische Eigenschaften der DNA-Basen – Volumeneigenschaften

4.1.1 Voruntersuchungen mit der Basen mittels UV/Vis-Spektroskopie

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von DNA- und RNA-Basen wurden bereits im Kapitel 3 ausführlich dargestellt. Ergänzend hierzu sind noch spektroskopische Voruntersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie durchgeführt worden. Hierfür wurden Cytosin, Uracil und Thymin mit einer nominalen Schichtdicke von 50 nm auf Quarzglas aufgedampft und in einem Lambda 9 (Fa. Perkin Elmer) UV/Vis-Spektrometer vermessen. Die Ergebnisse bzw. Zuordnungen sind im nächsten Abschnitt beschrieben.

In Abb. 4.1 sind die UV/Vis-Spektren von Cytosin, Uracil und Thymin im Wellenlängenbereich von 200–500 nm dargestellt. Für Cytosin werden π - π^* -Übergänge für die Ketogruppe (C=O) und C=C Doppelbindungen erwartet, ebenso wie n- π^* -Übergänge des Sauerstoffs und des Stickstoffs. Die relevanten Zuordnungen für Cytosin befinden sich in Tab. 4.1. In den UV/Vis-Spektrum des aufgedampften Cytosins gibt es keine Möglich-

4 Studie an DNA und RNA Schichten

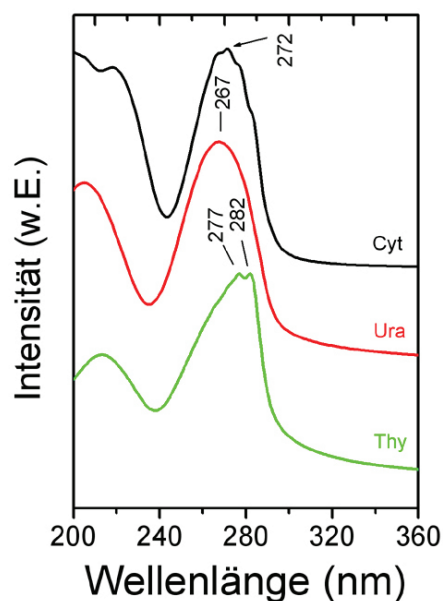


Abbildung 4.1: UV/Vis Spektren von Cytosin, Uracil und Thymin im Wellenlängenbereich von 200–500 nm.

keit, zwischen den möglichen tautomeren Formen von Cytosin (siehe Abschnitt 3.1.1.1 Cytosin) zu unterscheiden. Ein möglicher Grund hierfür kann das Vorliegen der Probe in einer Schicht, also in einer festen Phase, sein, da die Banden sehr breit sind und sich überlappen. Ein anderer Punkt ist, dass die C=C Doppelbindungen nicht detektiert werden können, da sich dieser Übergang unterhalb einer Wellenlänge von 200 nm befindet und für Messungen unterhalb von 200 nm dieses Spektrometer nicht geeignet ist.

Tabelle 4.1: Zuordnung der Übergänge von Cytosin und optische Bandlücken

Struktur	Übergang	Wellenlänge λ (nm)	HOMO-LUMO (eV)
sek. Amid (-NH-)	$n \rightarrow \sigma^*$	192	6,43
	$n \rightarrow \pi^*$	283	4,38
	$n \rightarrow \pi^*$	277	4,48
Carbonyl (-C=O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	200	6,20
	$n \rightarrow \pi^*$	267	4,64
Amid/Imid (-NH ₂ /=NH)	$\pi \rightarrow \pi^*$	218	5,69
	$n \rightarrow \pi^*$	272	4,56

Für Uracil ist der elektronische Zustand – im Vergleich zu Cytosin – anders, da sich im Molekül anstelle der Amidgruppe eine zusätzliche Ketogruppe befindet. Das Ringsystem

4.1 Physikalische Eigenschaften der DNA-Basen – Volumeneigenschaften

ist hier mehr elektropositiv als im Cytosin, und man erwartet hier eine Blauverschiebung. Für die Carbonylgruppe und das sekundäre Amid wurden dieselben Übergänge wie im Cytosin detektiert und in Tab. 4.2 aufgelistet. Die starke Überlappung der Banden, aufgrund der Stickstoffatome im Ring und der Carbonylgruppen, machen die Zuordnung schwierig [81].

Tabelle 4.2: Zuordnung der Übergänge von Uracil und optische Bandlücken

Struktur	Übergang	Wellenlänge λ (nm)	HOMO-LUMO (eV)
sek. Amid (-NH-)	$n \rightarrow \pi^*$	267	4,64
Carbonyl (-C=O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	205	6,05
	$n \rightarrow \pi^*$	267	4,64

Die Struktur der dritten Base Thymin ist ähnlich der des Uracils, lediglich mit einer zusätzlichen Methylgruppe ausgestattet. Diese zusätzliche Methylgruppe ist für den +M-Effekt, aufgrund der Hyperkonjugation der σ -Elektronen der CH_3 -Gruppe zum π -System des Rings, verantwortlich. Daher wird für Thymin eine leichte Rotverschiebung erwartet und auch bestätigt (Abb. 4.1). Die entsprechenden Zuordnungen der Übergänge für Thymin finden sich in Tab. 4.3.

Tabelle 4.3: Zuordnung der Übergänge von Thymin und optische Bandlücken

Struktur	Übergang	Wellenlänge λ (nm)	HOMO-LUMO (eV)
sek. Amid (-NH-)	$n \rightarrow \pi^*$	281	4,41
Carbonyl (-C=O)	$\pi \rightarrow \pi^*$	214	5,79
	$n \rightarrow \pi^*$	276	4,49

4.1.2 XPS

In diesem Kapitel werden die spektroskopischen Untersuchungen aufgedampfter Schichten von Cytosin, Uracil und Thymin auf Goldfolie dargestellt und diskutiert. In den Abb. 4.2, 4.3 und 4.4 sind die Rumpfelektronenspektren von Kohlenstoff (C1s), Stickstoff (N1s) und Sauerstoff (O1s) zu sehen. Die Spektren wurden von Proben mit einer Schichtdicke von ca. 20 nm aufgenommen. Diese Schichtdicke wurde gewählt, um mögliche

4 Studie an DNA und RNA Schichten

Ladungseffekte bzw. Einflüsse möglicher chemischer Wechselwirkungen mit der Grenzfläche zu vermeiden. Die jeweilige Strukturformel der am häufigsten vorkommenden tautomeren Formen sind in die Grafiken eingebunden. Für eine eindeutige Zuordnung sind die Atome nummeriert und der Molekülstruktur zugeordnet. In einer ersten Annäherung kann die BE der verschiedenen Spezies der Elektronendichte der entsprechenden Atome zugeordnet werden, d.h., die Elektronegativität des nächsten Nachbarn beeinflusst die energetische Lage der Peaks. Dieser Ansatz vernachlässigt die Beiträge von höheren Koordinationssphären, benachbarten Molekülen und Endzustandseffekten, aber er erscheint durchaus gut geeignet für diese Art von Molekülschichten.

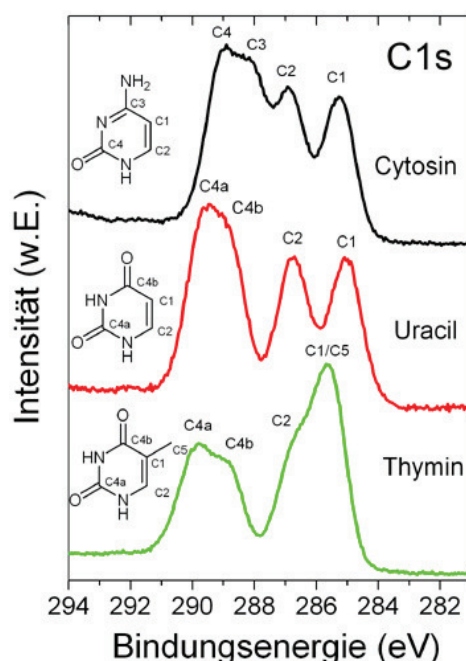


Abbildung 4.2: C1s-Rumpfelektronenspektren von Cytosin, Uracil und Thymin.

In Abb. 4.2 sind gut aufgelöste Banden (und Schultern) der C1s-Spektren dargestellt und werden den verschiedenen Kohlenstoffatomen (C1–C4, C5) in den Molekülstrukturen zugeordnet. Alle Spektren zeigen mindestens vier ausgeprägte Strukturen, die gut mit der chemischen Struktur der jeweiligen Base übereinstimmen. In jedem der C1s-Spektren stimmen die relativen Intensitäten der unterschiedlichen Kohlenstoffkomponenten, die mittels Bandenanalyse ermittelt wurden, mit den erwarteten stöchiometrischen

4.1 Physikalische Eigenschaften der DNA-Basen – Volumeneigenschaften

Verhältnissen – mit einer maximalen Abweichung von bis zu 10% für die Einzelkomponenten – , gut überein.

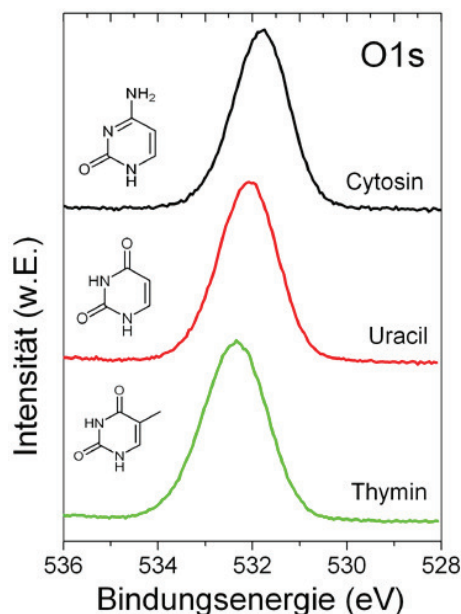


Abbildung 4.3: O1s-Rumpfelektronenspektren von Cytosin, Uracil und Thymin.

Die O1s-Spektren der drei Basen (Abb. 4.3) erscheinen als Einzelpeaks mit Bindungsenergien von 531,8 eV (Cyt), 532,1 eV (Ura) und 532,3 eV (Thy). Für die energetischen Positionen der C=O und C-OH Gruppen wird eine Differenz von mehr als 1 eV erwartet, daher ist dies ein Hinweis darauf, dass jeweils nur eine Sauerstoffspezies in den Schichten existiert – höchstwahrscheinlich eine Carbonylgruppe (entsprechend der Bindungsenergie) [82].

Die zugehörigen N1s-Banden der drei Basen sind in Abb. 4.4 dargestellt. Oberflächlich betrachtet erscheinen die N1s-Banden der Basen Uracil und Thymin als Einzelpeaks bei ähnlichen Bindungsenergien von 400,9 eV bzw. 401,2 eV, obwohl die beiden Stickstoffatome (N1, N1') nicht vollständig äquivalent sind, wenn man ihre chemische Umgebung betrachtet. Für die signifikante Verbreiterung des Cytosin-Peaks (Maximum bei 400,2 eV, mit einer Verbreiterung in Richtung niedriger Bindungsenergien) zeichnen sich die unterschiedlichen chemischen Bindungen der drei Stickstoffatome verantwortlich. Diese Tat-

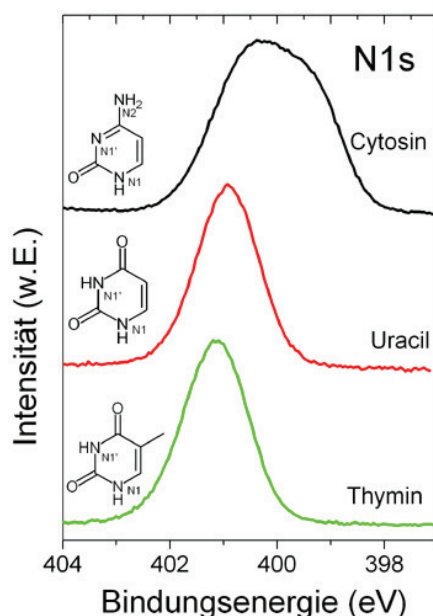


Abbildung 4.4: N1s-Rumpfelektronenspektren von Cytosin, Uracil und Thymin.

sache verlangt nach einer ausführlichen Analyse, die weiter unten in diesem Kapitel diskutiert wird.

Es ist bereits bekannt, dass die drei Basen sowohl in der Gasphase als auch in Lösung in verschiedenen tautomeren Formen vorliegen können. Eine detaillierte Analyse der Spektren ermöglicht eine Zuordnung der Tautomeren, die in diesen Schichten vorliegen.

Abb. 4.5 zeigt die sechs möglichen Tautomere (ohne Rotationskonformere) der Basen Cytosin (**1a–f**), Uracil (**2a–f**) und Thymin (**3a–f**). Zurückliegende Studien auf ab initio Niveau schlagen die drei energetisch begünstigten Cytosin-Tautomere **1b,e,f** vor, welche energetisch sehr tief liegen und energetisch auch sehr ähnlich sind [83, 84, 72, 85]. Fogarasi [84, 72] berechnete die Amino-Hydroxy Form **1e** als die stabilste Form, gefolgt von der Imino-Oxo-Form **1f** als zweitstabilstes Tautomer und der Amino-Oxo-Form **1b**; letztere liegt in der DNA vor [72].

Trofimov et al. [83] bestätigten – entsprechend ihrer quantenchemischen Berechnungen – dass das experimentell aufgenommene Gasphasenspektrum ($T = 190\text{ °C}$) von Cytosin weitgehendst der tautomeren Form **1e** zugeordnet werden kann, die jedoch für dicke

4.1 Physikalische Eigenschaften der DNA-Basen – Volumeneigenschaften

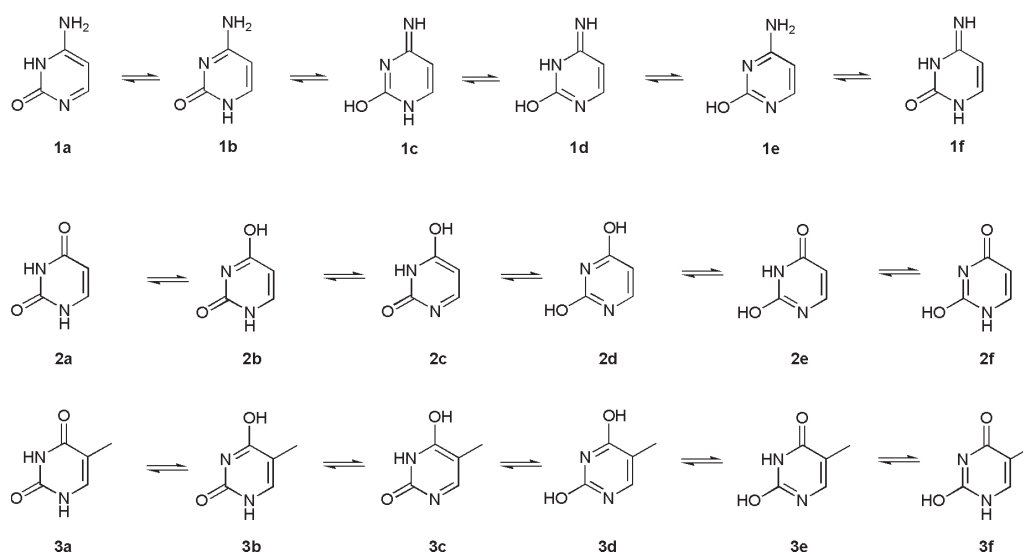


Abbildung 4.5: Mögliche Tautomere von Cytosin (**1a-f**), Uracil (**2a-f**), und Thymin (**3a-f**).

Adsorbatschichten aus den XPS-Spektren (vgl. Abb. 4.3) ausgeschlossen werden kann.

Um auf die Frage des Vorhandenseins verschiedener tautomerer Formen in dünnen Filmen einzugehen, wurden die Rumpfelektronenspektren genauer mittels Bandenanalyse untersucht. Zusätzlich wurden zur Unterstützung quantenchemische Berechnungen durchgeführt (siehe Kapitel 4.1.4). Hierfür wurden Orbitalenergien nach Koopmans Theorem und Mulliken Partialladungen berechnet.

In Abb. 4.6, 4.7 und 4.8 sind die Bandenanalysen der C1s-Rumpfelektronenspektren der Basen Cytosin, Uracil und Thymin dargestellt [80]. Die Grafiken enthalten die experimentellen Spektren, die Fitkomponenten mit Untergrund und die Residuen des Fits. Die Bandenanalysen wurden mit weitgehend identischen Voigt-Profilen für jede Komponente durchgeführt. Die HWB des Gauss-Peaks wurde in der Größenordnung von 1,1 bis 1,2 eV konstant gehalten; die daraus erhaltene HWB des Lorentz-Peaks von 0,1 eV findet sich in guter Übereinstimmung mit vorausberechneten Werten für andere Kohlenstoffkomponenten [86]. Die abgeleiteten Bindungsenergien der Peak-Komponenten sind in Tab. 4.4 dargestellt. An dieser Stelle ist anzumerken, dass mögliche Satellitenstrukturen in den Spektren, wie z. B. bei den Phthalocyaninen beobachtet [87], nicht berücksichtigt wur-

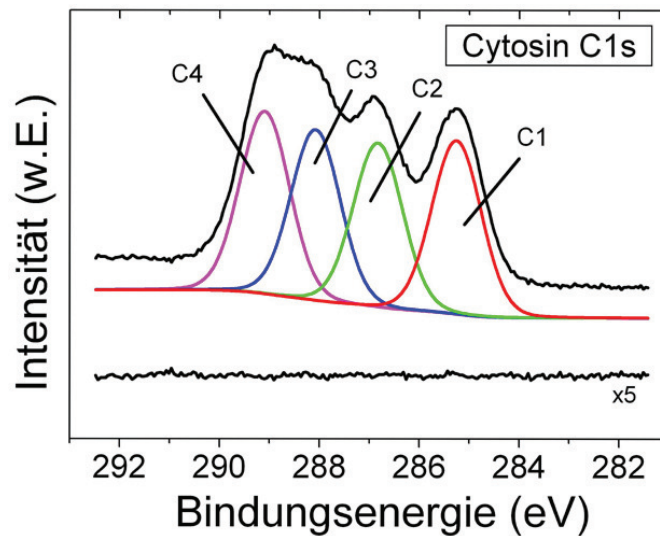


Abbildung 4.6: C1s-Rumpfelektronenspektrum von Cytosin mit eingefitteten Gauss-Lorentz-Peaks. Die detaillierte Analyse der Peakformen erlaubt eine klare Zuordnung der Kohlenstoffspezies.

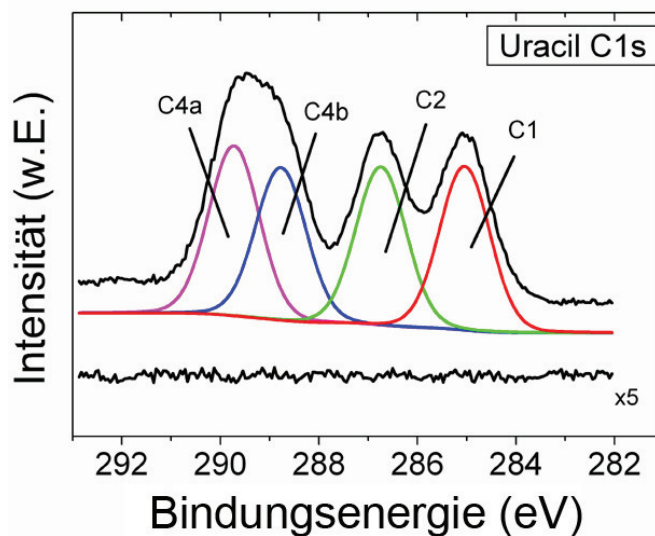


Abbildung 4.7: C1s-Rumpfelektronenspektrum von Uracil mit eingefitteten Gauss-Lorentz-Peaks. Die detaillierte Analyse der Peakformen erlaubt eine klare Zuordnung der Kohlenstoffspezies.

den, da die optische Lücke für die DNA Basen groß ist (ca. 4,44–4,64 eV für Cyt und Thy) [16]. Daher werden Satelliten bei höheren Bindungsenergien erwartet.

Zuerst soll nun Cytosin betrachtet werden. Das C4-Atom liegt direkt neben dem Sauerstoffatom (Ketogruppe, C=O) und zwei Stickstoffatomen, drei stark elektronenziehende

4.1 Physikalische Eigenschaften der DNA-Basen – Volumeneigenschaften

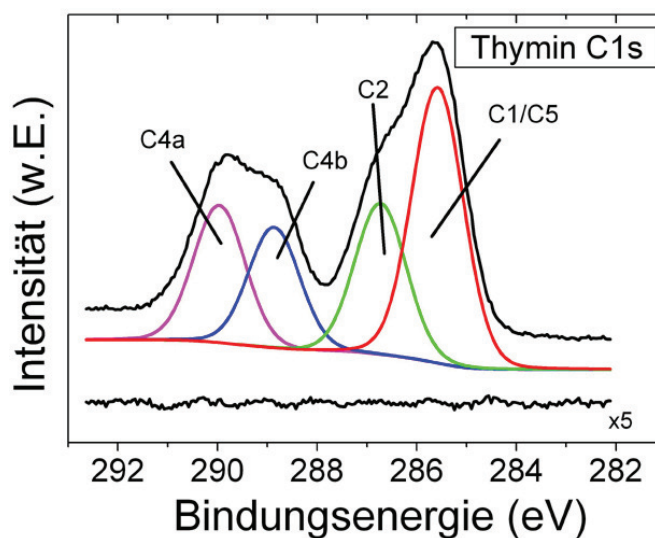


Abbildung 4.8: C1s-Rumpfelektronenspektrum von Thymin mit eingefitteten Gauss-Lorentz-Peaks. Die detaillierte Analyse der Peakformen erlaubt eine klare Zuordnung der Kohlenstoffspezies.

Atome mit hoher Elektronegativität. Daher ist das C4-Atom dem C1s-Peak mit der höchsten Bindungsenergie zugeordnet. Das C3-Atom liegt der $-NH_2$ und der $-N=$ Gruppe benachbart und ist daher dem Peak mit der zweithöchsten Bindungsenergie zugeordnet. Die zwei anderen C-Atome, C2 und C1, sind den C- und N-Atomen (wie $N=C_2-C$) sowie den C-Atomen ($C=C_1-C$) benachbart. Daher werden diese beiden Atome den Banden mit den niedrigeren Bindungsenergien zugeordnet.

In den C1s-Spektren von Uracil und Thymin können die Banden in analoger Weise zu Cytosin zugeordnet werden. In Uracil (Abb. 4.7) sind zwei C-Atome in Carbonylgruppen eingebunden, allerdings entweder mit zwei bzw. einem zusätzlichen Stickstoffnachbarn, daher ist die Aufspaltung der C4a/C4b Peaks im Vergleich zu Cytosin (ΔC_3-C_4) geringer und erscheint daher weniger aufgelöst als eine breite Bande. Die Banden, die den C1- und C2-Atomen zugeordnet werden, erscheinen auch gut aufgelöst, jedoch mit einer leichten Verschiebung hin zu niedrigeren Bindungsenergien im Vergleich zu Cytosin. Die DNA-Base Thymin (Abb. 4.8) und die RNA-Base Uracil unterscheiden sich nur durch eine zusätzliche Methylgruppe am C1-Atom im Thymin-Molekül. Das C5-Atom, dass sich beim

4 Studie an DNA und RNA Schichten

Thymin in der CH₃-Gruppe befindet, hat eine sehr ähnliche chemische Umgebung wie das C1-Atom im Ring. Daher resultiert die hohe Intensität des Peaks mit der niedrigsten BE (285,7 eV) aus einer Überlagerung der C1- und C5-Bande. da beide Kohlenstoffkomponenten energetisch sehr nahe beieinander liegen. Die Auflösung der C4a- und C4b-Peaks ist der des entsprechenden Peaks des Uracils sehr ähnlich und wurde bereits weiter oben in diesem Kapitel diskutiert.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die gemessenen Bindungsenergien (bezogen auf die Fermienergie) in dünnen organischen Filmen durch eine Energieniveau-Ausrichtung beeinträchtigt sind, welche durch grundlegende Eigenschaften sowohl vom Substrat als auch vom organischen Material bestimmt werden (z. B. Austrittsarbeit, Ladungsträgerdichte, Transportlücke, siehe [42]); dies ist durch Studien der Metall-Organik Grenzflächen belegt. Daher werden hier auch BE Differenzen (siehe Tab. 4.4) relativ zum VBM betrachtet. Die Übereinstimmung der Bindungsenergien ist sogar besser, wenn sie relativ zum VBM betrachtet werden, da chemische Verschiebungen aufgrund verschiedener Positionen des Fermi-Niveaus in der Lücke des organischen Materials (Energieniveau-Ausrichtung) ausgeschlossen werden können.

Tabelle 4.4: Maxima der eingefitteten Peaks (in eV) für C1s, bezogen auf die Fermienergie

		C4	C4a	C4b	C3	C2	C1
Cyt	BE	289,09	-	-	288,07	286,83	285,26
	BE rel. VBM	285,55	-	-	284,53	283,29	281,72
Ura	BE	-	289,72	288,77	-	286,74	285,05
	BE rel. VBM	-	286,81	285,86	-	283,83	282,14
Thy	BE	-	289,96	288,86	-	286,73	285,58
	BE rel. VBM	-	287,94	286,84	-	284,71	283,56

Zusammenfassend kann man sagen, dass die detaillierte Analyse der C1s-Spektren die chemische Zuordnung der verschiedenen Kohlenstoffspezies erlaubt, aber nicht die Unterscheidung der verschiedenen tautomeren Formen, da die chemische Umgebung der einzelnen Kohlenstoffatome für die verschiedenen Tautomeren sehr ähnlich ist.

4.1 Physikalische Eigenschaften der DNA-Basen – Volumeneigenschaften

Die O1s-Bindungsenergie für Cytosin (531,8 eV) passt gut zur Carbonylgruppe und sogar zur O=C-N Struktur. Daher kann man annehmen, dass das Cytosin im Film in seiner Amino-Oxo (**1b**) oder Imino-Oxo-Form (**1f**) vorliegt. Die Sauerstoffbindung in einer Amino-Hydroxy-Form **1e** [ref. [82]: -OH, 532,9 eV (aliph.), 532,6 eV (arom.)] ist unwahrscheinlich, und daher kann das Tautomer **1e** aufgrund der energetischen Lage der Bande ausgeschlossen werden.

Die Bindungsenergien der O1s-Peaks von Uracil und Thymin sind ähnlich bzw. leicht höher. Betrachtet man jedoch die sehr ähnliche Differenz der Bindungsenergien der entsprechenden Atompaaare ΔE_B (O-C4) = 242,7 eV (Cyt), 242,4 eV (Ura) und 242,3 eV (Thy) kann man die Existenz der Hydroxyformen in dünnen Filmen bei allen drei Basen gemäß der O1s-Spektren ausschließen.

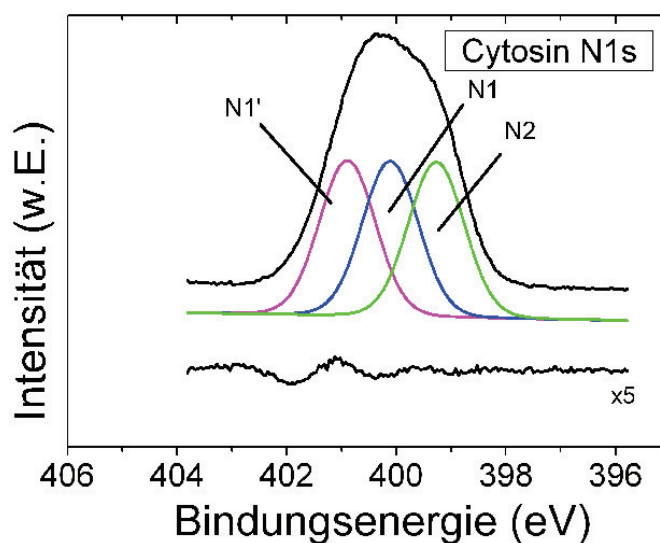


Abbildung 4.9: N1s-Rumpfelektronenspektrum von Cytosin mit eingeffiteten Gauss-Lorentz-Peaks. Die detaillierte Analyse der Peakformen erlaubt eine klare Zuordnung der Kohlenstoffspezies.

Die N1s-Peaks wurden ebenso numerisch gefittet [80] und die Ergebnisse sind in Abb. 4.9, 4.10 und 4.11 dargestellt. Das angewandte Modell für die N1s-Peaks für Uracil sowohl als auch für Thymin beinhaltet zwei Stickstoffkomponenten, um den zwei verschiedenen chemischen Umgebungen gerecht zu werden (O=C-N1'-C=O und C-N1-C=O), welche

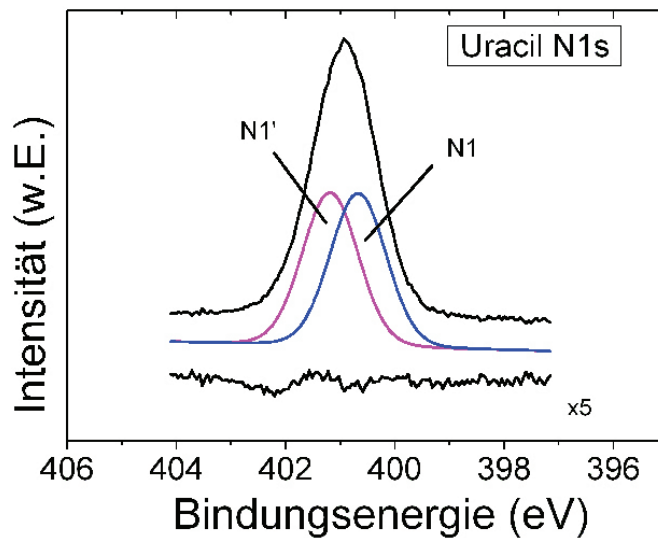


Abbildung 4.10: N1s-Rumpfelektronenspektrum von Uracil mit eingefitteten Gauss-Lorentz-Peaks. Die detaillierte Analyse der Peakformen erlaubt eine klare Zuordnung der Kohlenstoffspezies.

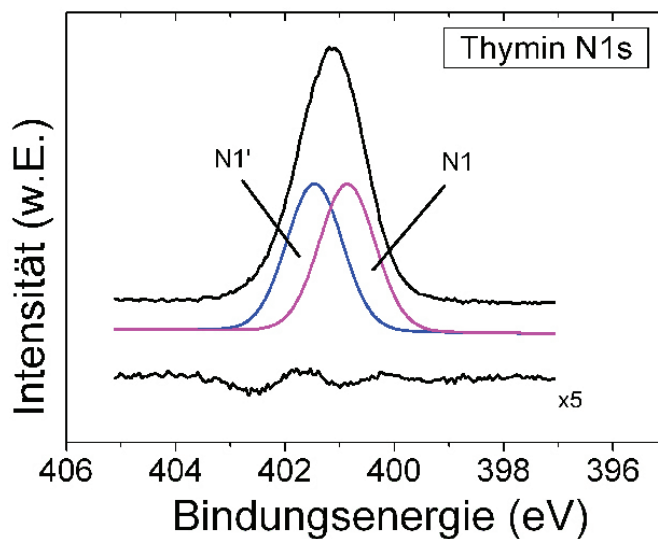


Abbildung 4.11: N1s-Rumpfelektronenspektrum von Thymin mit eingefitteten Gauss-Lorentz-Peaks. Die detaillierte Analyse der Peakformen erlaubt eine klare Zuordnung der Kohlenstoffspezies.

für N1' und N1 erwartet werden. Für Cytosin wurde der Fit mit drei Stickstoffatomen angelegt, was in einem Voigt-Profil mit einer Lorentz HWB von 0,08 eV resultiert. Dieser Wert wurde während der Bandenanalyse aller Spektren konstant gehalten und steht in guter Übereinstimmung mit der Bandenanalyse von organischem Material von Schöll

4.1 Physikalische Eigenschaften der DNA-Basen – Volumeneigenschaften

et al. [86]. Die Maxima der eingefitteten Peaks für N1s bezogen auf die Fermienergie sind in Tab. 4.5 dargestellt. Die so abgeleitete Energiespanne $\Delta E_B(N1'-N1) = 0,4-0,8$ eV entspricht den veröffentlichten Ergebnissen bezüglich den BE Differenzen für Stickstoffatome, die ein oder zwei Carbonylgruppen als nächste Nachbarn besitzen [82]. Als Ergebnis kann man zusammenfassen, dass weder zwei noch drei identische Peaks, das letztere ist die Erwartung für den N1s Peak von Cytosin, den Bindungszustand der Stickstoffmoleküle exakt beschreiben. Dies kann aus den leichten Abweichungen in den Residuen abgeleitet werden. Daher ist es nicht möglich zwischen den Amino-Oxo- und den Imino-Oxo-Formen in einem dünnen Film zu unterscheiden. Daraus erfolgt die Annahme dass zwei Cytosin-Tautomere koexistent in einem dünnen Film vorliegen.

Tabelle 4.5: Maxima der eingefitteten Peaks (in eV) für N1s, bezogen auf die Fermienergie

		N1	N1'	N2
Cyt	BE	400,11	400,89	399,27
	BE rel. VBM	396,57	397,35	395,73
Ura	BE	400,67	401,19	-
	BE rel. VBM	397,76	398,28	-
Thy	BE	400,86	401,46	-
	BE rel. VBM	398,84	399,44	-

4.1.3 FTIR-Spektroskopie

Um die mögliche Existenz der zwei koexistierenden tautomeren Formen von Cytosin in einem dicken Film zu verifizieren, wurde eine Schicht mit der nominalen Schichtdicke von 50 nm Cytosin auf einen Silizium Wafer (111) mit einer nativen Oxidschicht aufgedampft und mittels FTIR-Spektroskopie in Transmissionstechnik untersucht (Abb. 4.12).

Zuerst wird mit der Diskussion im Bereich der R-NH, -N=C und C=O Streckschwingungen begonnen. Wie deutlich in den IR-Spektren zu sehen ist (Abb. 4.12 a, $3600-2350$ cm^{-1}), existieren zwei sehr breite Absorptionsbanden bei 3380 und 3172 cm^{-1} . Diese Schwingungen können den asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen des Imins

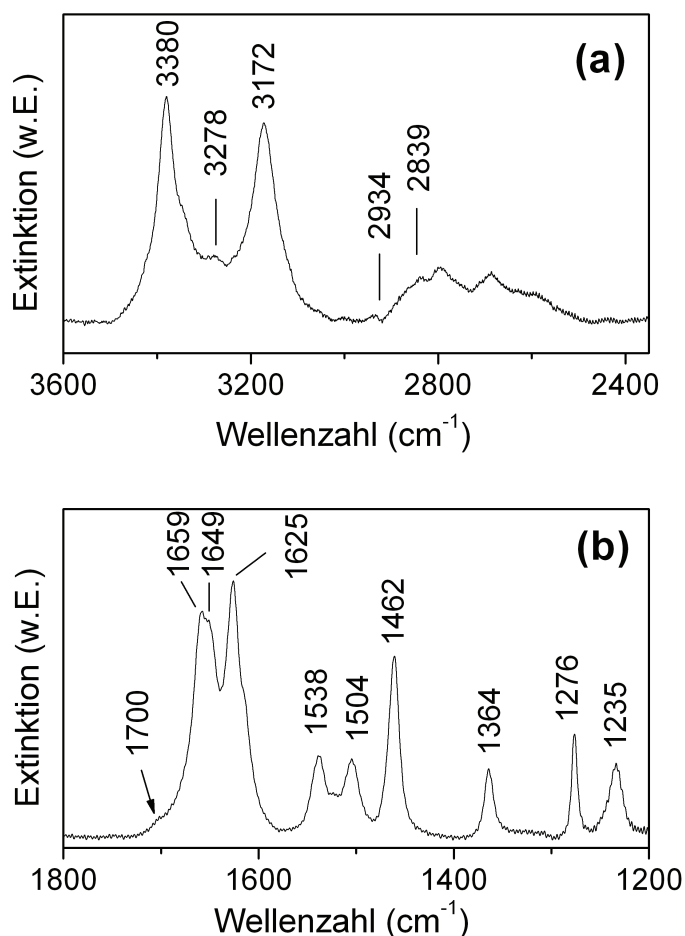


Abbildung 4.12: IR-Spektrum von Cytosin in den Wellenzahlenbereich von 3600–2350 cm^{-1} (a) und 1800–1200 cm^{-1} .

zugeordnet werden (ν_{as} HN=C-R und ν_{s} HN=C-R). Ein schwaches Signal, allerdings mit einem deutlichen Untergrund zwischen diesen beiden Banden, kann der Enamin-Schwingung zugeordnet werden (ν_{s} HN-R₂), ebenso eine angedeutete Schulter bei ca. 3430 cm^{-1} (ν_{as} HN-R₂). Der hohe Untergrund kombiniert mit der großen Halbwertsbreite ist der erste Hinweis auf ein Vorliegen von zwei verschiedenen tautomeren Formen von Cytosin in einer dicken aufgedampften Schicht mit starken intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Cytosin-Molekülen bzw. den Enamin- und Imin-Strukturen. Als Wechselwirkungen kommen sowohl Wasserstoffbrückenbindungen

4.1 Physikalische Eigenschaften der DNA-Basen – Volumeneigenschaften

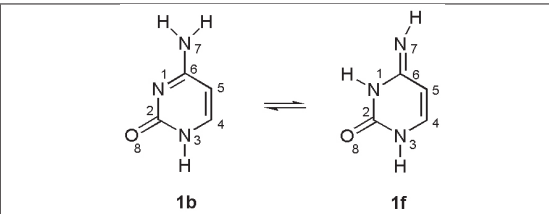
als auch eine Verschiebung der Protonen in Betracht. In dem Fall, dass nur eine tautomere Form existieren sollte, würde man im Wellenzahlenbereich oberhalb von 3000 cm^{-1} entweder eine Valenzschwingung -N-H oder eine Valenzschwingung von -N=C- erwarten. Ebenso sollten scharfe Absorptionsbanden anstelle von stark verbreiterten Banden in diesem Bereich auftreten, dies ist hier nicht der Fall. Des Weiteren kann die Existenz der Amino-Hydroxy-Formen (**1c-e**) anhand der aufgenommenen IR-Spektren ausgeschlossen werden, da keine scharfen OH-Banden im Wellenzahlenbereich von $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ auftreten [81].

Als nächstes soll der Wellenzahlenbereich von $1800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ betrachtet werden (Abb. 4.12 b): dieser Bereich enthält die in-plane Streckschwingungen von C=O, C=N, C=C und NH₂, ebenso wie die Deformationsschwingungen der eben erwähnten Strukturen. Alle vorkommenden Schwingungen sind in Tab. 4.6 aufgelistet und zugeordnet. Es findet sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten [18, 88, 89, 90, 81].

Besonders herauszuheben ist die Region zwischen 1750 und 1570 cm^{-1} , welche die Deformationsschwingungen von NH₂ (1700 cm^{-1} , Schulter, δ „Scherschwingung“), C=O (1659 cm^{-1} , ν C2=O), C=C (1649 cm^{-1} , ν C4=C5) und NH₂ (1625 cm^{-1} , δ) beinhaltet [18].

Im Vergleich zu den Spektren von Cytosin aus der Literatur [18] ist es offensichtlich, dass zwei intensive, verbreiterte Absorptionsbanden anstatt eine einzelne, breite Bande gemessen wurden. Diese Tatsache und die starke Verbreiterung der Banden weisen auf die Existenz von zwei tautomeren Formen (Amino-Oxo-Form (**1b**) und Imino-Oxo-Form (**1f**), kombiniert mit intra- und intermolekularen Wechselwirkungen, hin. Wie diese Wechselwirkungen genau beschaffen sind (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, van der Waals Bindungen), kann an dieser Stelle nicht im Detail geklärt werden.

Tabelle 4.6: Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen im Vergleich mit der Literatur [18]

	
Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3430 (sh)	ν_{as} H-N7-R ₂
3380	ν_{as} HN=CR
3340 (sh)	N3-H, N1-H (Ring)
3278	ν HNR ₂
3172	ν_{s} HN=CR
2934	ν_{as} -CH
2839	ν_{s} -CH
1700 (sh)	δ_{sc} NH ₂
1659	ν C2=O
1649	ν C4=C5
1625	δ NH ₂
1538	δ Sechsring, N3-H
1504	δ_{sc} C6-N7, NH ₂
1462	δ Ring
1364	δ_{s} N1-H, C4-H, C5-H
1276	δ alle H
1235	δ Sechsring

4.1.4 Quantenchemische Berechnungen

In diesem Unterkapitel werden die quantenchemischen Berechnungen für die drei DNA- bzw. RNA-Basen dargestellt und diskutiert. Die Rechnungen wurden von Frau Dipl.-Chem. Sabine Schweizer vom Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Abteilung Theoretische Chemie, der Eberhard Karls Universität Tübingen durchgeführt.

Um einen besseren Einblick in die Zuordnung der experimentellen Daten zu bekommen, wurden quantenchemische Rechnungen für Cytosin, Uracil und Thymin durchgeführt. Die durchgeführten Rechnung geben Informationen über die energetischen Verhältnisse in den verschiedene tautomeren Formen und erlauben damit die Bestimmung der Grund-

4.1 Physikalische Eigenschaften der DNA-Basen – Volumeneigenschaften

und Endzustände. Für die Zuordnung der Konformation der jeweiligen Basen ist Kenntnis über die Grundzustände notwendig, für die Zuordnungen der Bindungsenergien im XPS ist die Kenntnis der Endzustände erforderlich.

In der Literatur findet man generelle Berechnungen von XPS Spektren bzw. von ausgewählten Nukleinsäuren (siehe [83, 91, 92, 93]). In dieser Arbeit wird der Schwerpunkt auf die Frage, ob quantenchemische Berechnungen die experimentellen Daten bezüglich zwei koexistenten tautomeren Formen im Fall von Cytosin unterstützen können, gelegt. Aus diesem Grund wurden nicht nur die Energien der verschiedenen Tautomeren berechnet, sondern auch die Zuordnungen der XPS-Daten mittels Koopmans Theorem und Mulliken Partialladungen überprüft.

4.1.4.1 Cytosin

Die tautomeren Formen und Konformationsisomere von Cytosin wurden auf dem HF/6-31G** [94] und dem B3LYP/6-31G** [95] Niveau optimiert. Alle Strukturen wurden als Minima durch Berechnungen der Schwingungsfrequenzen auf dem entsprechenden Optimierungsniveau bestätigt. Die Strukturen der energetisch bevorzugten Konformere wurden auf dem B3LYP/TZP Niveau und dem MP2 (Møller-Plesset Störungsrechnung zweiter Ordnung) [96] Niveau, unter Verwendung der 6-31G** [71], TZP [73], QZPP [73] und cc-pVTZ Basissätze [74], verfeinert. Weiterhin wurden die Energien detaillierter mit Einzelpunkt CCSD[T]/TZP [97] Rechnungen auf Basis von 6-31G** Strukturen, welche auf HF, MP2 und DFT Niveau erhalten wurden, untersucht. In Abb. 4.13 sind die energetisch stabilsten Isomere dargestellt, während die Energien [kJ/mol] relativ zu $1e''$ in Tab. 4.7 aufgelistet sind.

Auf dem HF und DFT Niveau sind zusätzlich noch nullpunktskorrigierte Energien aufgelistet. Die Ergebnisse von B3LYP weichen stark von den eher einheitlichen Ergebnissen der HF und MP2 Niveaus ab. Solche Abweichungen auf DFT Niveau stehen im Einklang mit früheren quantenchemischen Untersuchungen von zum Beispiel Furukawa et

4 Studie an DNA und RNA Schichten

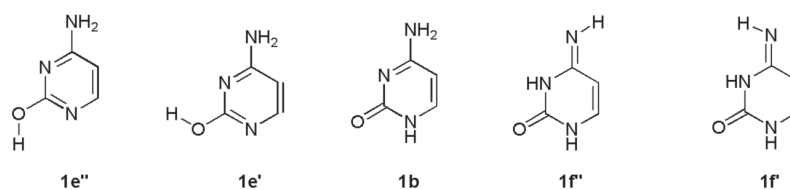


Abbildung 4.13: Energetisch niedrigst liegende Isomere von Cytosin.

Tabelle 4.7: Energien relativ zu $1e''$ [kJ/mol] für die energetisch niedrig liegenden Isomere von Cytosin auf verschiedenen Niveaus der Theorie (nullpunktkorrigierte Energien in Klammern)

	HF/ 6 – 31G **	B3LYP/ 6 – 31G **	B3LYP/ TZP
1b	7,1 (6,0)	0,3 (-0,8)	-5,5 (-6,5)
1e'	3,1 (3,0)	3,1 (3,0)	3,3 (3,3)
1e''	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
1f'	16,8 (18,9)	13,1 (13,8)	8,3 (9,5)
1f''	9,7 (12,3)	5,7 (7,0)	0,6 (2,4)
	MP2/ 6 – 31G **	MP2/ TZP	MP2/ QZPP
1b	6,7	6,5	8,1
1e'	3,0	3,1	3,0
1e''	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
1f'	16,5	19,1	21,9
1f''	9,8	11,7	14,4
	CCSD[T]/TZP// HF/ – 31G **	CCSD[T]/TZP// B3LYP/6 – 31G **	CCSD[T]/TZP// MP2/6 – 31G **
1b	5,3	5,8	5,7
1e'	2,8	2,9	2,9
1e''	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
1f'	13,0	13,4	14,9
1f''	5,8	6,3	7,9

al. [14], Trofimov et al. [83], Piacenza et al. [85], Semen et al. [98] und Bakker et al. [99].

Im Gegensatz hierzu sind strukturelle Unterschiede bei den Berechnungen der relativen Energien – wie bei den CCSD[T] single-point Rechnungen dargestellt – eher kleiner.

Informationen bezüglich der Zuordnung der experimentellen Photoemissionsspektren können mittels Orbitalenergien mit Koopmans Theorem [100] oder der reinen Mulliken Partialladungen [101] bestimmt werden. Um jedoch diese mit den experimentellen Daten zu

4.1 Physikalische Eigenschaften der DNA-Basen – Volumeneigenschaften

vergleichen, sollte vorher erwähnt werden, dass sich die gegenwärtigen Berechnungen auf isolierte Moleküle beziehen, dies entspricht ungefähr den Molekülen in der Gasphase. Die fünf energetisch niedrigst liegenden Isomere, wie in Abb. 4.13 dargestellt, unterscheiden sich energetisch ca. um höchstens 19 kJ/mol. Alle anderen Tautomere bzw. Isomere wurden auf HF/6-31G** Niveau bis zu 35–150 kJ/mol höher energetisch liegend gefunden. Wie bereits weiter oben diskutiert, wurden die Hydroxy-Formen **1e'** und **1e''** experimentell nicht beobachtet. Daher soll sich die Diskussion der theoretischen Daten im Folgenden auf die Tautomere **1b** und **1f''** beschränken. Auf dem CCSD[T]/TZP//MP2/6-31G** Niveau zeigen die Rechnungen, dass Tautomer **1b** gegenüber Tautomer **1f''** energetisch um 2 kJ/mol leicht begünstigt ist. In Tab. 4.8 sind die Ionisationsenergien [eV], bezogen auf das C1-Atom, für **1b** und **1f''** auf HF/TZP//MP2/6-31G**, HF/TZP//B3LYP/6-31G** und B3LYP/TZP//B3LYP/6-31G** Niveau dargestellt ¹.

Tabelle 4.8: Orbitalenergien [eV] für Cytosin, bezogen auf das C1 Atom, für die tautomeren Formen **1b** und **1f''**

	HF/TZP// MP2/6-31G**		HF/TZP// B3LYP/6-31G**		B3LYP/TZP// B3LYP/6-31G**		Experiment
C1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2	2,3	2,1	2,3	2,0	1,6	1,5	1,6
C3	2,8	2,4	2,9	2,4	2,2	1,9	2,8
C4	3,4	4,2	3,4	4,1	2,6	3,4	3,5
N1	119,1	119,1	119,0	119,1	113,8	113,9	114,8
N2	116,8	118,6	116,8	118,6	111,7	113,4	115,6
N3	118,1	116,5	118,2	116,5	113,1	111,3	114,0

In der für die Rechnung verwendeten Annäherung (Koopmans Theorem) ist die Vorhersage der absoluten Ionisationsenergien eher weniger verlässlich, daher sind zum Vergleich relative Ionisationsenergien gezeigt. Der Einfluss von MP2 im Vergleich zu B3LYP Strukturen (siehe Tab. 4.8), die zum Berechnen der Ionisationsenergien auf dem HF/TZP Niveau verwendet wurden, ist eher klein (weniger als 0,1 eV). Im Gegensatz hierzu werden

¹Es werden hier die Orbitalenergien und Mulliken-Ladungen auf HF/TZP-Niveau für die MP2/6-31G**- und für die B3LYP/6-31G**-Struktur verglichen. Des Weiteren wird zwischen HF/TZP und B3LYP/TZP ein methodischer Vergleich für die B3LYP/6-31G**-Struktur angestellt.

4 Studie an DNA und RNA Schichten

größeren Unterschiede zwischen den HF/TZP und B3LYP/TZP Modellen für die Berechnung der Ionisationsenergien beobachtet, mit Abweichungen in der Größenordnung von 0,8 eV für die Kohlenstoffatome. Daher wird in der gegenwärtigen Untersuchung HF als die verlässlichere Methode betrachtet. Insgesamt betrachten die Ergebnisse der Rechnungen für die Kohlenstoffatome die experimentellen Daten bzw. die Zuordnung: das C1-Atom besitzt das niedrigste Ionisationspotenzial, gefolgt von C2, C3 und C4. Diese Reihenfolge wurde für beide tautomere Formen (**1b** und **1f'**) gefunden.

Für Stickstoff ist die Sachlage etwas komplizierter aufgrund der nur kleinen energetischen Unterschiede in den Ionisationsenergien zwischen den einzelnen Stickstoffatomen. Die höchste Energiedifferenz ΔBE beträgt 1,6 eV, obwohl dieser Wert ein wenig größer ist für die theoretischen Werte, 2,2/2,3 (**1b**, HF) oder 2,6 eV (**1f'**, HF). Für Tautomer **1b** wurde N1' mit der niedrigsten Ionisationsenergie gefunden, gefolgt von N2 und N1. In der tautomeren Form **1f'** jedoch ist die Lage anders, N2 besitzt die niedrigste Ionisationsenergie, gefolgt von N1' und N1. Allerdings ist eine exakte Zuordnung basierend auf diesem einfachen Modell eher schwierig, da die Ionisationspotenziale von N1 und N1' energetisch sehr dicht beieinander liegen. Dennoch verspricht der Vergleich der berechneten relativen Orbitalenergien für N2 und N1' einen Beweis dafür, dass **1f'** überwiegend vorliegen könnte. Mulliken Partialladungen können als zweites, einfaches Modell verwendet werden, um mehr Informationen zur Unterstützung der experimentellen Zuordnung zu erhalten. Hinsichtlich der Kohlenstoffatome werden die Ergebnisse, die aus dem Koopmans Modell erhalten wurden, von den Mulliken Ladungen unterstützt bzw. bestätigt, diese sind in Tab. 4.9 dargestellt.

Betrachtet man die Stickstoffatome, wird die experimentell bestimmte Reihenfolge die Zuordnung betreffend für beide tautomere Formen von den theoretischen Daten unterstützt. Die einzige Abweichung wurde auf B3LYP/TZP Niveau gefunden, unter Verwendung der B3LYP/6-31G** Strukturoptimierung für das **1f'** Isomer.

4.1 Physikalische Eigenschaften der DNA-Basen – Volumeneigenschaften

Tabelle 4.9: Mulliken Partialladungen in frei wählbaren Einheiten für die tautomeren Formen **1b** und **1f''** von Cytosin

	HF/TZP// MP2/6 – 31G **		HF/TZP// B3LYP/6 – 31G **		B3LYP/TZP// B3LYP/6 – 31G **		Experiment
	1b	1f''	1b	1f''	1b	1f''	ΔE_B [eV]
C1	-0,29	-0,26	-0,29	-0,26	-0,24	-0,23	0,0
C2	0,12	0,09	0,12	0,09	0,08	0,06	1,6
C3	0,30	0,23	0,30	0,23	0,21	0,14	2,8
C4	0,38	0,47	0,38	0,47	0,24	0,36	3,5
N1	-0,36	-0,36	-0,36	-0,36	-0,32	-0,33	114,8
N1'	-0,29	-0,34	-0,29	-0,34	-0,21	-0,31	115,6
N2	-0,43	-0,39	-0,45	-0,39	-0,40	-0,32	114,0

4.1.4.2 Uracil

Des Weiteren wurden die tautomeren Formen und die entsprechenden Isomere von Uracil untersucht. Die Strukturen wurden auf HF/6-31G** Niveau optimiert. Die Daten zeigen, dass Verbindung **2a** bei weitem das stabilste Tautomer ist, was auch durch frühere Studien belegt ist [85, 102, 103, 104]. Die anderen Isomere liegen energetisch um 48-133 kJ/mol höher. Das unterstützt die experimentellen Ergebnisse, hier wurde nur eine tautomere Form nachgewiesen. Ferner stehen auf dem HF/TZP//B3LYP/6-31G** Niveau die Koopmans Ionisationsenergien und die Mulliken Partialladungen im Einklang mit der experimentellen Zuordnung der Kohlenstoffatome. Das C1-Atom besitzt die niedrigste Bindungsenergie, gefolgt von C2, C4b und C4a. Die Zuordnung basierend auf den Koopmans Ionisationsenergien und Mulliken Ladungen ergibt eine umgekehrte Zuordnung als im Experiment gefunden. Die Rechnungen zeigen, dass N1' ein niedrigeres Ionisationspotenzial besitzt als N1, aber genauso wie bei Cytosin liegen beide energetisch sehr nahe beieinander, sodass eine sichere Zuordnung gegenwärtig nicht möglich ist.

4 Studie an DNA und RNA Schichten

4.1.4.3 Thymin

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Thymin Tautomere dargestellt. Auf HF/6-31G** Niveau wurde Tautomer **3a** als das niedrigst energetisches Tautomer von Thymin berechnet, was in Einklang mit vorangegangenen Studien steht [85, 105, 106]. Alle anderen Isomere wurden um 48–130 kJ/mol energetisch höher liegend berechnet. Hinsichtlich der strukturellen Ähnlichkeit zu Uracil wird, neben dem ähnlichen Verhalten bezüglich der Energien, eine ähnliche Beschreibung der Ionisationspotenziale angenommen: Auf HF/TZP//B3LYP/6-31G** Niveau wurde für die Koopmans Ionisationsenergien und die Mulliken Ladungen folgende Reihenfolge berechnet: das C5-Atom besitzt das niedrigste Ionisationspotenzial, gefolgt von C1, C2, C4b und C4a. Dies entspricht auch der experimentellen Zuordnung.

Die Stickstoffatome liegen bei Thymin ebenfalls energetisch sehr nahe beieinander, hier ist das N1-Atom das mit der höheren Ionisationsenergie, das wird auch durch die Mulliken Ladungen angedeutet.

4.2 Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold

Im diesem Kapitel werden die Schichtdickenuntersuchungen der DNA- und RNA-Basen Cytosin, Uracil und Thymin dargestellt und eingehend diskutiert. Hier sollen die Fragen nach dem Vorliegen der unterschiedlichen tautomeren Formen von Cytosin (Amino-Oxo-Form versus Imino-Oxo-Form) an der Grenzfläche und dem möglichen Einfluss des Substrats ausführlich erörtert werden.

4.2.1 Experimentelle Untersuchung

4.2.1.1 XPS

Cytosin

Cytosin-Schichten wurden sukzessive aufgedampft und der Aufdampfprozess mithilfe einer Quarzwaage überwacht. Die Quarzwaage war für das verdampfte Cytosin nicht parametrisiert, da dafür die erforderlichen Daten, wie die Dichte des Cytosins in der Schicht, nicht bekannt sind. Die in der Tab. 4.10 angegebenen absoluten Schichtdicken der Quarzwaage sind daher mit einem großen Fehler behaftet, die relative Änderung der Schichtdicken (das Verhältnis der Schichtdicken zueinander) ist dagegen zuverlässig.²

Tabelle 4.10: Vergleich der Schichtdickenmessungen der Cytosin-Serie auf Gold: Quarz und XPS

Schicht	Schichtdicke Quarz (nm)	Schichtdicke XPS (nm)
Substrat (Au)	0	0
1	0,1	0,3
2	0,1	0,9
3	0,3	1,4
4	0,6	3,7
5	0,9	5,7
6	1,2	7,1
7	3,5	>20*

In Abb. 4.14 ist die aus den XPS-Daten berechnete Schichtdicke (mittels Gl. 3.5) gegen die durch den Inficon ermittelte Schichtdicke während des Aufdampfprozesses aufgetragen. Die berechnete Regressionsgerade durch alle Punkte zeigt eine Steigung von 6,3. Zum Vergleich ist die ermittelte Regressionsgerade durch Weglassen des letzten Punkts

²

* Die Bestimmung der Schichtdicke von >20 nm erfolgte anhand des trotz der schon extrem großen Schichtdicke noch sehr schwach vorhandenen Goldsignals. Dieser Absolutwert ist kritisch zu betrachten.

4 Studie an DNA und RNA Schichten

in die Abb. eingetragen. Diese zeigt eine Steigung von 6,0. Die Steigung ist der Kalibrierungsfaktor für die Quarzwaage. Die Steigungen in beiden Fällen ist ungefähr gleich; hiermit können die notwendigen Daten für die Parametrisierung der Quarzwaage gewonnen werden, da dies aber keine zusätzlichen Informationen liefern kann, wurde darauf verzichtet. Man kann bei den ermittelten Werten keine Abweichung vom linearen Verhalten erkennen. Dies ist ein Indikator dafür, dass keine Änderung im Wachstumsmode, wie sie z.B. beim Wechsel von einem Lagen- zu einem Inselwachstum zu beobachten wäre, stattfindet.

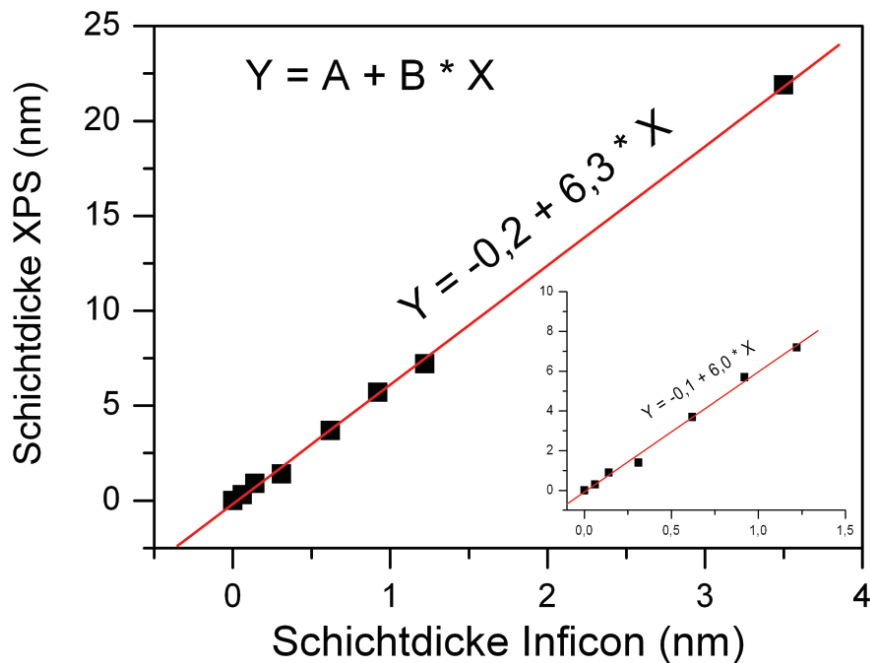


Abbildung 4.14: Vergleich der aus den XPS-Daten berechneten Schichtdicken mit den experimentell ermittelten Schichtdicken (Inficon). Die aus den Daten berechnete Regressionsgerade zeigt ein lineares Verhalten mit einer Steigung von 6,3.

In Abb. 4.15 sind die C1s-, N1s- und O1s-Rumpfelektronenspektren von Cytosin in verschiedenen Schichtdicken gezeigt. Für dieses Experiment wurden die Schichtdicken so gewählt, um (1) mögliche Verschiebungen des tautomeren Gleichgewichts bei Cytosin, und (2) mögliche Grenzflächeneffekte genauer zu untersuchen. Die spektroskopische Zuordnung der einzelnen Atome im Cytosinmolekül wurde bereits in Kapitel 4.1.2 durch-

4.2 Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold

geführt und ausführlich diskutiert. Die einzelnen Spektren sind auch in der Schichtdickenserie gut aufgelöst dargestellt und gut analog Kapitel 4.1.2 zuzuordnen. Einen signifikanten Unterschied zu den Spektren der dicken Schicht von Cytosin (>20 nm) sieht man in den N1s-Spektren von Cytosin; daher liegt der Schwerpunkt dieser Auswertung auf den N1s-Spektren.

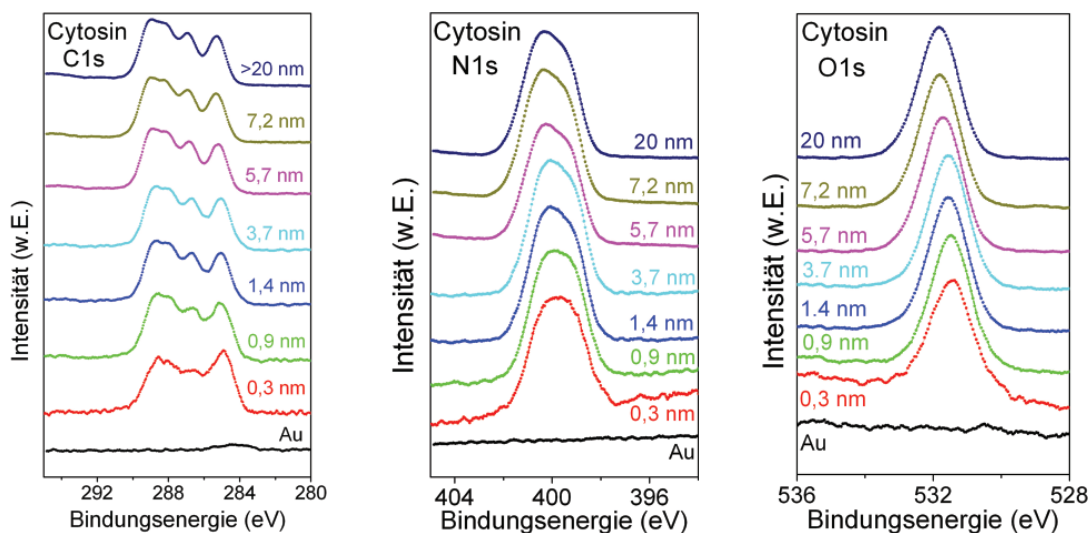


Abbildung 4.15: C1s-, N1s- und O1s-Rumpfelektronenspektren von Cytosin in einer Schichtdickenserie von 0,3 bis >20 nm auf Gold.

N1s-Rumpfelektronenspektren. In Abb. 4.15 ist eindeutig zu erkennen, dass sich die Peakform in der Serie von 0,3 bis 20 nm deutlich ändert. Während bei 0,3 und 0,9 nm die Peakform der N1s-Spektren nur eine leichte Verbreiterung, die sehr homogen wirkt, zeigt, erscheinen die N1s-Peaks der dickeren Schichten (1,4 nm bis >20 nm) inhomogen zu niedrigeren Bindungsenergien verbreitert. In Kapitel 4.1.2 wurde die quantitative Analyse für die Schicht >20 nm bereits ausführlich dargestellt und diskutiert. In den Abb. 4.16, 4.17 und 4.18 ist der numerische Fit für verschiedene Schichtdicken (0,3 nm, 1,4 nm und 5,7 nm) dargestellt [80]. Die Grafiken enthalten die experimentellen Spektren, die Fitkomponenten mit Untergrund und die Residuen des Fits. Die Bandenanalysen wurden mit weitgehend identischen Voigt-Profilen für jede Komponente durchgeführt.

4 Studie an DNA und RNA Schichten

Für die Peakfits der verschiedenen Schichtdicken wurden jeweils zwei Modelle ausgewählt:

1. Die Bandenanalyse wurde unter der Annahme durchgeführt, dass sich das GGW der Cytosinmoleküle auf seiten der Imino-Oxo-Form befindet (Struktur **1f**, siehe Kapitel 4.1.2), d.h. es müssen zwei Stickstoffatome mit nahezu gleicher Umgebung ($=C-N1'H-C=O$ und $O=C-N1H-C=$) zu einem Stickstoffatom mit anderer Umgebung ($=N2H$) im Verhältnis 2:1 vorliegen. Für die Kurvenanpassung wurde daher ein etwas breiterer Peak, der die beiden nahezu gleichen Zustände als ein Peak berücksichtigt sowie ein zweiter Peak mit der halben Peakfläche eingefittet.
2. Die Bandenanalyse wurde unter der Annahme durchgeführt, dass sich das GGW der Cytosinmoleküle auf seiten der Amino-Oxo-Form befindet (Struktur **1b**, siehe Kapitel 4.1.2), d.h. es müssen drei Stickstoffatome mit unterschiedlicher Umgebung ($-N1'=$, $-N1H-$, $-N2H_2$) im Verhältnis 1:1:1 vorliegen. Daraus ergibt sich für die Kurvenanpassung das drei Peaks mit gleicher Breite und Intensität verwendet wurden.

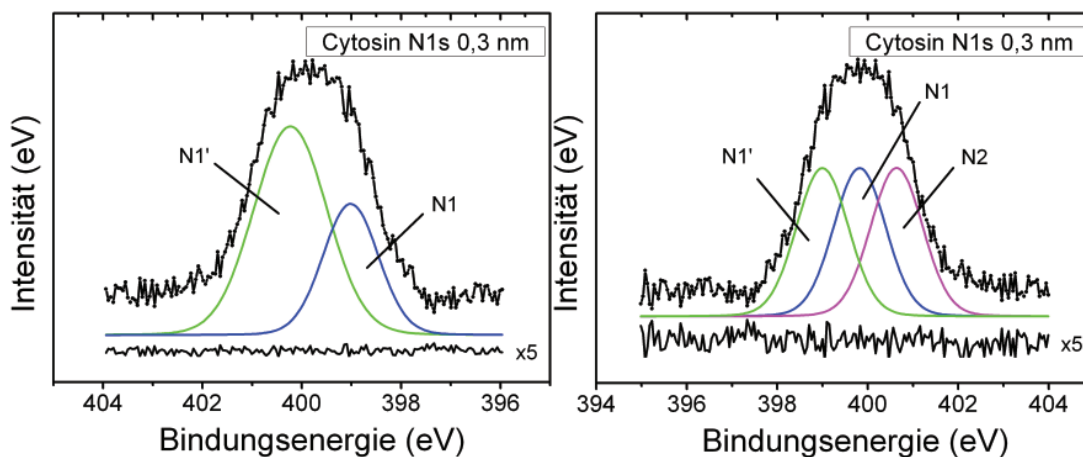


Abbildung 4.16: Numerischer Fit für 0,3 nm Schichtdicke von Cytosin auf Gold. In den Abb. sind die experimentellen Spektren, die Fitkomponenten mit Untergrund und die Residuen des Fits eingezeichnet.

4.2 Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold

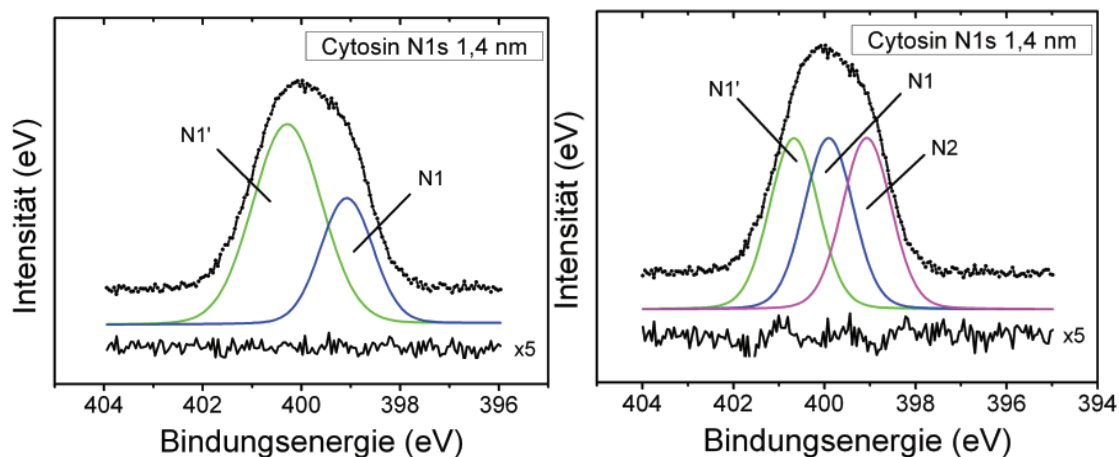


Abbildung 4.17: Numerischer Fit für 1,4 nm Schichtdicke von Cytosin auf Gold. In den Abb. sind die experimentellen Spektren, die Fitkomponenten mit Untergrund und die Residuen des Fits eingezeichnet.

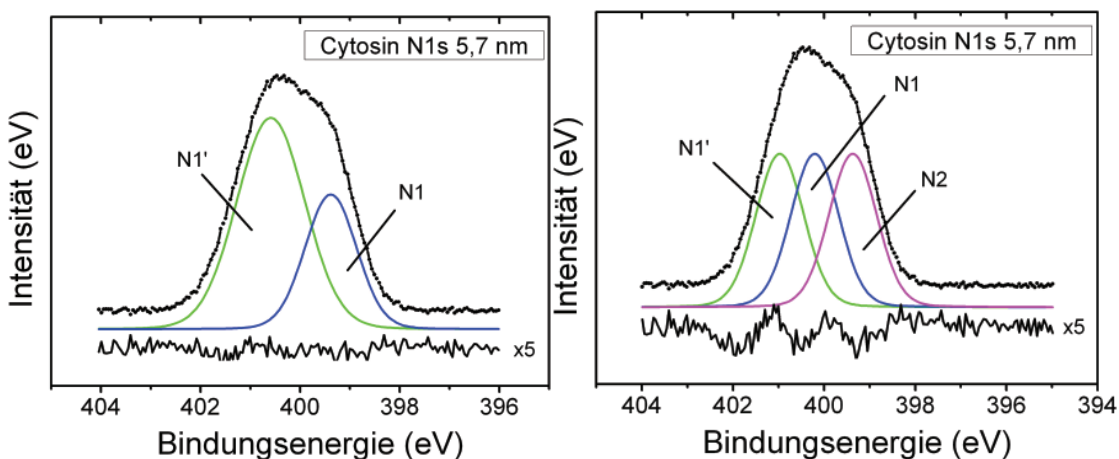


Abbildung 4.18: Numerischer Fit für 5,7 nm Schichtdicke von Cytosin auf Gold. In den Abb. sind die experimentellen Spektren, die Fitkomponenten mit Untergrund und die Residuen des Fits eingezeichnet.

Diskussion der Bandenanalysen der N1s-Rumpfelektronenspektren. Auffällig ist, dass in der dünnsten Schicht (0,3 nm) jeweils beide tautomeren Formen separat voneinander vorliegen können. Es ist mit den verwendeten Modellen jeweils eine gute Kurvenanpassung mit 2 und mit 3 eingefitteten Peaks möglich. Unter der Annahme, dass es sich hier um ein Vorliegen der Imino-Oxo-Form handelt (**1f**), war das Ergebnis des Peakfits ein leicht verbreiteter Gauss-Peak mit einer HWB von 1,7 eV für die zwei Stickstoffkomponenten mit nahezu gleicher Umgebung und ein Gauss-Peak mit einer HWB

4 Studie an DNA und RNA Schichten

von 1,3 eV für die Stickstoffkomponente mit anderer Umgebung. Das aus dem Peakfit erhaltene Verhältnis der Stickstoffkomponenten entspricht einem Verhältnis von 2:1 ($=\text{C-N1}'\text{H-C=O}$ und $\text{O=C-N1H-C}=\text{N2H}$). Die daraus erhaltenen HWB der Lorentz-Peaks von 0,1 eV befinden sich in guter Übereinstimmung mit der Bandenanalyse von organischem Material [86]. Unter der Annahme, dass es sich hier um ein Vorliegen der Amino-Oxo-Form (**1b**) handelt, war das Ergebnis des Peakfits drei Gauspeaks mit jeweils einer HWB von 1,3 eV mit gleicher Intensität und äquidistanten Energieabständen [BE = 400,6 eV ($-\text{N1}'=$), 399,8 eV ($-\text{N1H-}$) und 399,0 eV ($-\text{N2H}_2$)]. Dies entspricht einem Verhältnis der Stickstoffkomponenten von 1:1:1 ($-\text{N1}'=$ / $-\text{N1H-}$ / $-\text{N2H}_2$). Auch die hier erhaltenen HWB der Lorentz-Peaks von 0,1 eV befinden sich in guter Übereinstimmung mit der Bandenanalyse von organischem Material [86]. Die Residuen zeigen bei beiden Modellen ein Rauschen, das keiner signifikanten Abweichung des Fits unter Kurve entspricht.

Die Bandenanalysen der 0,9 nm Schicht zeigen unter Annahme des Modells für die Imino-Oxo-Form (**1f**) auch wieder einen leicht verbreiterten Gauss-Peak mit einer HWB von 1,6 eV für die zwei Stickstoffkomponenten mit nahezu gleicher Umgebung und einen Gauss-Peak mit einer HWB von 1,2 eV. Die daraus erhaltene HWB der Lorentz-Peaks beträgt auch hier wieder 0,1 eV. Das daraus resultierende Verhältnis der Stickstoffkomponenten entspricht auch hier 2:1 ($=\text{C-N1}'\text{H-C=O}$ und $\text{O=C-N1H-C}=\text{N2H}$). Das Residuum des Fits zeigt auch hier ein natürliches Rauschen, das keiner signifikanten Abweichung des Fits unter der Kurve entspricht. Die Bandenanalyse für das Modell der Amino-Oxo-Form (**1b**) zeigt hier am Residuum dagegen an den Flanken des N1s-Peaks schon leichte Abweichungen. Das Ergebnis des Peakfits zeigt drei Gauss-Peaks mit jeweils einer HWB von 1,2 eV mit gleicher Intensität und äquidistanten Energieabständen [BE = 400,7 eV ($-\text{N1}'=$), 399,9 eV ($-\text{N1H-}$) und 399,1 eV ($-\text{N2H}_2$)]. Die HWB der erhaltenen Lorentz-Peaks betragen auch hier 0,1 eV.

Den nächsten entscheidenden Hinweis auf das mögliche Vorliegen der unterschiedlichen

4.2 Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold

tautomeren Formen liefert die 1,4 nm dicke Schicht. Der Peakfit mit dem Modell der Imino-Oxo-Form (**1f**) ergibt auch hier wieder einen leicht verbreiterten Gauss-Peak mit einer HWB von 1,6 eV für die zwei Stickstoffkomponenten mit nahezu gleicher Umgebung und einen Gauss-Peak mit einer HWB von 1,2 eV. Die daraus erhaltene HWB der Lorentz-Peaks beträgt auch hier 0,1 eV. Das daraus resultierende Verhältnis der Stickstoffkomponenten entspricht auch wieder dem Verhältnis von 2:1 ($=\text{C}-\text{N1}'\text{H}-\text{C}=\text{O}$ und $\text{O}=\text{C}-\text{N1H}-\text{C}=\text{N2H}$). Das Residuum zeigt keine signifikanten Fehler der Bandenanalyse. Allerdings zeigt ab dieser Schichtdicke das Modell der Amino-Oxo-Form (**1b**) deutliche Abweichungen am Residuum, das über ein natürliches Rauschen hinausgeht. Das Ergebnis des Peakfits zeigt auch hier drei Gauss-Peaks mit jeweils einer HWB von 1,2 eV mit gleicher Intensität und äquidistanten Energieabständen [BE = 400,7 eV ($-\text{N1}'=$), 399,9 eV ($-\text{N1H}-$) und 399,1 eV ($-\text{N2H}_2$)]. Dies entspricht dem Stickstoffkomponenten-Verhältnis von 1:1:1 ($-\text{N1}'=$ / $-\text{N1H}-$ / $-\text{N2H}_2$). Die HWB der erhaltenen Lorentz-Peaks betragen 0,1 eV. Das Ergebnis des Peakfits unter der Annahme, dass die Amino-Oxo-Form (**1b**) vorliegt, ist der Beginn der systematischen Abweichung des Peakfits bis hin zur dicken Schicht (>20 nm), die bereits ausführlich in Kapitel 4.1.2 beschrieben und diskutiert ist.

Bei dem Modell der Imino-Oxo-Form (**1f**) verhält es sich während des Peakfits der weiteren Schichtdicken (3,7 nm, 5,7 nm, 7,2 nm und >20 nm) anders. Das Verhältnis der Stickstoffkomponenten von 2:1 ($=\text{C}-\text{N1}'\text{H}-\text{C}=\text{O}$ und $\text{O}=\text{C}-\text{N1H}-\text{C}=\text{N2H}$) kann weiter bestätigt werden. Auch die Gauss-Peaks bleiben mit HWB von 1,6 eV für die Stickstoffkomponenten mit nahezu gleicher Umgebung identisch. Die HWB der erhaltenen Lorentz-Peaks betragen auch hier 0,1 eV. Leichte Abweichungen von dem Trend zeigen sich erst bei der 3,7 nm dicken Schicht, die aber im Vergleich zu dem Modell der Amino-Oxo-Form (**1b**) nicht so deutlich ausgeprägt sind. Die leichten Abweichungen des Peakfits bleiben bis zur 7,2 nm dicken Schicht erhalten, eine deutlich erkennbare Abweichung zeigt sich erst in der dicken Schicht (>20 nm).

4 Studie an DNA und RNA Schichten

Die Bandenanalysen lassen den Schluss zu, dass in Abhängigkeit von der Schichtdicke unterschiedliche tautomere Formen vorliegen – in „dünnen“ Schichten ($< 3,7$ nm) liegt die Imino-Oxo-Form bevorzugt vor, während in „dickeren“ Schichten ($\geq 3,7$ nm) die Amino-Oxo-Form hinzukommt und zur dominanten Spezies wird. Hierbei kann eine Wechselwirkung der Cytosinmoleküle mit der Goldfolie nicht gänzlich ausgeschlossen werden, wobei Untersuchungen auf anderen Substraten, wie z.B. Ito (Kapitel 4.4.2), zeigen ein quasi identisches Verhalten. Die Wechselwirkung der Goldfolie mit den DNA/RNA-Schichten erscheint daher gering.

C1s- und O1s-Rumpfelektronenspektren. Vergleicht man die C1s und O1s Rumpfelektronenspektren aus Abb. 4.15 mit den C1s- und O1s-Spektren aus Kapitel 4.1.2, so kann man keine signifikanten Änderungen bezüglich der Peakpositionen bzw. -breiten erkennen. Die C1s- und O1s-Spektren der Schichtdickenserie entsprechen weitestgehend den Spektren der dicken Schichten. Auch weitere Untersuchungen wie Bandenanalyse und Bildung von Differenzspektren liefern keine zusätzlichen Informationen.

Uracil

In Abb. 4.19 sind die C1s-, N1s- und O1s-Rumpfelektronenspektren von Uracil in verschiedenen Schichtdicken gezeigt. Die Schichten wurden analog zu den Cytosinschichten sukzessive aufgedampft und berechnet (Schichtdicke) und während des Aufdampfprozesses mithilfe einer Quarzwaage überwacht. Im Gegensatz zu Cytosin kann man bei Uracil keine signifikanten Änderungen an den N1s- und O1s-Spektren erkennen. Ebenso zeigen die C1s-Spektren ein konstantes Wachstumsverhalten, bei den niedrigen Bedeckungen wird das Spektrum durch das Kohlenstoffsignal des Substrates noch beeinflusst. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Moleküle in den jeweiligen Schichtdicken analog der dicken Schicht (>20 nm) vorliegen und die einzelnen Atome entsprechend zugeordnet werden können (siehe Kapitel 4.1.2).

4.2 Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold

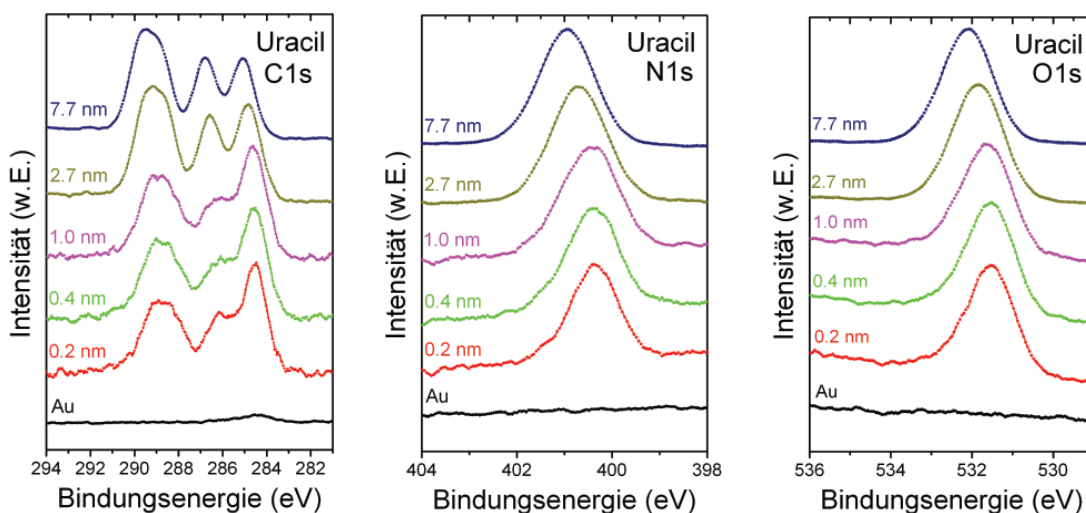


Abbildung 4.19: C1s-, N1s- und O1s-Rumpfelektronenspektren von Uracil in verschiedenen Schichtdicken.

Thymin

In Abb. 4.20 sind die C1s-, N1s- und O1s-Rumpfelektronenspektren von Thymin in verschiedenen Schichtdicken gezeigt. Die Schichten wurden sukzessive aufgedampft und während des Aufdampfprozesses mithilfe einer Quarzwaage überwacht. Auch bei Thymin kann man – wie auch bei Uracil – keine signifikanten Änderungen in den Spektren der Schichtdickenserie erkennen. Daher kann auch hier davon ausgegangen werden, dass die Moleküle in den jeweiligen Schichtdicken analog der dicken Schicht (>20 nm) vorliegen und die einzelnen Atome entsprechend zugeordnet werden können (siehe Kapitel 4.1.2).

Während des Aufdampfprozesses war auffällig, dass sich das Schichtwachstum in Abhängigkeit von der Zeit anders verhalten hat als bei den Basen Cytosin und Uracil. Daher wurden im Hinblick auf die mögliche Mobilität der Moleküle zeitaufgelöste Experimente (XPS) mit einer aufgedampften, dicken Schicht Thymin auf Gold durchgeführt, die ausführlich in Kapitel 4.3 beschrieben und diskutiert sind.

In den aufgenommenen Thyminschichten wurde eine starke Peakverschiebung ($\Delta \approx 1,7$ eV) in der Schicht >10 nm beobachtet, die durch eine Aufladung oder Änderung der Aus-

4 Studie an DNA und RNA Schichten

trittsarbeit zu erklären ist. Die Austrittsarbeiten und deren Änderungen werden mit UPS-Messungen im nachfolgenden Kapitel genauer beschrieben.

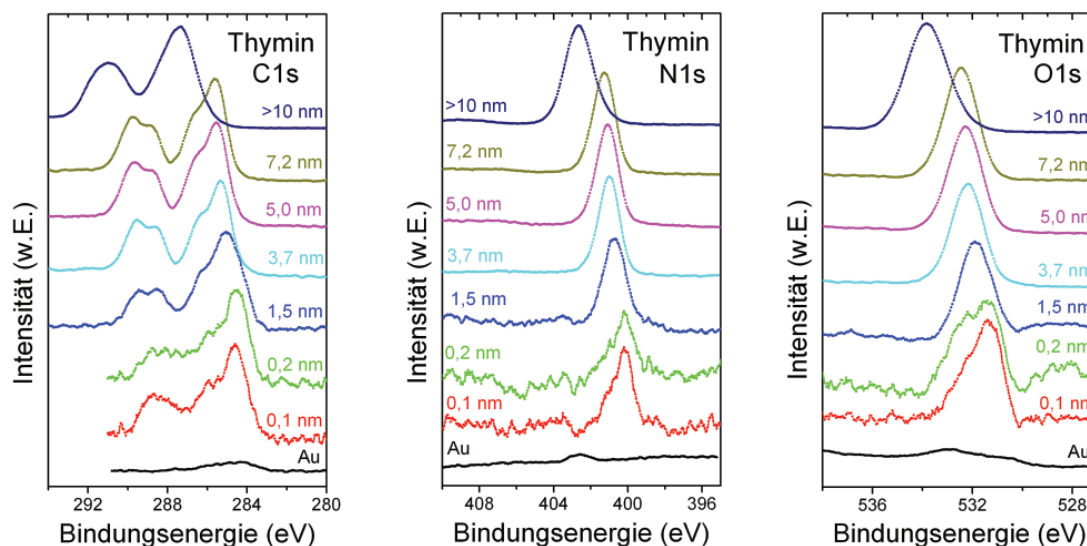


Abbildung 4.20: C1s-, N1s- und O1s-Rumpfelektronenspektren von Thymin in verschiedenen Schichtdicken. Bis zur Schichtdicke von 1,5 nm sind Differenzspektren zur Korrektur des Untergrundes dargestellt.

4.2.1.2 UPS

In diesem Abschnitt werden die UPS Spektren der Schichtdickenserien von Cytosin, Uracil und Thymin betrachtet und diskutiert. Die UPS-Spektren wurden an denselben Proben durchgeführt, die in Abschnitt 4.2.1.1 beschrieben sind. Bei der Präparation der Goldfolie wurde sehr großer Wert auf die Sauberkeit des Substrats gelegt und vor dem Bedampfungsprozess die Austrittsarbeit bestimmt. In der Literatur ist die Austrittsarbeit von Gold (Folie sowie die verschiedenen Einkristalloberflächen) mit Werten, die zwischen 5,0–5,3 eV liegen, beschrieben [107, 108].

Aus den UPS-Spektren wurden die Austrittsarbeiten, die Energielage des höchsten besetzten Zustandes (HOMO) bestimmt und damit auch die Ionisationspotenziale ermittelt. Zusätzlich wurden auch die Positionen der in den Spektren sichtbaren besetzten Zustände bestimmt. Während die Änderung der Austrittsarbeiten aus der Verschiebung der minima-

4.2 Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold

len kinetischen Energie der Sekundärelektronen (Cutoff) schon bei kleinen Bedeckungen zuverlässig möglich ist, ist die Bestimmung der Energielage der besetzten Zustände der adsorbierten Schichten und damit auch der HOMOs und Ionisationspotenziale erst bei dickeren Schichten möglich, bei denen die Spektren nicht durch das UPS-Spektrum des Substrats dominiert wird. In den Abb. 4.21, 4.22 und 4.23 sind die Messdaten der Schichtdickenserien der verschiedenen DNA- und RNA-Basen auf Gold dargestellt.

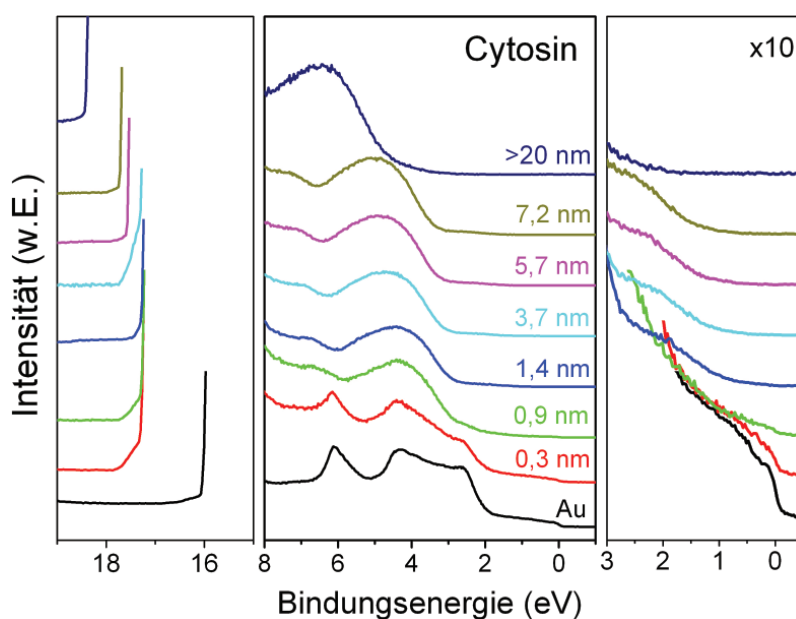


Abbildung 4.21: Schichtdickenserie von Cytosin auf Gold.

Austrittsarbeiten

Die Austrittsarbeit von Gold ändert sich schon bei kleinen Bedeckungen dramatisch. Die sehr kleine Streuung der Anfangsaustrittsarbeit ohne aufgedampfte Schichten zeigt, dass die Goldsubstrate sehr sauber durch Sputtern mit Argon-Ionen zu Beginn der Versuche präpariert waren. Die Austrittsarbetsänderungen sind daher aussagekräftiger bezüglich der Reinheit des Substrats als die XPS-Messungen.

In Abb. 4.24 sind die Austrittsarbeiten von Cytosin, Thymin und Uracil in Abhängigkeit von der Schichtdicke gezeigt, die aus den Cutoffs bestimmt wurden.

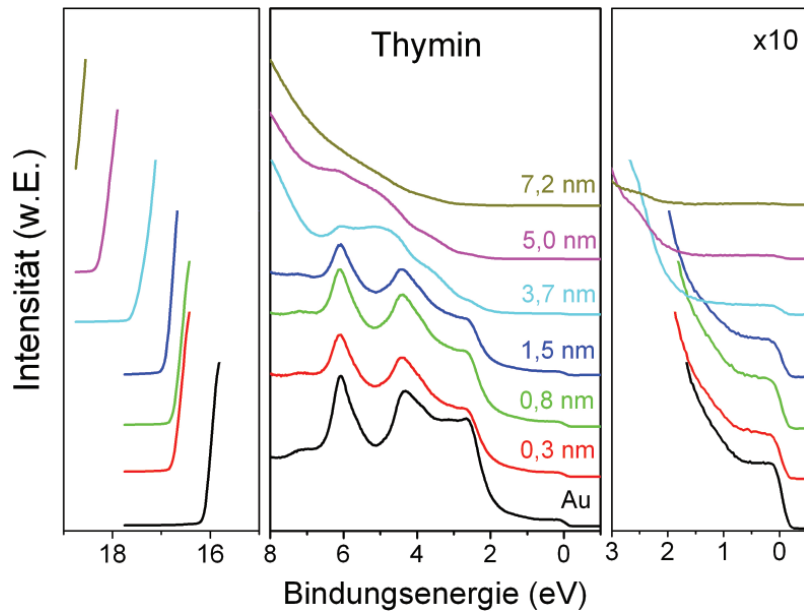


Abbildung 4.22: Schichtdickenserie von Thymin auf Gold.

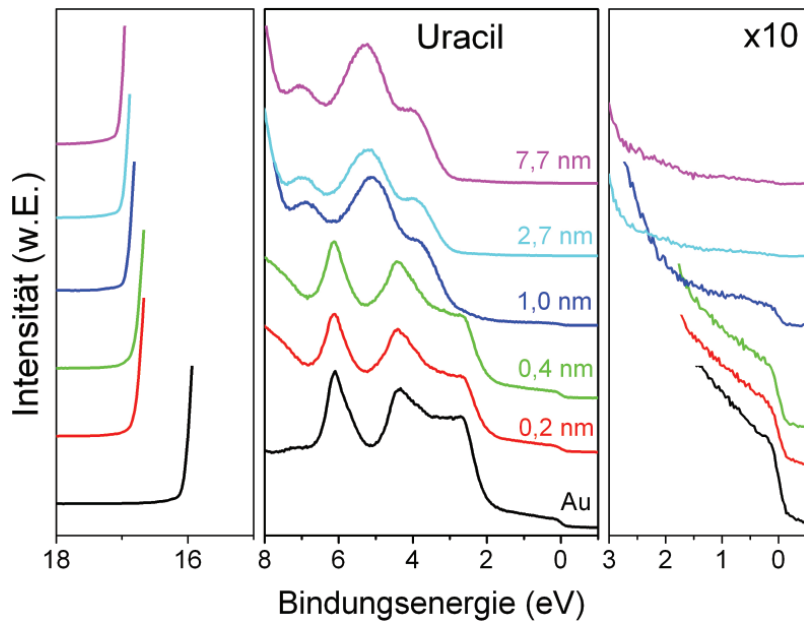


Abbildung 4.23: Schichtdickenserie von Uracil auf Gold.

Das reine Goldsubstrat besitzt eine Austrittsarbeit von 5,2 eV [68]. Bei der Adsorption von Cytosin fällt die Austrittsarbeit anfangs bei einer Schichtdicke von 0,3 nm sehr stark ab (3,9 eV) und bleibt dann mit zunehmender Schichtdicke vorerst konstant, sodass in den ersten drei Schichten (0,3 nm, 0,9 nm und 1,4 nm) ein leichter Anstieg der Austritts-

4.2 Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold

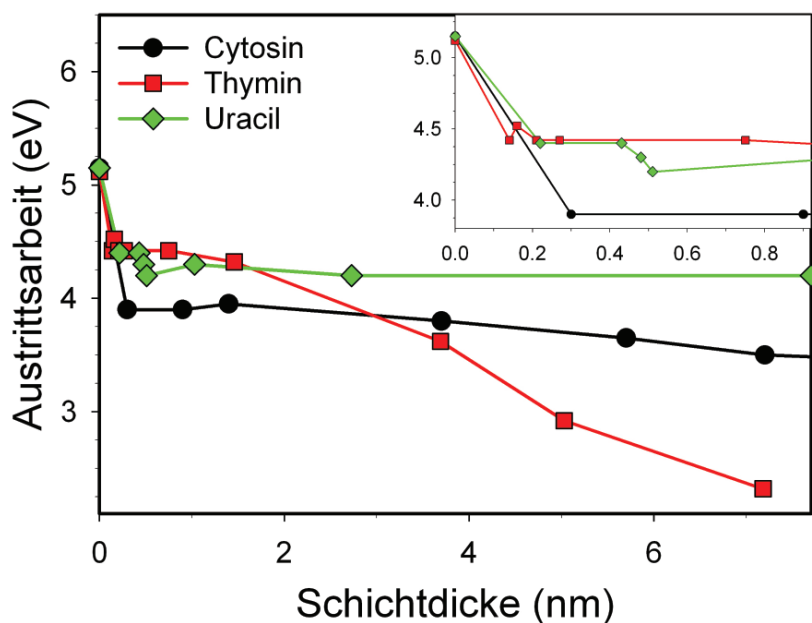


Abbildung 4.24: Vergleich der Austrittsarbeiten von Cytosin, Thymin und Uracil als Funktion der Schichtdicke.

arbeit erkennbar ist. Erst ab einer Schichtdicke von 2,7 nm ändert sich die Steigung der Kurve deutlich, d.h. die Austrittsarbeiten nehmen ab. Hier kann man eine Änderung der Molekülstrukturen bzw. eine Änderung der Ausrichtung der Dipolmomente der Moleküle erkennen, die mit einem Wechsel der verschiedenen tautomeren Formen des Cytosins verbunden sein kann. Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die aus den XPS- und FTIR-Daten gewonnen wurden und in diesem Kapitel ausführlich diskutiert werden.

Das Thymin zeigt ein generell anderes Verhalten als Cytosin und Uracil – bei den Thymin-Schichten (Abb. 4.24) findet man eine starke Abnahme der Austrittsarbeit mit zunehmender Schichtdicke. Daher werden im Folgenden die Austrittsarbeitänderungen ($\Delta\phi$) genauer diskutiert.

Diskussion der Austrittsleistungsänderungen des Thymins

Das Dipolfeld senkrecht zur Oberfläche, das bei der Adsorption an der Oberfläche/Grenzfläche entsteht, verändert die Austrittsarbeit (vgl. 2.3.1). Bei allen drei Basen wird eine Änderung der Austrittsarbeit beobachtet, d.h., für alle Adsorbatsysteme scheint eine senkrechte Komponente des Dipolmoments vorhanden zu sein. Dies spricht für eine Ordnung in den Schichten.

Die Austrittsarbeit fällt mit zunehmender Schichtdicke kontinuierlich ab, auch bereits bei sehr geringen nominellen Schichtdicken (von 0,2 bis 0,7 nm), dies zeigt, dass sich die Thymin-Moleküle auf der Oberfläche so adsorbieren, dass ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche vorhanden ist und sich dies auch bei größeren Schichtdicken in vergleichbarer Orientierung fortsetzt (Abb. 4.24). Die Änderung der Austrittsarbeit, die mit einer Ausrichtung der Dipolmomente gekoppelt ist, lässt eine (partiell) geordnete Adsorptionsstruktur erwarten, da diese Ausrichtung schichtübergreifend stattfindet. D.h., die Orientierung auf der Oberfläche setzt sich in den weiteren Schichten fort.

Bei der Adsorption von Uracil auf Gold haben die Austrittsleistungsänderungen – im Gegensatz zu den Thymin-Schichten – nur eine geringe Schichtdickenabhängigkeit (Abb. 4.24). Dies kann daraus resultieren, dass die Dipolmomente der Moleküle nicht in allen Schichtdicken ausgerichtet sind. Befinden sich die Dipolmomente senkrecht zur Oberfläche, findet man eine Zu- oder Abnahme der Austrittsarbeit, d.h. im Fall der Uracil-Schichten finden sich die Dipolmomente entweder parallel zur Oberfläche oder weitgehend ungeordnet in alle Raumrichtungen. Dieser Unterschied ist erstaunlich, da sich Uracil und Thymin nur durch eine zusätzliche Methylgruppe im Thymin-Molekül unterscheidet. Daher wurde bei der Änderung der Austrittsarbeit ein weitgehend ähnliches Verhalten erwartet. Die gemessenen Austrittsarbeiten zeigen allerdings bei der Adsorption von Uracil ein völlig anderes Verhalten als bei der Adsorption von Thymin; nach der starken Absenkung der Austrittsarbeit auf 4,4 eV schon bei sehr kleinen Schichtdicken (0,2 nm) bleibt die Austrittsarbeit in den folgenden Schichtdicken nahezu unverändert. Die Ände-

4.2 Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold

rung der Austrittsarbeit bei der Adsorption des Uracils auch in den dünnen Schichten ist dabei deutlich kleiner als die bei der Adsorption des Thymins. Hierfür bieten sich drei Erklärungsmöglichkeiten an, die nachfolgend diskutiert werden:

1. Im Falle einer geordneten Adsorption ordnen sich die Dipolmomente der Uracilmoleküle parallel zur Oberfläche an. Dies würde auf eine völlig andere Bindung der Uracil-Moleküle an die Oberfläche gegenüber dem Thymin hindeuten.
2. Die Uracil-Moleküle adsorbieren in statistischer Orientierung in der Multilage, so dass die einzelnen Dipolmomente sich insgesamt weitgehend kompensieren. Dies setzt eine minimale WW zwischen den Uracil-Molekülen voraus, bzw. eine Gleichverteilung der Dipolausrichtungen in den Kondensationskeimen voraus.
3. Das Dipolmoment des Uracils ist deutlich kleiner als des des Thymins.

Der Unterschied in der Austrittsarbeit bei der Adsorption von Uracil und Thymin tritt schon bei sehr kleinen Schichtdicken auf, d.h. die beiden Adsorbate müssen schon in der Monolage deutliche Unterschiede in der Adsorbatstruktur zeigen. Unterschiede in der Adsorbatstruktur können zwar nicht ausgeschlossen sein, beide Moleküle sind jedoch sehr ähnlich, daher wird diese Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Austrittsarbeit bei der Adsorption nicht favorisiert. Die ersten beiden Erklärungsmöglichkeiten sind daher nicht wahrscheinlich und scheiden daher aus.

Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass das Dipolmoment des Uracils deutlich kleiner ist als das des Thymins, was sich auch in der deutlich unterschiedlichen Lösbarkeit [109, 110] der beiden DNA/RNA-Basen in Wasser (polares Lösungsmittel) widerspiegelt [111]. Die nur geringe Änderung der Austrittsarbeit mit zunehmender Schichtdicke spricht dafür und sie könnte darauf hindeuten, dass das Uracil in den Multilagene eher ungeordnet adsorbiert. Dieses Verhalten könnte durch ein geringeres Dipolmoment des Uracils – und eines daraus geringeren elektrischen Feldes in dem sich die Dipole der zusätzlich adsorbierten Moleküle ausrichten können – erklärt werden.

Das beim Thymin die Austrittsarbeit kontinuierlich mit steigender Schichtdicke abnimmt

4 Studie an DNA und RNA Schichten

(ca. 2,4 eV bei 7,2 nm) zeigt, dass die Dipolmomente über die komplette Schichtdicke gleich ausgerichtet sind. Dies ist ein Indikator für eine molekulare Orientierung, wie dies auch bei der Adsorption von Wasser bei Temperaturen oberhalb von 145 K beobachtet wurde [112].

Wie später in Kapitel 4.3 ausführlich beschrieben und diskutiert, weist das Thymin auf der Goldoberfläche eine gewisse Mobilität auf, die zusätzlich auch eine Ausrichtung der Moleküle in der adsorbierten Schicht erleichtern kann [112]. Die Mobilität von Uracil und Cytosin wurden nicht systematisch untersucht, Messungen an Schichten mit diesen Adsorbaten nach Stehenlassen über Nacht im UHV lieferten allerdings auch keine Hinweise auf eine vergleichbar hohe Mobilität der Moleküle. Cytosin-Schichten erwiesen sich auch nach 3 Monaten als stabil (siehe Kapitel 4.2.1.3).

Energielagen

Neben der Austrittsarbeit wurden auch die Peaklagen der Signale im UPS-Spektrum analysiert, sowie die Energielage der HOMOs für die verschiedenen DNA-Basen bestimmt. Hier kann es aufgrund der hohen Austrittsarbeitänderungen beim Thymin schon bei geringen nominellen Schichtdicken zu Aufladungseffekten kommen. Für die Auswertung der Energielagen wurden nur die Spektren dickerer Schichten (Cytosin: 7,2 nm; Thymin: 7,2 nm; Uracil: 7,7 nm) verwendet, da zu diesen Spektren das Goldsubstrat nicht mehr signifikant beiträgt. Die Abb. 4.27 zeigt den Bereich von -1 eV bis 12,5 eV, der Untergrund wurde mithilfe von Unifit abgezogen. Zum Vergleich sind die UPS-Spektren von dünneren Schichten (Cyt: 1,4; Thy: 1,5 nm; Ura: 1,0 nm; Abb. 4.25; Cyt: 3,7 nm; Thy: 3,7 nm; Ura: 2,7 nm; Abb. 4.26) ebenfalls dargestellt. Aus den gezeigten Spektren wurden die Energielagen der HOMOs und der Position der Peaklagen, die in Tab. 4.12 in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt sind, ermittelt.

4.2 Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold

Tabelle 4.12: Energielagen der HOMOs und Position der Peaklagen für Cytosin, Thymin und Uracil

Base	$\pi 1$	$\pi 2$	$\pi 3$	$\pi 4$	HOMO (eV)	IP (eV)
Cyt (7,2 nm)	4,8	7,2	9,7	-	3,2	6,7
Thy (7,2 nm)	5,2	8,3	11,7		3,8	6,1
Ura (7,7 nm)	4,0	5,2	7,0	9,2	1,1	5,3

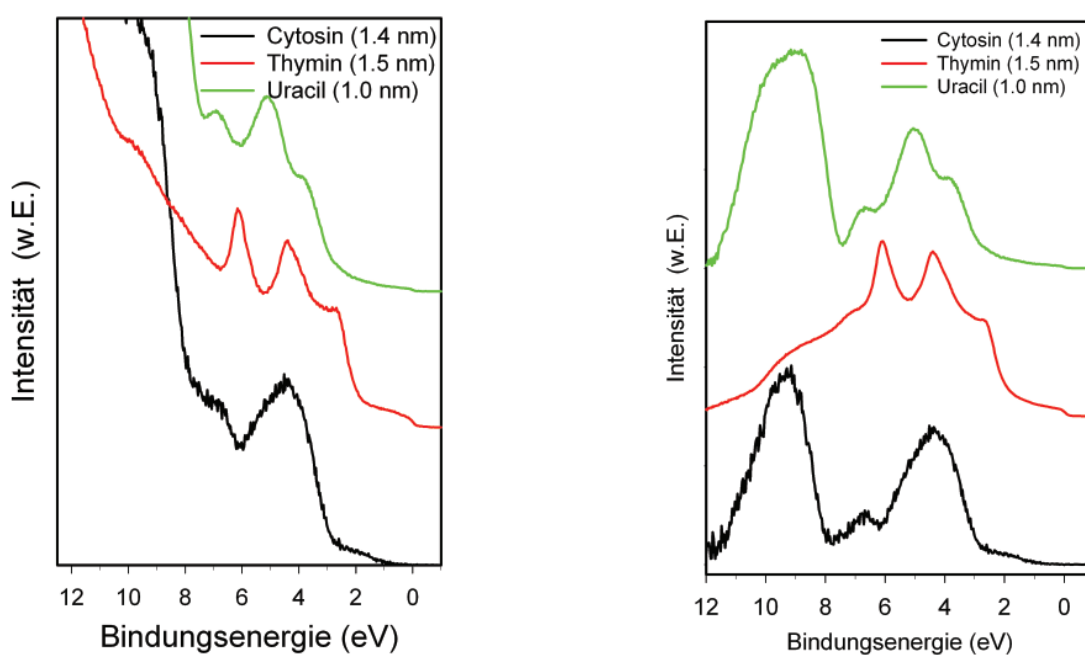


Abbildung 4.25: UPS-Spektren von adsorbierten DNA-/RNA-Basen auf Gold: 1,4 nm Cytosin, 1,5 nm Thymin und 1,0 nm Uracil. Links: Unbearbeitete Daten. Rechts: bearbeitete Spektren, der Untergrund wurde mithilfe von Unifit abgezogen.

Aus der Energielage der HOMOs und der Austrittsarbeiten wurden die Ionisationspotenziale bestimmt und sind in den Tab. 4.13, 4.14 und 4.15 aufgelistet. Die Energieniveaudigramme (SD für Cyt: 3,7 nm; SD für Thy: 3,7 nm; SD für Ura: 2,7 nm) sind in Abb. 4.28 dargestellt.

4 Studie an DNA und RNA Schichten

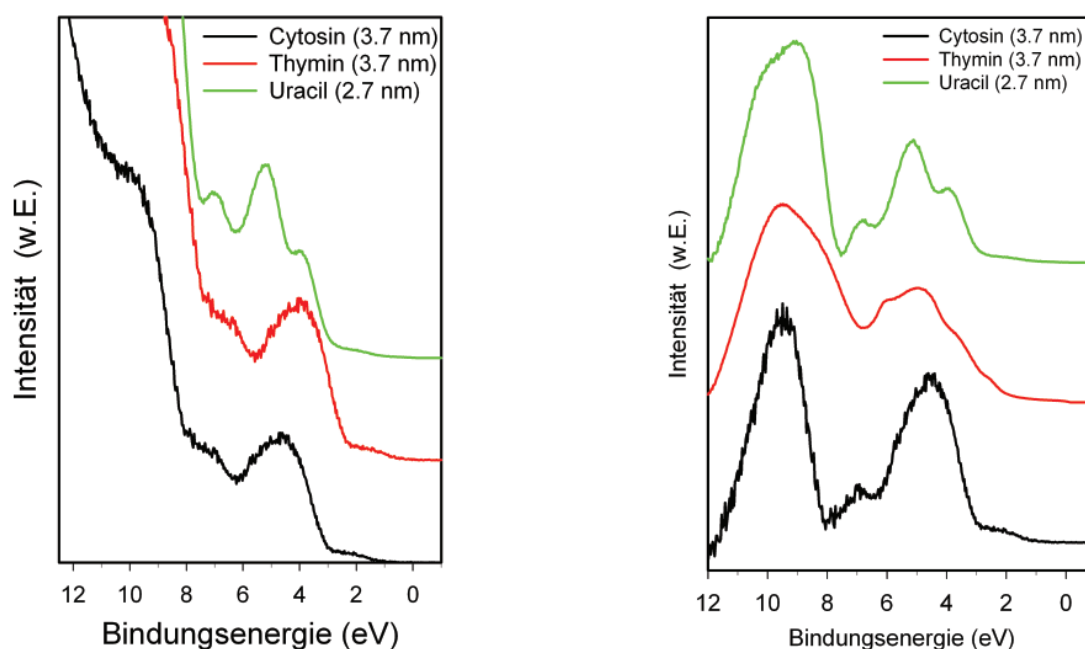


Abbildung 4.26: UPS-Spektren von adsorbierten DNA-/RNA-Basen auf Gold: 3,7 nm Cytosin, 3,7 nm Thymin und 2,7 nm Uracil. Links: Unbearbeitete Daten. Rechts: bearbeitete Spektren, der Untergrund wurde mithilfe von Unifit abgezogen.

Tabelle 4.13: Austrittsarbeiten, HOMOs und Ionisationspotenziale von Cytosin verschiedene Schichtdicken

SD (nm)	ϕ (eV)	HOMO (eV)	IP (eV)
Au	5,2		
0,3	3,9	3,1 (Überlapp mit Au)	7,0
0,9	3,9	2,6	6,5
1,4	4,0	2,8	6,8
3,7	3,8	3,0	6,8
5,7	3,7	3,1	6,8
7,2	3,5	3,2	6,7
>20	2,9	4,3	7,2

4.2.1.3 FTIR-Spektroskopie

Um weitere Informationen bezüglich der unterschiedlichen tautomeren Formen von Cytosin in dünnen Schichten zu erhalten, wurden zusätzliche FTIR-ATR-Spektren von aufgedampften Cytosinschichten mit einer nominalen Schichtdicke von 1 nm und 10 nm

4.2 Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold

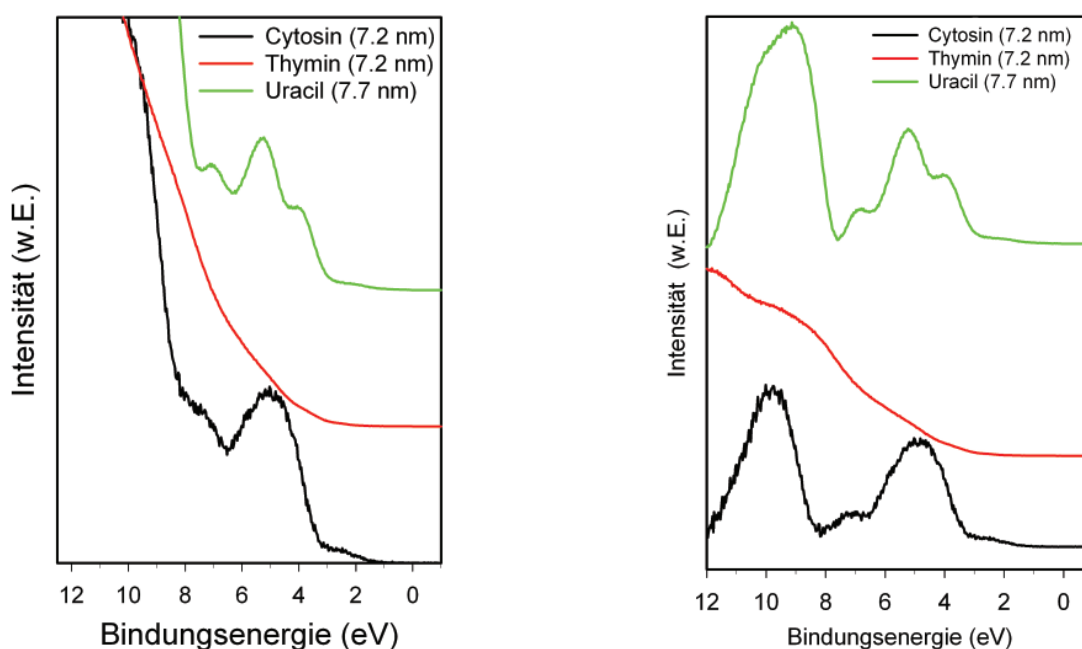


Abbildung 4.27: UPS-Spektren von adsorbierten DNA-/RNA-Basen auf Gold: 7,2 nm Cytosin, 7,2 nm Thymin und 7,7 nm Uracil. Links: Unbearbeitete Daten. Rechts: bearbeitete Spektren, der Untergrund wurde mithilfe von Unifit abgezogen.

Tabelle 4.14: Austrittsarbeiten, HOMOs und Ionisationspotenziale von Thymin verschiedene Schichtdicken

SD (nm)	ϕ (eV)	HOMO (eV)	IP (eV)
Au	5,1		
0,3	4,4		
0,9	4,4		
1,5	4,3		
3,7	3,6	2,3	5,9
5,0	5,0	2,7	5,6
7,2	2,3	3,8	6,1

aufgenommen. Dieser Vergleich ist in Abb. 4.29 dargestellt und die entsprechende Zuordnung der Schwingungsfrequenzen ist in Tab. 4.16 zu finden.

Vergleicht man den Bereich von $3750\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, so ist hier bereits ein signifikanter Unterschied in den Spektren zu erkennen. Während die Peaklagen der 10-nm-Schicht weitgehendst mit den Peaklagen der 50-nm-Schicht, welche in Transmissionstechnik aufgenommen wurde (Abb. 4.12), identisch sind, findet man bei der 1-nm-Schicht starke Peaklagen-

Tabelle 4.15: Austrittsarbeiten, HOMOs und Ionisationspotenziale von Uracil verschiedene Schichtdicken

SD (nm)	ϕ (eV)	HOMO (eV)	IP (eV)
Au	5,2		
0,2	4,4		
0,4	4,4		
1,0	4,3	0,3	4,6
2,7	4,2	0,9	5,1
7,7	4,2	1,1	5,3

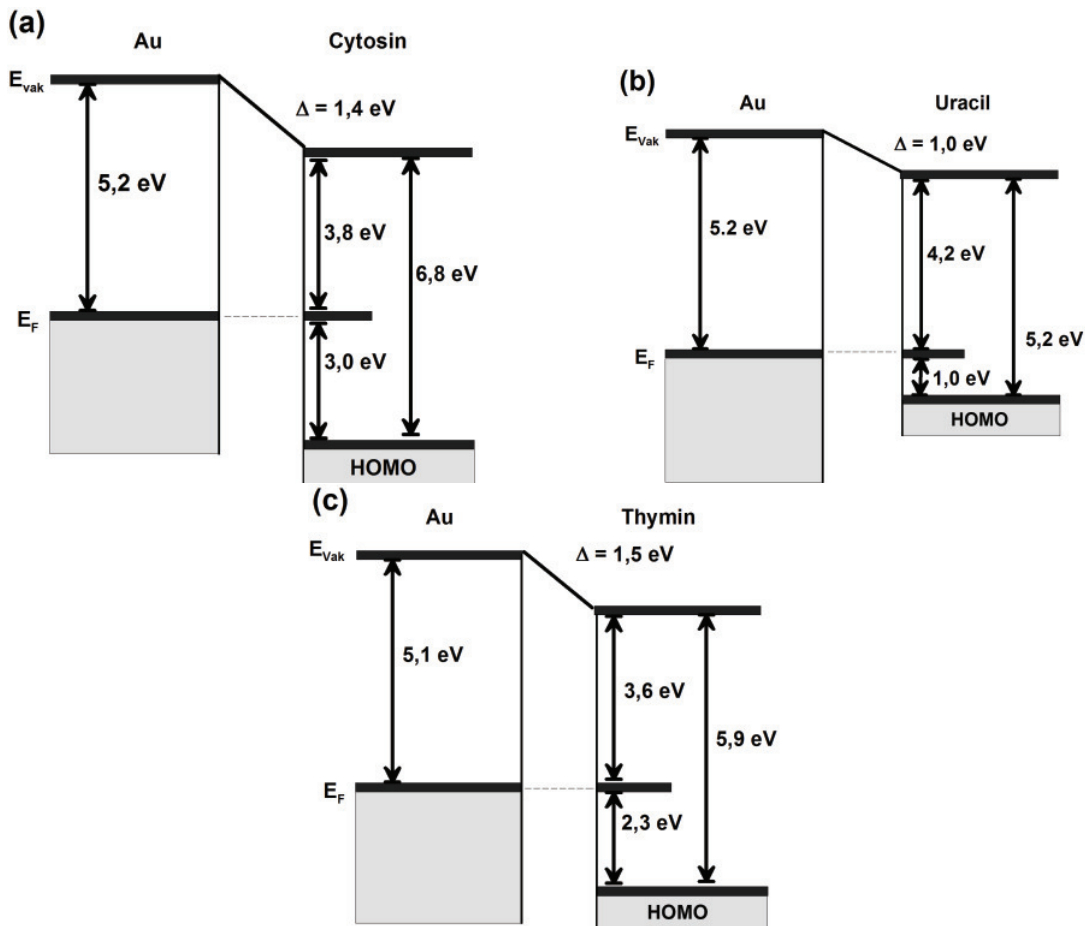


Abbildung 4.28: Vergleich der Energieniveaudiagramme von (a) Cytosin (SD = 3,7 nm); (b) Uracil (SD = 2,7 nm) und (c) Thymin (SD = 3,7 nm) auf Goldsubstrat.

verschiebungen – von Schwingungen die ausschließlich den unterschiedlichen Enamin- und Imin-Schwingungen zugeordnet werden können, d.h., das bei diesen Schwingungen immer ein Stickstoffatom beteiligt ist. Schwingungen ohne Stickstoffbeteiligung bleiben

4.2 Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold

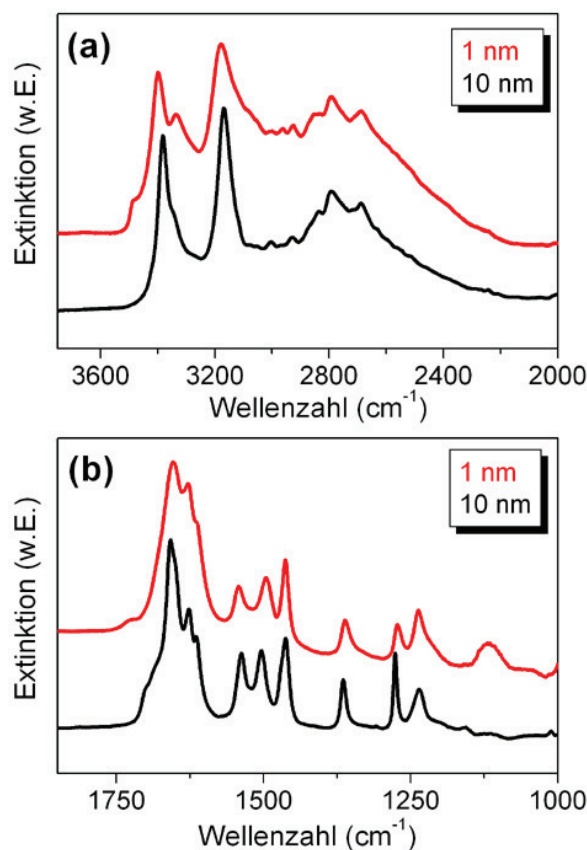


Abbildung 4.29: Vergleich der ATR-IR Spektren von Cytosin in zwei verschiedenen Schichtdicken (rot: 1 nm; schwarz: 10 nm) in den Wellenzahlenbereich von 3750–2000 cm^{-1} (a) und 1850–1000 cm^{-1} (b).

nahezu völlig unbeeinflusst und verschieben sich nur im Rahmen der Messungenauigkeit. Eine genaue Zusammenstellung der Bandenlagen der 1-nm- und 10-nm-Schicht mit entsprechender Zuordnung und Peaklagenverschiebung findet sich in Tab. 4.16.

Herauszuheben ist im Spektrum der 1-nm-Schicht eine Schulter, die sehr deutlich bei 3481 cm^{-1} zum Vorschein kommt und der asymmetrischen Enamin-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Diese Bande ist im Spektrum der 10-nm-Schicht bei sehr genauer Betrachtung als schwache Schulter erkennbar, und liegt im Vergleich zur 1-nm-Schicht um 59 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Diese Enamin-Valenzschwingung steht im Einklang mit der Enamin-Deformationsschwingung bei 1724 cm^{-1} (1-nm-Schicht), die im Vergleich zur dickeren 10-nm-Schicht um 24 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen ver-

4 Studie an DNA und RNA Schichten

Tabelle 4.16: Vergleich und Zuordnung der Schwingungsfrequenzen der ATR-Spektren von Cytosin (1 nm und 10 nm Schichtdicke)

Schichtdicke 1 nm ν (cm^{-1})	Schichtdicke 10 nm ν (cm^{-1})	Zuordnung	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
3481	3422 (sh)*	ν_{as} H-N7-R ₂	59
3398	3382	ν_{as} HN7=CR	16
3336	3343 (sh)	N3-H, N1-H (Ring)	7
3280 (sh)*	3276 (sh)*	ν_{s} H-N7R ₂	–
3179	3169	ν_{s} HN7=CR	10
3080 (sh)	–	-O=C-N3-H, O=C-N1-H (im festen Zustand)	–
3051	–	-O=C-N3-H, O=C-N1-H (im festen Zustand)	–
2928	2928	ν_{as} -CH	–
2837	2837	ν_{s} -CH	–
1724	1700	δ_{sc} NH ₂	24
1653	1659	ν C2=O	6
1629	1627	δ NH ₂	2
1613	1614	C6=N7- (konjugiert, zyklisch)	1
1534	1537	δ Sechsring, N3-H	3
1496	1503	δ_{sc} C6-N7, NH ₂	7
1462	1463	δ Ring	1
1361	1364	δ_{s} N1-H, C4-H, C5-H	3
1273	1276	δ alle H	3
1236	1236	δ Sechsring	–
* Nur als sehr schwache Schulter erkennbar			

schoben ist. Auch die Enamin-Deformationsschwingung, die in der 10-nm-Schicht bei 1503 cm^{-1} lokalisiert ist, findet sich um 8 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Um den Unterschied zwischen den einzelnen Stickstoffschwingungen zu demonstrieren, ist die Schwingung bei 1537 cm^{-1} (10-nm-Schicht) erwähnt. Diese Schwingung ändert sich bezüglich der Lage in der 1-nm-Schicht nur wenig – diese Deformationsschwingung wird dem Pyrimidinring bzw. dem Ringstickstoff zugeordnet (δ N3-H). Bei Betrachtung der Banden die der Imin-Form zugeordnet werden, findet man auch Peaklagenverschiebungen, die aber weniger stark ausgeprägt sind (siehe Tab. 4.16). Die beschriebenen, starken Bandenverschiebungen weisen eindeutig auf eine unterschiedliche

4.2 Schichtdickenuntersuchungen (Cyt, Ura, Thy) auf Gold

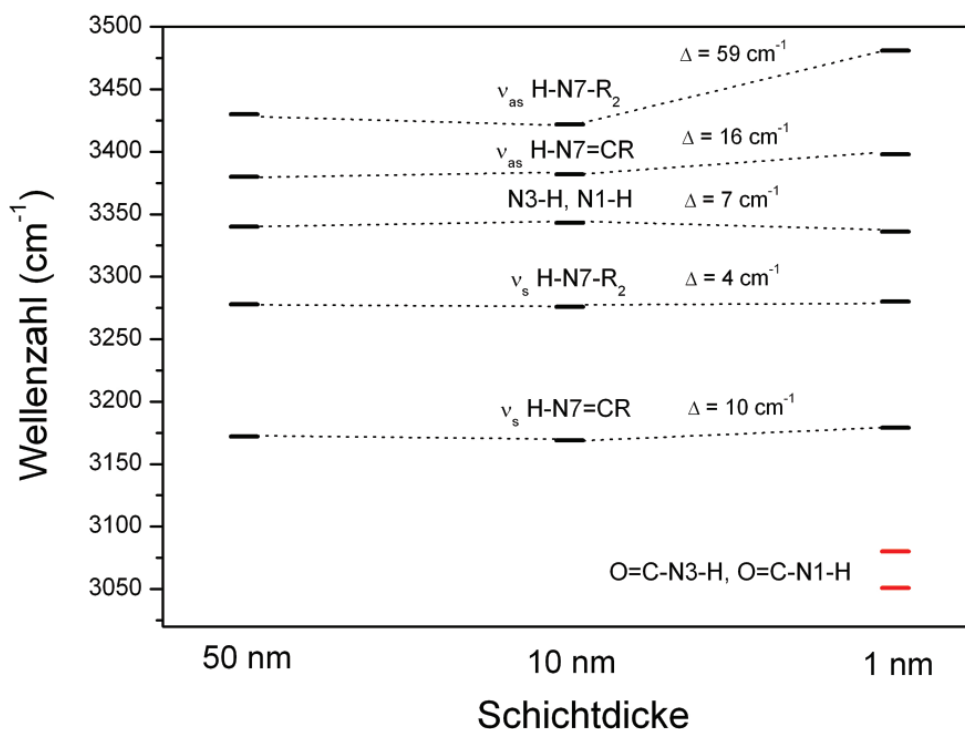


Abbildung 4.30: Vergleich der Bandenlagen von Cytosin-Schichten unterschiedlicher Schichtdicken (50 nm, 10 nm, 1 nm) im Wellenzahlenbereich von 3500–3100 cm^{-1} .

Konstellation der Moleküle in den jeweiligen Schichten (1 nm vs. 10 nm und 50 nm), unter Beteiligung der funktionellen Gruppen der beiden tautomeren Formen, hin. Die Peaklagen sind in Abb. 4.30 und 4.31 grafisch aufgetragen und verdeutlichen die stickstoffabhängigen Peaklagenverschiebungen.

Hier stellt sich nun die Frage, ob die Grenzfläche einen Einfluss auf die Ausbildung der unterschiedlichen Tautomeren hat bzw. die gegenseitige Wechselwirkung beeinflusst, da die Bandenlagen des Kohlenstoffgerüsts bzw. die der Ringschwingungen nahezu unbeeinflusst bleiben. Hierfür sind mehrere Erklärungen möglich:

- Eine Möglichkeit wäre, dass eine Substrat-Molekül-Wechselwirkung in der 1-nm-Schicht detektiert wird, denkbar wären die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen der Enamin- bzw. Imin-Gruppen und den Sauerstoffatomen (Si-O-Si) an der Oberfläche des Wafers (Silizium-Wafer mit nativer

4 Studie an DNA und RNA Schichten

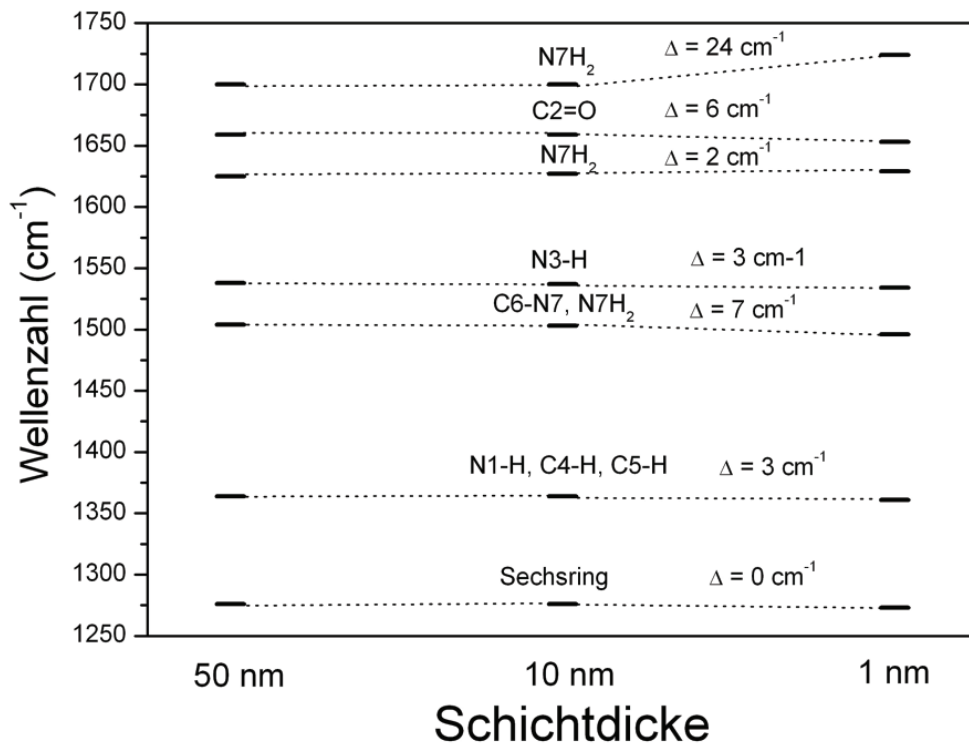


Abbildung 4.31: Vergleich der Bandenlagen von Cytosin-Schichten unterschiedlicher Schichtdicken (50 nm, 10 nm und 1 nm) im Wellenzahlenbereich von 1750–1350 cm⁻¹.

Oxidschicht,

- Ebenso ist es denkbar, dass Wasserstoffbrückenbindungen von Protonen an der Oberfläche (OH-terminierte Bindungen an der Oberfläche des Wafers) mit freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs (=O) bzw. des Stickstoffs (-NH₂) wechselwirken.
- Eine weitere Möglichkeit kann die Verschiebung des Tautomerengleichgewichts Enamin–Imin in der 1-nm-Schicht sein. Durch ein anderes Tautomerenverhältnis können die intermolekularen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen) einen anderen Einfluss auf die Molekülschwingungen haben.

Die Infrarotspektren des Substrates (hier nicht gezeigt) zeigen keine OH-Schwingungen (scharfe Bande bei 3650–3590 cm⁻¹ [81]), sodass eine OH-terminierte Oberfläche ausgeschlossen werden kann. Eine OH-terminierte Oberfläche kann auch nach den gewählten Präparationsbedingungen ausgeschlossen werden. Bei der Ausbildung von Wasserstoff-

4.3 Mobilität der Moleküle am Beispiel von Thymin

brückenbindungen wäre ebenfalls eine OH-Schwingung, in diesem Fall eine sehr breite Bande ($3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ [81]) die in Abb. 4.29 nicht beobachtet werden kann, sichtbar. Die ersten beiden Erklärungsmöglichkeiten können weitgehend ausgeschlossen werden, sodass die Verschiebung des tautomeren Gleichgewichts die wahrscheinlichste Erklärung ist. Dies wird auch durch die XPS-Messungen an verschiedenen dicken Schichten, bei denen die Imino-Oxo-Form und die Amino-Oxo-Form in Abhängigkeit von der Schichtdicke gefunden wurde.

Alterung der Cytosin-Schicht

In Abb. 4.32 sind die Spektren der 10 nm dicken Cytosin-Schicht nach 8 Tagen bzw. nach 3 Monaten dargestellt. Die Schicht wurde unmittelbar nach Präparation aus der UHV Kammer entnommen und IR-spektroskopisch mit ATR Technik vermessen. Anschließend wurde sie trocken und dunkel unter Luftsauerstoff 8 Tage gelagert und wiederum vermessen. Eine weitere Aufbewahrung erfolgte unter gleichen Bedingungen für insgesamt 3 Monate. Der Vergleich der Schichten „neu“ und „8 Tage“ zeigt deutlich, dass die Schichten (luft-)sauerstoffstabil sind und keine Umlagerungen oder Um- bzw. Abbaureaktionen erfolgt sind. Die Langzeitstabilität der Cytosin-Schichten wird durch die abschließende IR-Messung nach 3 Monaten bestätigt. Es erfolgten auch hier keine detektierbaren Umlagerungen oder Um- bzw. Abbaureaktionen während dieser Zeitspanne. Auch eine Änderung des Tautomerengleichgewichts ist hier IR-spektroskopisch nicht erkennbar.

4.3 Mobilität der Moleküle am Beispiel von Thymin

Während der Experimente mit den DNA- bzw. RNA-Basen wurde beobachtet, dass die Dicke der aufgedampften Schichten in Abhängigkeit von der Zeit stark abnimmt. Um die

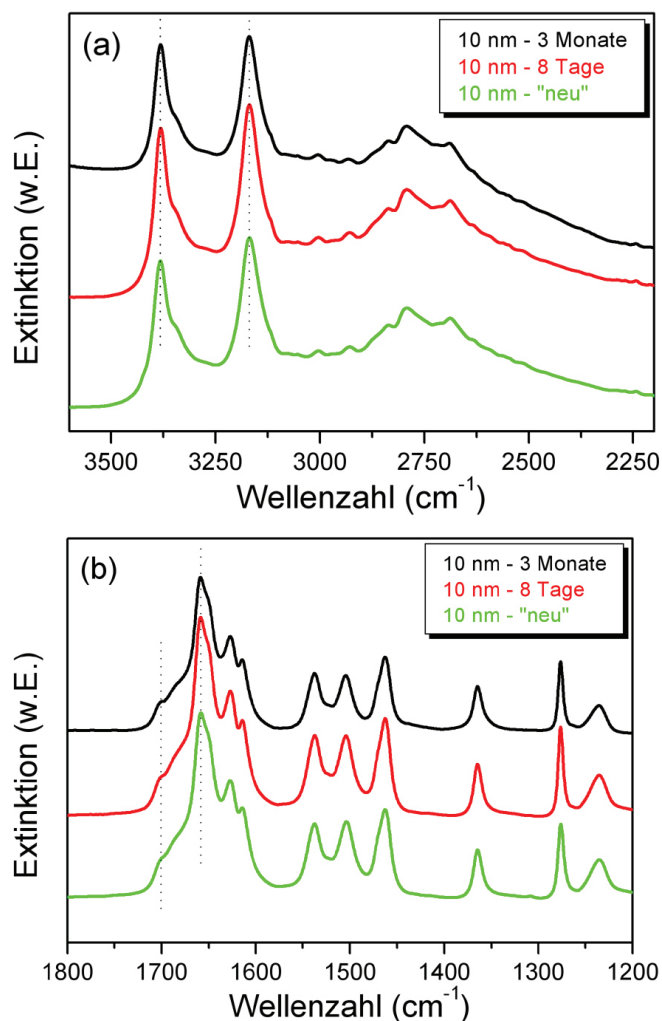


Abbildung 4.32: Teilbereichsspektren einer 10 nm dicken Cytosin-Schicht direkt nach der Präparation, nach 8 Tagen und nach 3 Monaten im Wellenzahlenbereich von 3600–2200 cm^{-1} (a) und 1800–1200 cm^{-1} (b).

Beweglichkeit der Moleküle bzw. die Möglichkeit einer eventuellen Clusterbildung zu untersuchen, wurden für die DNA-Base Thymin zeitaufgelöste Messungen durchgeführt.

4.3.1 Spektroskopische Untersuchung

Auf eine durch mehrere Sputterzyklen mit Ar^+ -Ionen präparierte Goldfolie wurde eine mehrere nm dicke Schicht der DNA-Base Thymin mit einer Aufdampftrate von 0,1 nm/min und einem Basisdruck von 10^{-8} mbar aufgedampft. Der Aufdampfvorgang wurde mit ei-

4.3 Mobilität der Moleküle am Beispiel von Thymin

nem Schwingquarz der Firma Inficon überprüft. Die Schichtdicke wurde mittels der Abschwächung des Goldsignals rechnerisch nach Gl. 3.6 bestimmt. Da in der Literatur keine Angaben über die Dichte von Thymin als Festkörper gemacht wird, könnte nur eine Dichte angenommen bzw. geschätzt werden. Daher wird auf eine Berechnung nach Gl. 3.9 verzichtet, da aufgrund der angenommenen Dichte nach dieser Methode ein systematischer Fehler entstehen kann, der sich für die relativ große Differenz bezüglich der Berechnung der Schichtdicken verantwortlich zeichnet. Die in Tab. 4.17 aufgeführten berechneten Schichtdicken sind daher nach Gl. 3.6 berechnet.

Nach dem Aufdampfvorgang wurden XPS-Messungen in unterschiedlichen zeitlichen Abständen unter verschiedenen Einfallswinkeln (0° und 45° gekippt) durchgeführt. Durch Kippung des Manipulators können die Elektronen noch oberflächensensitiver detektiert werden, und die erhaltenen Informationen durch Messung unter senkrechtem Einfall können durch die Messung unter einem Winkel von 45° ergänzt werden. Die zeitlichen Abstände, nach denen die jeweiligen XPS Messungen stattfanden [Probenposition ungekippt ($\varphi = 0^\circ$) und gekippt ($\varphi = 45^\circ$)] ebenso wie die entsprechenden berechneten Schichtdicken, finden sich in Tab. 4.17.

Die Auswertung der zeit- und winkelabhängigen Messungen ist in Abb. 4.33 gezeigt. Man sieht deutlich, dass sich die ausgewerteten Schichtdicken für 0° und 45° unterscheiden. Dies ist nach Kapitel 3.5.1.1 ein Hinweis darauf, dass es sich bei den Thymin-Schichten um raue Schichten handelt. Die verschiedenen Möglichkeiten, die Abb. 4.33 dargestellte Schichtdickenabnahme zu erklären, werden in dem folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert.

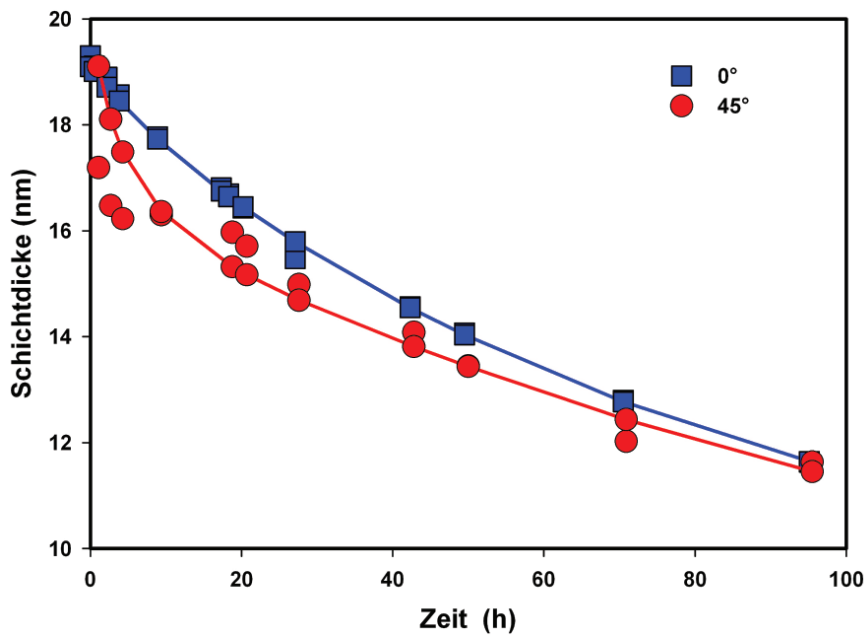


Abbildung 4.33: Abnahme der Schichtdicke von Thymin als Funktion der Zeit.

4.3.2 Abnahme der Schichtdicke – Inselwachstum versus Desorption

Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Ansätze, eine Abnahme der mit XPS gemessenen Schichtdicke zu erklären: ein Inselwachstum und eine Desorption. Der prinzipielle Verlauf beider Kurven ist einer Exponentialfunktion sehr ähnlich, wie sie bei beiden Modellen zu erwarten ist. Beim Inselwachstum steigt das Goldsignal dadurch an, dass die Bereiche mit einer niedrigen Schichtdicke zunehmen und gleichzeitig die Bereiche stärkerer Abschwächung (hohe bzw. große Schichtdicke) abnehmen. Beim Inselwachstum sind die Teilchen in der Insel weniger mobil als zwischen den Inseln, da sie in der Insel selbst stärker gebunden sind. Während des Inselwachstums steigt die Anzahl der Teilchen in den Inseln an und nimmt zwischen den Inseln ab. Diese Abnahme ist in erster Näherung proportional zur Anzahl der Teilchen, d.h., die Anzahl der Teilchen, die sich zwischen den Inseln befinden, nimmt exponentiell in Abhängigkeit von der Zeit ab (e-Funktion) [113]. Daraus folgt, dass die aus Formel 3.5 bestimmte Schichtdicke einem

4.3 Mobilität der Moleküle am Beispiel von Thymin

exponentiellen Verlauf folgt [113, 114].

Die Formel 3.11 beschreibt die Winkelabhängigkeit für raue Schichten. Bei rauen Schichten kann für verschiedene Winkel nicht die gleiche Schichtdicke erwartet werden – winkelunabhängige Schichtdicken weisen auf eine homogene Schichtdicke hin. Die Abb. 4.33 zeigt, dass die bei Messungen unter 0° und 45° bestimmten nominellen Schichtdicken nach 95,1 h (0°) und nach 95,5 h (45°) nahezu identisch sind, woraus folgt, dass bei der untersuchten Thymin-Probe eine homogene Schichtdicke vorliegt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Schicht im zeitlichen Verlauf nicht rauer (die Kurven mit einem Winkel von 0° und 45° nähern sich an) sondern glatter wird. Ein Modell mit nur zwei Schichtdicken, das ein Inselwachstum enthält, kann daher die beobachtete Schichtdickenänderung nicht erklären. In einem Modell mit einer rauen Schicht zwischen weit auseinander liegenden, großen Inseln (Abstand der Inseln \gg Höhe der Inseln) erlaubt dagegen die beobachtete Schichtdickenänderung. Während der Beobachtungszeit treten drei Effekte auf:

1. Die Schicht zwischen den Inseln wird glatter.
2. Die Zahl der Moleküle zwischen den Inseln nimmt ab, wodurch die Bedeckung scheinbar abnimmt.
3. Die Zahl der Moleküle in den Inseln nimmt zu. Dies beeinflusst aufgrund der hohen Schichtdicke in der Insel das XPS-Signal nicht.

Das zweite Modell für die Beschreibung der Abnahme der Schichtdicke ist eine Desorption [115]. Der beobachtete exponentielle Verlauf (Abb. 4.33) ist für eine Desorption 1. Ordnung charakteristisch. Bei einer Schichtdicke von ca. 20 nm, die wenigstens 40 Monolagen³ entspricht, erwartet man eher eine Desorption 0. Ordnung. In der Abb. 4.33 ist erkennbar, dass die Abnahme der Schichtdicke nicht mit einer Desorption 0. Ordnung beschreibbar ist (keine lineare Abnahme). Die Messungen wurden daher mit einer Desorption 1. Ordnung und einem Modell, dass zwei unterschiedliche Schichthöhen be-

³Für eine Monolage wurden 0,5 nm angenommen. Dies ist ein grober Schätzwert, der fehlerbehaftet sein kann.

4 Studie an DNA und RNA Schichten

rücksichtigt, ausgewertet. Die Gl. 3.11 wird für die gewählten Messbedingungen und das Modell bei 0° zu:

$$I = I_0 \left\{ a \exp\left(-\frac{d_{-2}}{\lambda}\right) + [(1 - a) \exp\left(-\frac{d_{-1}}{\lambda}\right)] \right\} \quad (4.1)$$

und für 45° zu:

$$I = I_0 \left\{ a \exp\left(-\frac{d_{-2}}{\lambda} \sqrt{2}\right) + [(1 - a) \exp\left(-\frac{d_{-1}}{\lambda} \sqrt{2}\right)] \right\} \quad (4.2)$$

In den Gl. 4.1 und 4.2 wurde für die Schichtdicke die Funktion

$$d_i(t) = d_{i0} \exp\left(-\frac{t}{t_{-0}}\right) + d_{i01} \quad (4.3)$$

verwendet, wobei $d_i(t)$ die von der Zeit abhängige Schichtdicke ist, d_{i0} die Anfangsschichtdicke und d_{i01} ein nicht desorbierender verbleibender Rest ist. Mit dieser angenommenen Desorption 1. Ordnung lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung des Fits mit den Messdaten erreichen, wobei die d_{i01} -Werte nahezu Null sind und ähnliche Desorptionskoeffizienten ergaben. Infolgedessen wurde ein modifiziertes Modell benutzt, in dem die d_{i01} -Werte gleich Null gesetzt wurden, nur noch eine Desorptionskonstante angenommen wurde und für die zeitliche Entwicklung der Schichtdickenunterschiede eine Exponentialfunktion verwendet wurde. Der mit diesem Modell erzielte Fit ist ebenfalls in Abb. 4.33 dargestellt.

Die Auswertung der Messung ergibt eine Desorptionshalbwertszeit von 18 h für die die Rauigkeit verursachenden Moleküle und ca. 215 h für die Moleküle in der glatten Schicht. Mit $D = v \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ für ein Molekül und dem häufig in der Literatur angenommenen präexponentiellen Faktor $v = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [115, 116] ergibt sich eine Bindungsenergie von ca. $1,8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ für ein Molekül, was einer Bindungsenergie von 108 kJ/mol entspricht.

Eine mögliche Erklärung für die Desorption 1. Ordnung trotz der hohen Schichtdicke

4.3 Mobilität der Moleküle am Beispiel von Thymin

ist das Vorliegen der Thymin-Schicht als hochporöses System, bei dem auch die Teilchen von der inneren Oberfläche ins Vakuum desorbieren können und somit nahezu alle Teilchen direkt an der Oberfläche sind. Eine andere Erklärung ist die Desorption von Clustern, deren Größe linear von der Schichtdicke abhängig ist. Hierbei ist völlig unklar, welcher Wechselwirkungsmechanismus zu einer linearen Kopplung von Clustergröße und Schichtdicke führen könnte. Informationen, die eine eindeutige Erklärung des Desorptionsverhaltens zulassen, kann man nur durch eine weiterführende Strukturuntersuchung der Schicht erhalten. Eine weitere Ursache für die beobachtete Desorption könnte die eingesetzte Strahlung (strahlungsinduzierte Desorption) bzw. strahlungsinduzierte Dissoziation und nachfolgende Desorption der entstandenen Bruchstücke sein.

Beide Modelle – Inselwachstum mit einer rauen Schicht zwischen den Inseln und die Desorption 1. Ordnung – als Erklärung für die Schichtdickenänderung können anhand der XPS-Messungen nicht unterschieden werden. Hierfür wären ergänzende Bedeckungsmessungen mit einer höheren Informationstiefe, z.B. EDX notwendig. Die gefundene Desorptionsenergie kann in dem Modell mit dem Inselwachstum auch als Aktivierungsenergie zu interpretieren sein. Dies wäre die Aktivierungsenergie für das Inselwachstum. In diesem Fall kann sich der präexponentielle Faktor signifikant von den 10^{13} s^{-1} , der für die Desorption angenommen wurde, unterscheiden.

4.3.3 Teilbereichspektren der zeitaufgelösten XPS-Messungen

In Abb. 4.34, 4.35 und 4.36 die C1s-, N1s- und O1s-Teilbereichspektren der zeitaufgelösten XPS-Messungen dargestellt. Die Kohlenstoffatome wurden analog zu Kapitel 4.1.2 bezeichnet bzw. zugeordnet. Alle Spektren wurden auf Au4f = 84,00 eV normiert. Anhand der zeitaufgelösten Messungen wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- Deutliche Veränderung der Peakform der C1s-Bande: nach Aufdampfen der Schicht und der unmittelbaren Messung ($t = 0$) erscheinen alle Kohlenstoffbanden gut aufgelöst. Nach $t = 3,8 \text{ h}$ (18,6 nm) „verschmieren“ die gut aufgelösten Banden zu

Tabelle 4.17: Zeitaufgelöste XPS-Messungen an Thymin auf Goldfolie

$\varphi = 0^\circ$		$\varphi = 45^\circ$	
t (h)	Schichtdicke (nm)	t (h)	Schichtdicke (nm)
0	19,3	0	
0,5	19,1	1,1	17,2
2,2	18,9	2,7	16,5
3,8	18,6	4,3	16,2
8,9	17,8	9,4	16,3
17,3	16,8		
18,3	16,7	18,8	16,0
20,2	16,4	20,7	15,7
27,1	15,5	27,6	15,0
42,3	14,6	42,8	14,1
49,5	14,1	50	13,5
70,5	12,8	70,9	12,0
95,1	11,6	95,5	11,6

zwei deutlich verbreiterten Banden, die zum Teil noch die gut aufgelösten Kohlenstoffkomponenten erahnen lassen. Allerdings ist diese „Verschmierung“ nicht homogen, das C1s-Spektrum bei $t = 49,5$ h (14,1 nm) erscheint weniger gut aufgelöst als die Spektren bei $t = 42,3$ h (14,6 nm) und $t = 70,5$ h (12,8 nm). Dieser Effekt tritt bei der unverkippten sowohl als auch bei der verkippten Messserie auf. Insgesamt betrachtet findet eine leichte aber stetige Änderung der Peakform statt, die in Zusammenhang mit der Abnahme der Schichtdicke steht. Eine mögliche Erklärung für die Verbreiterung der Peaks in Abhängigkeit von der Zeit könnte sein, dass die Ordnung in der Schicht mit glatter werdender Schicht (siehe Kapitel 4.3.2) zunimmt und damit die elektronische Ankopplung an das Goldsubstrat sich deutlich verbessert.

- Beim direkten Vergleich der C1s-Peaks der unverkippten Messungen mit den jeweiligen N1s- und O1s-Peaks (ebenfalls bei 0°) in Abhängigkeit von der Schichtdicke kann man erkennen, dass die Veränderung der Peaklagen der einzelnen C1s-Peaks eine andere Charakteristik bezüglich der BE-Verschiebung aufweisen als die entsprechenden N1s- bzw. O1s-Peaks, die quasi nicht verschoben (vgl. Tab. 4.18 und

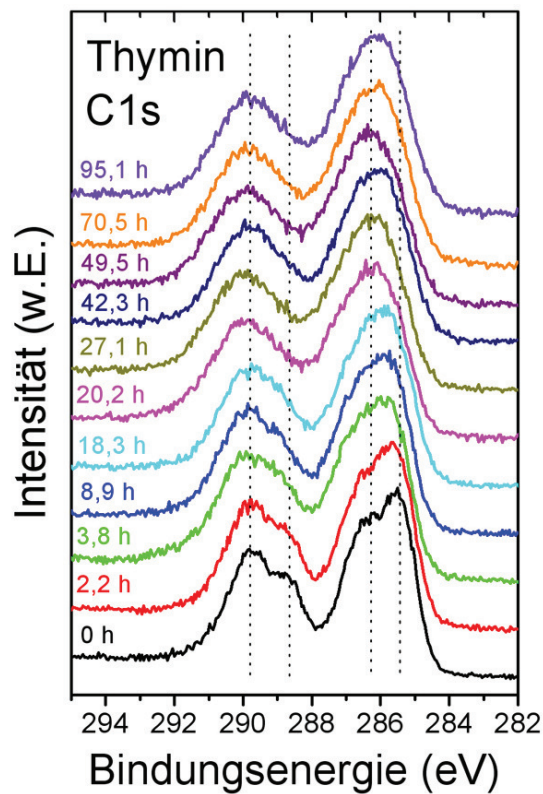


Abbildung 4.34: C1s-Teilbereichspektren (0° ; normiert auf $\text{Au}4f_{7/2} = 84,00 \text{ eV}$) von Thymin mit einer berechneten Anfangsschichtdicke von 19,3 nm ($t = 0$). Die entsprechenden Schichtdicken können aus Tab. 4.17 entnommen werden.

Abb. 4.37).

- Beim Vergleich der N1s- und O1s-Teilbereichspektren fällt auf, dass die Halbwertsbreiten der N1s- und O1s-Signale, wie bei den C1s-Signalen, kontinuierlich in den ersten 20 h zunehmen und anschließend annähernd konstant bleiben. Diese Peakformveränderungen haben dieselbe Ursache wie die Veränderungen der C1s-Spektren – durch die Änderung der Ordnung in der Schicht wird die elektronische Ankopplung an das Substrat verändert. Zusätzlich könnte die kontinuierliche Verbreiterung der HWB auch mit einer strahlungsinduzierten Zersetzung des Adsorbats zu erklären sein. Eine weitere mögliche Erklärung für die beobachteten Peakverbreiterungen in allen Teilbereichspektren wären auch Aufladungseffekte. Diese könnten durch eine bessere Anordnung der Dipole in Abhängigkeit von der Zeit

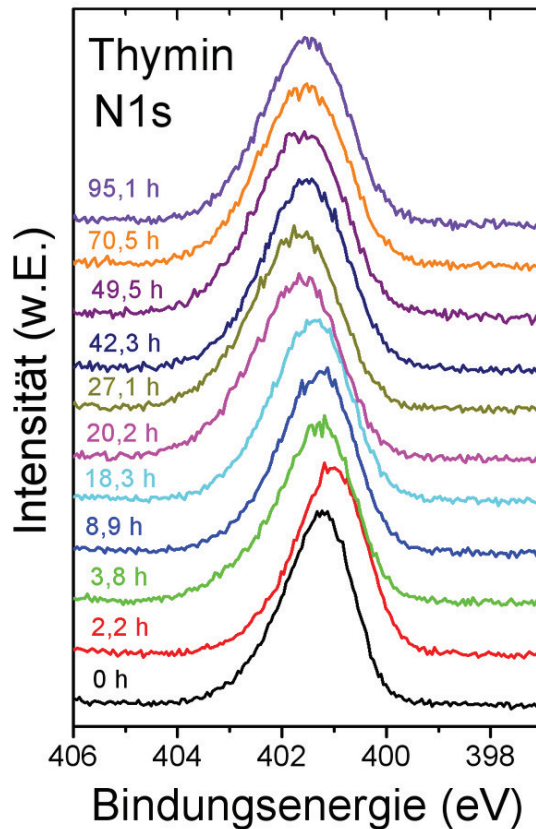


Abbildung 4.35: N1s-Teilbereichspektren (0° ; normiert auf $\text{Au}4f_{7/2} = 84,00 \text{ eV}$) von Thymin mit einer berechneten Anfangsschichtdicke von 19,3 nm ($t = 0$). Die entsprechenden Schichtdicken können aus Tab. 4.17 entnommen werden.

(Erhöhung der Ordnung in der Schicht) auftreten.

Mögliche Strahlungsschäden ohne vollständige Desorption der Bruchstücke können das beobachtete Verhalten des Thymins in Abhängigkeit von der Zeit nicht vollständig erklären. Durch Strahlungsschäden und die nachfolgende Zersetzung der Moleküle können Bruchstücke desorbieren und somit auch zu einer Abnahme der Schichtdicke führen. Ohne vollständige Desorption der durch die Bestrahlung entstandenen Bruchstücke ist eine massive Veränderung der Spektrenform und eine Veränderung der stöchiometrischen Verhältnisse ($\text{C1s}:\text{N1s}:\text{O1s}$) bei einer Schichtdickenabnahme von 40% zu erwarten, die nicht beobachtet wurde. Das in geringerem Maße eine Strahlungsschädigung auftritt, die mit zur Peakverbreiterung beiträgt, kann aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

4.3 Mobilität der Moleküle am Beispiel von Thymin

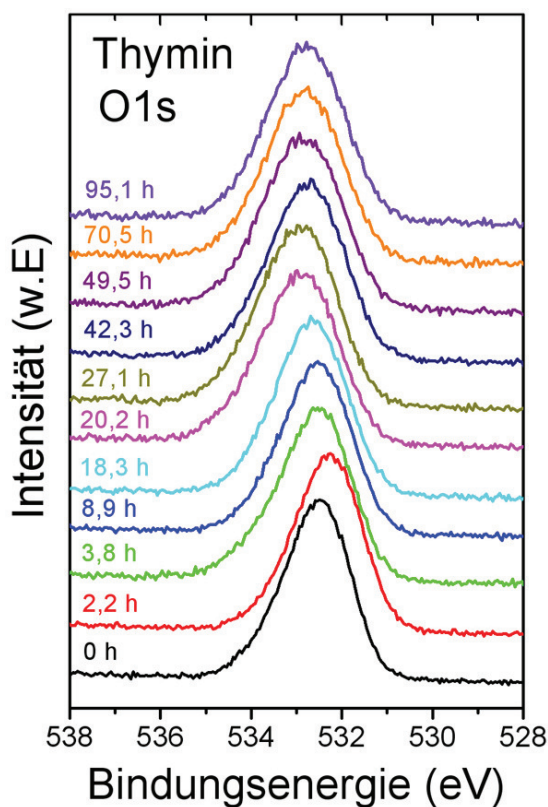


Abbildung 4.36: O1s-Teilbereichspektren (0° ; normiert auf $\text{Au}4f_{7/2} = 84,00 \text{ eV}$) von Thymin mit einer berechneten Anfangsschichtdicke von 19,3 nm ($t = 0$). Die entsprechenden Schichtdicken können aus Tab. 4.17 entnommen werden.

Tabelle 4.18: Halbwertsbreiten der O1s- und N1s-Signale

t (h)	Schichtdicke (nm)	Peakposition O1s	HWB O1s	Peakposition N1s	HWB N1s
0	19,3	532,57	1,48	401,32	1,34
2,2	18,9	532,33	1,50	401,09	1,38
3,8	18,6	532,62	1,63	401,38	1,51
8,9	17,8	532,59	1,57	401,35	1,46
18,3	16,7	532,70	1,59	401,46	1,50
20,2	16,4	532,96	1,73	401,73	1,65
27,1	15,5	532,99	1,73	401,75	1,64
42,3	14,6	532,81	1,68	401,57	1,59
49,5	14,1	532,89	1,76	401,66	1,68
70,5	12,8	532,86	1,70	401,62	1,64
95,1	11,6	532,82	1,70	401,57	1,61

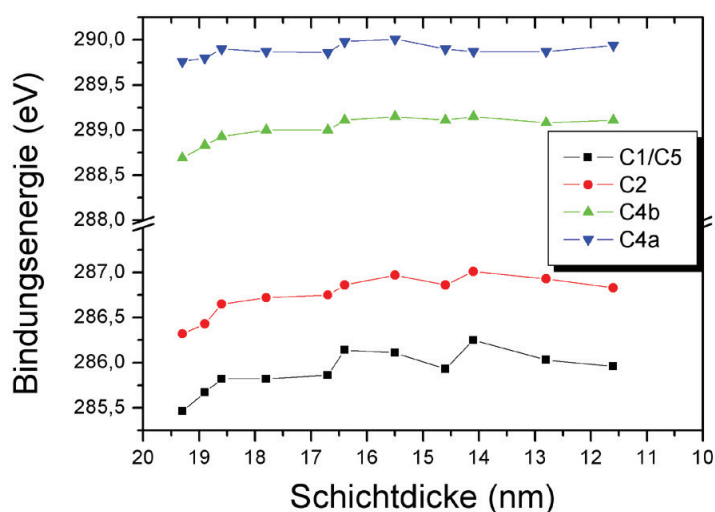


Abbildung 4.37: Grafische Darstellung der Lage der Bindungsenergien in Abhängigkeit von der Schichtdicke für die unverkippten Messungen – Verschiebung der C1s-Peaks. Alle Schichtdicken beziehen sich auf die Werte aus Tab. 4.17.

4.4 XPS/UPS Untersuchungen von Cytosin auf verschiedenen Oberflächen

4.4.1 Cytosin auf Gold

In Kapitel 4 wurde bereits ausführlich über die Eigenschaften der DNA- und RNA-Basen auf polykristallinem Gold als Substrat diskutiert. Die Auswertung der Experimente – FTIR, XPS, UPS in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen – in Kapitel 4 ergab ein bevorzugtes Vorliegen des Cytosins als Imin in sehr dünnen Schichten. Zu dickeren Schichten hin (bis >20 nm) verlagert sich das GGW der tautomeren Formen in Richtung des Enamins. In den folgenden Abschnitten werden die Experimente mit aufgedampften Cytosin auf anderen Oberflächen beschrieben und erläutert.

4.4.2 Cytosin auf ITO

Als ein zusätzliches Substrat wurde ITO verwendet. Da ITO ein bereits sehr gut untersuchtes und charakterisiertes Substrat ist [117, 118], wurde es im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr detailliert analysiert, sondern ausschließlich entsprechend der in Kapitel 3.3.2 Vorgehensweise präpariert und verwendet.

In Abb. 4.38 sind die C1s-, N1s- und O1s-Rumpfelektronenspektren von Cytosin in verschiedenen Schichtdicken gezeigt (0,8 nm, 1,3 nm, 2,7 nm, 7,5 nm und >20 nm). Die Schichten wurden sukzessive auf ein mit ITO beschichtetes Glasplättchen (Schichtdicke ITO = 45 nm) aufgedampft und während des Aufdampfprozesses mithilfe einer Quarzwaage überwacht. Die Schichtdicken wurden so gewählt, dass sie mit den aufgedampften Schichtdicken aus Kapitel 4 vergleichbar sind. Auch die spektroskopische Zuordnung der einzelnen Atome erfolgt analog Kapitel 4, daher werden die Bezeichnungen für die jeweiligen Tautomere des Cytosins und jeweiligen Atome mit Verbindungsnummern übernommen.

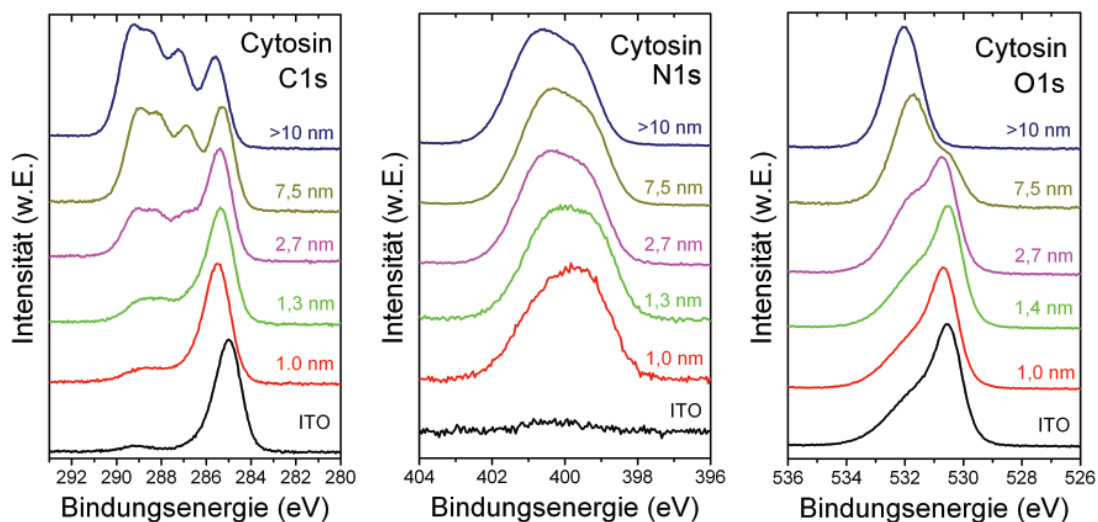


Abbildung 4.38: C1s-, N1s- und O1s-Rumpfelektronenspektren von Cytosin auf ITO in verschiedenen Schichtdicken.

Im Detail sollen für Cytosin auf ITO nur die N1s-Spektren diskutiert werden, da diese die entscheidenden Informationen bezüglich der Existenz der verschiedenen tautomeren Formen,

4 Studie an DNA und RNA Schichten

wie bereits in den vorangehenden Kapiteln gezeigt, beinhalten. Sie bieten außerdem den Vorteil – im Gegensatz zu den O1s- und C1s-Spektren – nicht von Substratsignalen des ITOs überlagert zu sein.

Die einzelnen Spektren sind in der Schichtdickenserie gut aufgelöst dargestellt. Wie auch bereits bei den in Kapitel 4 diskutierten N1s-Spektren von Cytosin auf Gold ist bei den N1s-Spektren von Cytosin auf ITO die Form des N1s-Signals auffällig. In Abb. 4.38 ist eindeutig zu erkennen, dass sich die Peakform in der Schichtdickenserie ändert, allerdings im Vergleich zu den Cytosin-Gold-Spektren nicht identisch. Während bei den Cytosin-Gold-Schichten die Peakform des N1s-Peaks in den dünnen Schichten (0,3 nm, 0,9 nm und 1,4 nm) leicht asymmetrisch zu niedrigeren Bindungsenergien hin verbreitert ist, ist bei den Cytosin-ITO-Spektren die Peakform bei den 0,8 nm und 1,3 nm Schichten leicht asymmetrisch zu höheren Bindungsenergien hin verbreitert. Die N1s-Peakformen der Cytosin-ITO-Schichten 2,7 nm, 7,5 nm und >20 nm sind den Cytosin-Gold-Schichten 3,7 nm, 5,7 nm, 7,1 nm und >20 nm sehr ähnlich. Um dieser Tatsache näher auf den Grund zu gehen, wurden die N1s-Spektren analog Kapitel 4 numerisch gefittet und in Abb. 4.39 bis dargestellt [80].

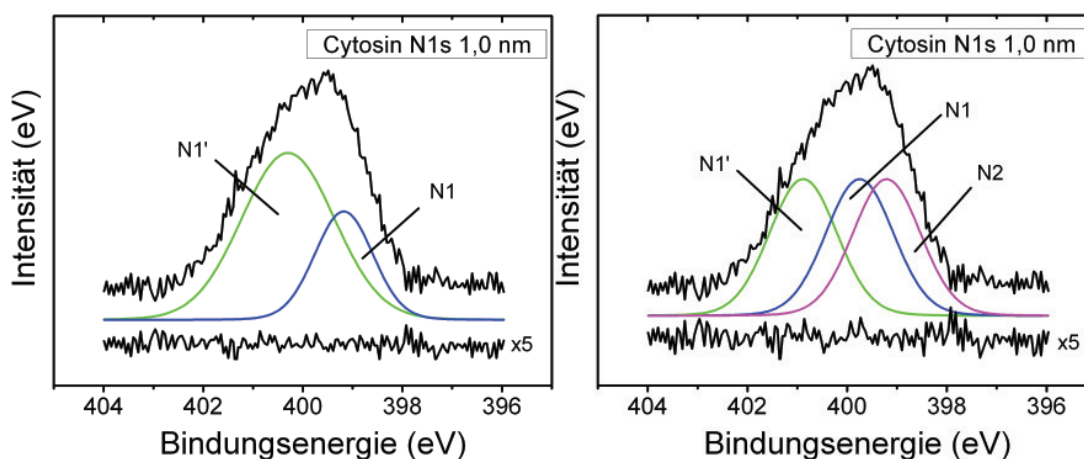


Abbildung 4.39: Numerischer Fit für 1,0 nm Schichtdicke von Cytosin auf ITO. In den Abb. sind die experimentellen Spektren, die Fitkomponenten mit Untergrund und die Residuen des Fits eingezeichnet.

4.4 XPS/UPS Untersuchungen von Cytosin auf verschiedenen Oberflächen

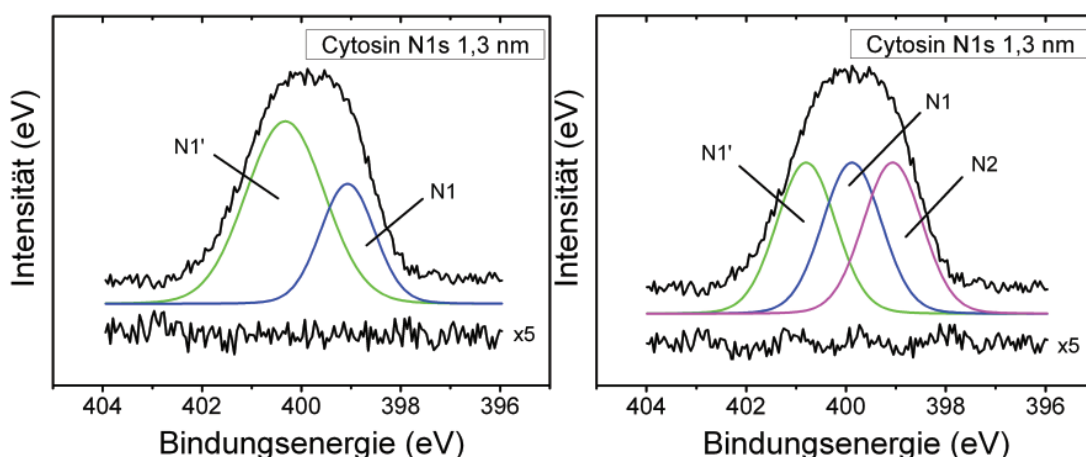


Abbildung 4.40: Numerischer Fit für 1,3 nm Schichtdicke von Cytosin auf ITO. In den Abb. sind die experimentellen Spektren, die Fitkomponenten mit Untergrund und die Residuen des Fits eingezeichnet.

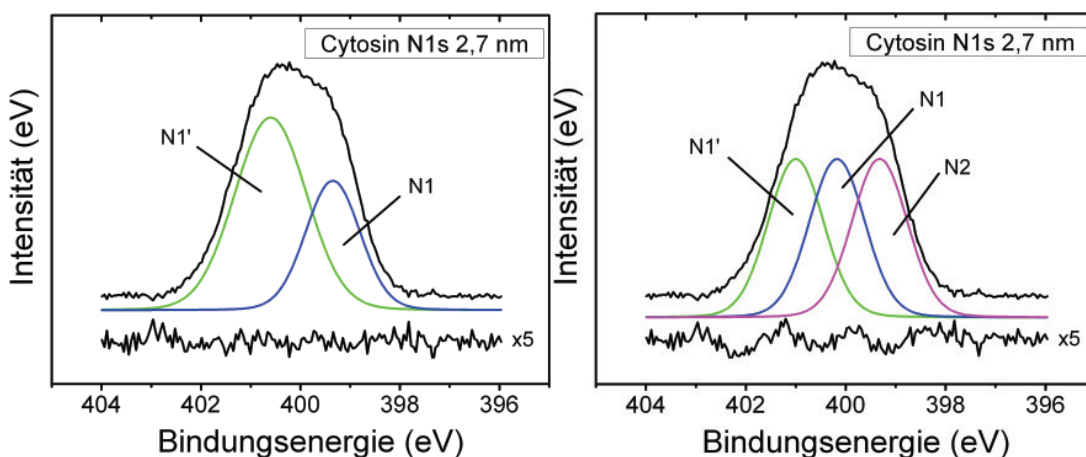


Abbildung 4.41: numerischer Fit für 2,7 nm Schichtdicke von Cytosin auf ITO. In den Abb. sind die experimentellen Spektren, die Fitkomponenten mit Untergrund und die Residuen des Fits eingezeichnet.

Die Grafiken enthalten die experimentellen Spektren, die Fitkomponenten mit Untergrund und die Residuen des Fits. Unter der Annahme, dass sich das GGW der Cytosinmoleküle auf seiten der Imino-Oxo-Form befindet (Struktur **1f**, siehe Kapitel 4), wurde das N1s-Signal mit zwei Komponenten im Verhältnis von 2:1 angefitet [=C-N1'H-C=O und O=C-N1H-C= (zwei Stickstoffatome mit nahezu gleicher Umgebung) bzw. =N2H (eine Stickstoffkomponente mit anderer Umgebung)]. Für alle Bandenanalysen wurden Lorentz-Peaks mit einer HWB von 0,1 eV erhalten, die sich in guter Übereinstimmung

4 Studie an DNA und RNA Schichten

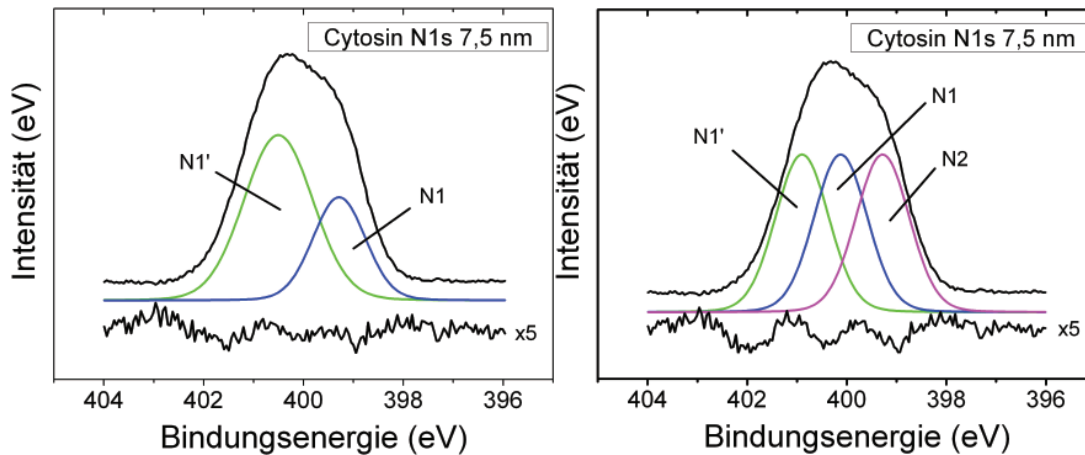


Abbildung 4.42: Numerischer Fit für 7,5 nm Schichtdicke von Cytosin auf ITO. In den Abb. sind die experimentellen Spektren, die Fitkomponenten mit Untergrund und die Residuen des Fits eingezeichnet.

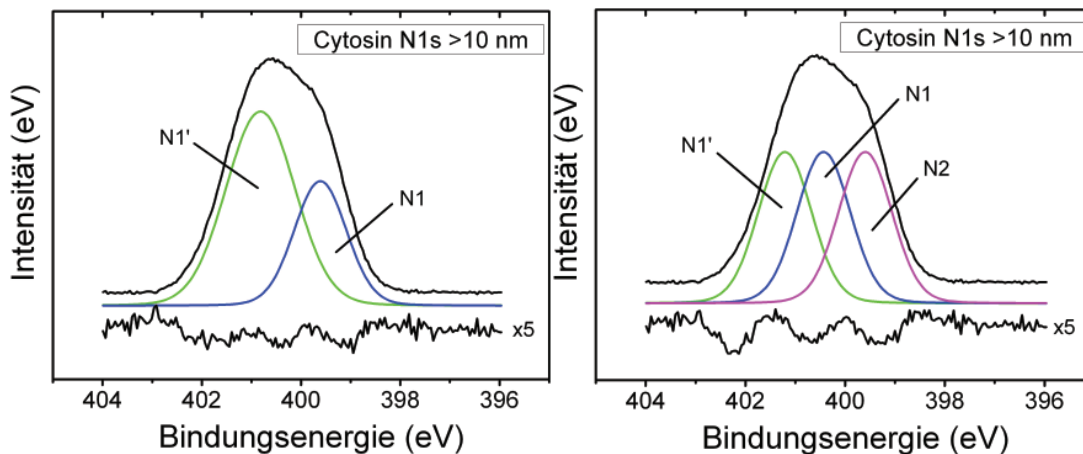


Abbildung 4.43: Numerischer Fit für >10 nm Schichtdicke von Cytosin auf ITO. In den Abb. sind die experimentellen Spektren, die Fitkomponenten mit Untergrund und die Residuen des Fits eingezeichnet.

mit der Bandenanalyse von organischem Material befinden [86]. Anders als bei der 0,9 nm Cytosin-Gold-Schicht liegt bei der 0,8 nm Cytosin-ITO-Schicht ein deutlich verbreiteter Gauss-Peak für die Stickstoffatome mit nahezu gleicher Umgebung mit einer HWB von 2,1 eV vor ($=\text{C}-\text{N1}'\text{H}-\text{C}=\text{O}$ und $\text{O}=\text{C}-\text{N1H}-\text{C}=\text{}$; BE = 400,3 eV), und der Gauss-Peak der Stickstoffkomponente mit anderer Umgebung zeigt eine HWB von 1,3 eV; diese Verbreiterung könnte eventuell mit Polarisierungseffekten in der ITO-Oberfläche zu erklären sein. Dieser Trend ist bei der 1,3 nm dicken Schicht nach wie vor vorhanden, aber leicht

4.4 XPS/UPS Untersuchungen von Cytosin auf verschiedenen Oberflächen

rückläufig: der Gauss-Peak der beiden Stickstoffatome mit nahezu gleicher Umgebung hat hier eine HWB von 1,8 eV ($=\text{C-N1}'\text{H-C=O}$ und O=C-N1H-C= , BE = 400,3 eV), und der Gauss-Peak der Stickstoffkomponente mit anderer Umgebung zeigt eine HWB von 1,2 eV. Ab der Schichtdicke von 2,7 nm verhält sich der Peakfit der Cytosin-ITO-Schicht analog dem der Cytosin-Gold-Schicht von 3,7 nm. Für den Gauss-Peak der Stickstoffatome mit nahezu gleicher Umgebung wurde eine HWB von 1,6 eV erhalten, und ein Gauss-Peak mit einer HWB von 1,2 eV zeigt sich für die Stickstoffkomponente mit anderer Umgebung. Zusätzlich wurden noch Bandenanalysen unter Annahme des Modells der Amino-Oxo-Form (**1b**) durchgeführt. Diese zeigten bei den N1s-Spektren der dünnen Schichten (0,8 nm und 1,3 nm) starke Abweichungen der Residuen bei den gewählten Parametern und wurden daher für eine Auswertung nicht in Betracht gezogen. Bei den etwas dickeren Schichten (2,7 nm, 7,5 nm und >20 nm) zeigten sie systematische Abweichungen analog der Bandenanalyse aus Kapitel 4.

Für das Verhalten des N1s-Peaks in den verschiedenen Schichtdicken kann folgende Hypothese aufgestellt werden: Das ITO besitzt zahlreiche Sauerstoffatome an der Oberfläche und kann das Cytosin in der Imino-Oxo-Form (**1f**) über Wasserstoffbrückenbindungen mithilfe der Protonen an den Ring-Stickstoffatomen binden. Dieser Effekt kann nicht auf polykristallinem Gold auftreten, da sich dort an der Oberfläche keine Sauerstoffatome zur Wasserstoffbrückenbindung befinden und nur intramolekulare Wechselwirkungen innerhalb der Cytosinmoleküle ausbilden können. Da die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen der Oxidoberfläche und des Cytosins eine oberflächenspezifische Eigenschaft ist, zeigt sie sich erwartungsgemäß v.a. in den sehr dünnen Schichten nahe der Oberfläche. Zu dickeren Schichten hin wird dieser Effekt so nicht mehr beobachtet, und es treten hier wie schon in Kapitel 4 beschrieben vermutlich auch starke intra- und intermolekulare Wechselwirkungen auf. Die in Kapitel 4 gezeigten FTIR-Spektren wurden auch auf oxidischer Oberfläche aufgenommen und geben ebenso auf den in diesem Kapitel beschriebenen Effekt Hinweise. Zusätzlich befinden sich noch

4 Studie an DNA und RNA Schichten

Polarisationen in der ITO-Oberfläche.

Allerdings kann mit diesen Experimenten keine endgültige Aussage über die genaue Bindungssituation an der Oberfläche getroffen werden. Hierzu sollten weitere experimentelle Arbeiten durchgeführt werden, z.B. an einem Synchrotron, um mögliche Bindungssituationen, Wachstumsprozesse, etc. genauer zu analysieren.

4.4.3 Cytosin auf ITO/GOPTS

In nachfolgenden Kapitel ist die Modifikation der ITO-Oberfläche durch GOPTS mit anschließendem Aufdampfen von Cytosin in verschiedenen Schichtdicken beschrieben und diskutiert. Das Substrat (ITO-Plättchen) wurde wie im Kapitel 3.3 beschrieben präpariert und mit GOPTS beschichtet. Auf das Substrat ITO-GOPTS wurde Cytosin sukzessive in verschiedenen Schichtdicken aufgedampft. Der Aufdampfprozess wurde mithilfe einer Quarzwaage überwacht. Die Schichtdickenserie (0,2 nm, 1,7 nm, 3,0 nm, 6,3 nm) wurde so gewählt, um weiteren Aufschluss über das Vorliegen der tautomeren Formen von Cytosin und mögliche Bindungssituation(en) auf einer weiteren bzw. modifizierten Oberfläche zu erhalten.

XPS. Die N1s-Spektren der Schichtdickenserie von Cytosin auf GOPTS/ITO, die hier nicht gezeigt werden, bestätigen nach ausführlicher Bandenanalyse [80] die Ergebnisse der Bandenanalyse der N1s-Spektren von Cytosin auf ITO aus Kapitel 4.4.2. Die einzelnen Spektren stellen sich sehr gut aufgelöst dar, auch hier ist die Form des N1s-Peaks auffällig verbreitert. Die Charakteristik des N1s-Peaks der 0,2 nm dicken Schicht ist analog der 0,3 nm dicken Schicht auf ITO leicht asymmetrisch zu höheren Bindungsenergien hin verbreitert. Die Form des N1s Peaks der 1,7 nm dicken Schicht auf GOPTS/ITO ist dagegen zu niedrigeren Bindungsenergien hin leicht asymmetrisch verbreitert (vgl. 2,7 nm Cytosin auf ITO). Es zeigt sich kein signifikanter Einfluss des GOPTS auf das N1s-Signal des Cytosins. Bei dem System Cytosin-GOPTS-ITO kann auch (wie bereits

bei Cytosin-ITO) die Hypothese angenommen werden, dass das Cytosin über die Protonen am Ring-Stickstoff Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffkomponenten des Substrats (Sauerstoffatome im ITO bzw. im GOPTS) ausbildet. Anhand des N1s-Signals kann allerdings keine Epoxidöffnung des GOPTS direkt beobachtet werden.

UPS. Die Abb. 4.44 zeigt die UPS-Spektren, die bei beiden Cytosin-Schichtdicken auf den drei in den vorherigen Kapiteln verwendeten Substraten gemessen wurden. Während bei der dünnen Schicht (1,3–1,7 nm) deutliche Unterschiede in den UPS-Spektren zu erkennen sind, die auf die Signale der verschiedenen Substrate zurückzuführen sind, ähneln sich die Spektren für die dicke Cytosin-Schicht stark. Die Spektren der dicken Cytosin-Schicht (6,3–7,5 nm) zeigen, dass diese Schichten unabhängig vom Substrat sind. Aus den Spektren wurden die Austrittsarbeiten, die Ionisationspotenziale und die Lage der HOMOs bestimmt, die in der Tab. 4.19 aufgelistet sind. Auch diese Werte zeigen, dass der Substrateinfluss auf die Cytosin-Schichten sehr gering ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der XPS Untersuchung.

Tabelle 4.19: Ionisationspotenziale von Cytosin auf verschiedenen Substraten

Substrat	SD Cytosin (nm)	ϕ (eV)	HOMO (eV)	IP (eV)
Au	1,4	4,0	2,8	6,8
ITO	1,3	3,9	2,9	6,8
ITO/GOPTS	1,7	3,8	3,0	6,8
Au	7,2	3,5	3,2	6,7
ITO	7,5	3,6	3,1	6,7
ITO/GOPTS	6,3	3,6	3,1	6,7

4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Untersuchungen von dünnen Schichten von Cytosin, Uracil und Thymin mit einer nominalen Schichtdicke von 20 nm mittels XPS und FTIR-Spektroskopie liefert einen deutlichen Hinweis auf die Koexistenz von zwei tautomeren Formen von Cytosin – die

4 Studie an DNA und RNA Schichten

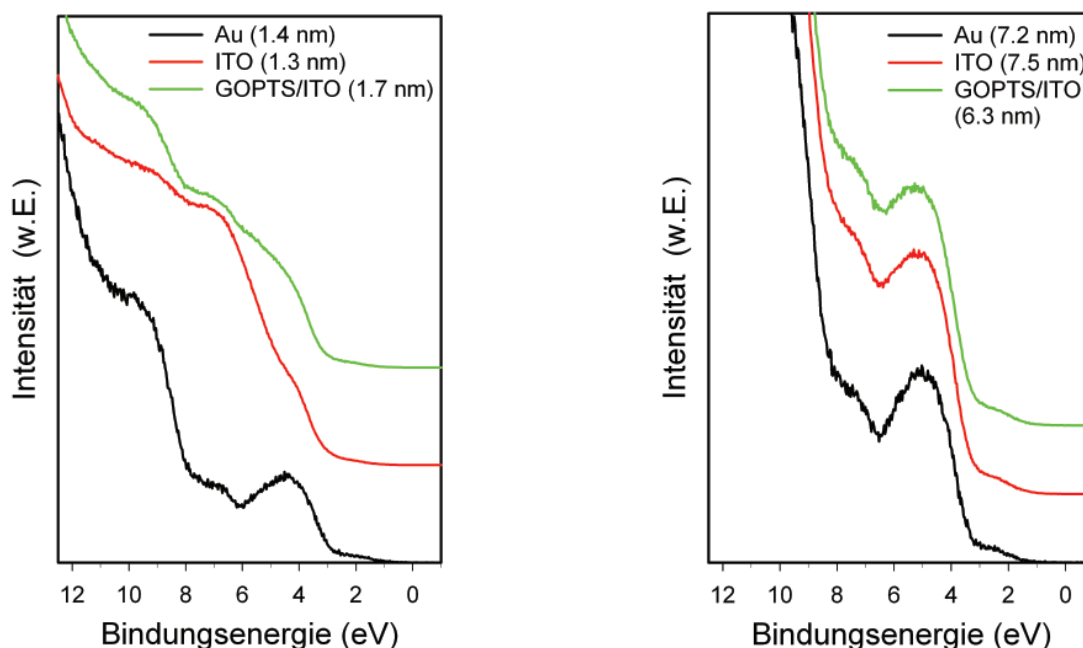


Abbildung 4.44: Links: Vgl. der Peaklagen von Cytosin auf Au (1,4 nm), Cytosin auf ITO (1,3 nm) und Cytosin auf ITO/GOPTS (1,7 nm). Rechts: Vgl. der Peaklagen von Cytosin auf Au (7,2 nm), Cytosin auf ITO (7,5 nm) und Cytosin auf ITO/GOPTS (6,3 nm).

Imino-Oxo- und die Amino-Oxo-Form. Im Gegensatz zu Cytosin existiert für die Schichten von Uracil und Thymin (ebenfalls mit einer nominalen Schichtdicke von 20 nm) nur eine tautomere Form – jeweils die Diketo-Form. Für alle drei Basen können jeweils die Hydroxy-Formen mittels XPS ausgeschlossen werden. Die Zuordnung der einzelnen C-Atome in den Basen-Molekülen kann anhand der Bindungsenergien und Peakpositionen, ebenso mithilfe von Peakfitting, eindeutig getroffen werden. Quantenchemische Untersuchungen (Mulliken Ladungen) unterstützen die getroffenen Zuordnungen.

Die Zuordnung der Rumpfelektronenspektren mithilfe von berechneten Orbitalenergien (auf HF und DFT Niveau – Koopmans Ionisationsenergien) sind ebenfalls in Kapitel 4.1.4 ausführlich diskutiert. Die berechneten relativen Energien auf verschiedenen ab initio Leveln bis hin zu CCSD(T) Niveau unter Verwendung von HF/6-31G**, B3LYP/6-31G** und MP2/6-31G** Strukturen unterstützen die starke energetische Priorität für nur ein Tautomer bei Uracil und Thymin; für Cytosin sind drei energetisch sehr ähnliche

Tautomere berechnet. Die ab initio Rechnungen ergeben, dass die Amino-Oxo- und die Imino-Oxo-Form energetisch sehr ähnlich liegen. Die dritte berechnete tautomere Form – die Hydroxy-Form – kann aufgrund experimenteller Ergebnisse sowohl im XPS als auch im FTIR-Spektrum ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis unterstützt zusätzlich die Annahme, dass zwei tautomere Formen von Cytosin in einer Schicht nebeneinander existieren. An dieser Stelle ist allerdings nicht eindeutig geklärt, auf welcher Seite das Tautomerengleichgewicht liegt.

Die Ergebnisse der experimentellen Methoden in Kombination mit den quantenchemischen Berechnungen zeigen, dass die inter- und intramolekularen Strukturen in dünnen Filmen nicht von den bereits vorhandenen Daten, die aus der Gasphase und aus der Lösung gewonnen wurden (siehe [51, 55, 56, 54]) abgeleitet werden können. Im Fall der dünnen Schichten wird, wie die Messungen der Adsorbate auf den verschiedenen Schichten zeigen, die Wechselwirkung zwischen den Molekülen die elektronische Struktur der Schicht signifikant beeinflusst.

Beim Cytosin wird eine Veränderung des Gleichgewichts in Abhängigkeit von der Schichtdicke beobachtet. Bei dünnen Schichten liegt das Tautomerengleichgewicht auf der Seite der Imino-Oxo-Form, während sich zu dickeren Schichten hin das GGW der Tautomeren auf die Seite der Amino-Oxo-Form verlagert. Diese Ergebnisse werden sowohl vom XPS als auch durch die FTIR-Spektroskopie bestätigt. Die Wahl des Substrats (Gold, Siliziumoxid, ITO) scheint die Lage des Tautomerengleichgewichts nicht zu beeinflussen. Eine Änderung des Wachstumsmodus (Lagenwachstum) wurde nicht beobachtet. Durch IR-spektroskopische Untersuchungen wurde festgestellt, dass Cytosin keine Alterungseffekte zeigt, alle Banden im IR-Spektrum sind nach dreimonatiger Lagerung an Luft zu den Voraufnahmen identisch.

Zusätzliche Untersuchungen der Mobilität der DNA-Basen wurden an Thymin durchgeführt. Die Untersuchungen ergaben, dass es sich bei den Thyminschichten um raue Schichten handelt, bei der beobachteten Schichtdickenabnahme kann es sich um eine

4 Studie an DNA und RNA Schichten

Desorption 1. Ordnung oder ein Inselwachstum mit einer rauen Schicht zwischen den Inseln handeln.

Untersuchungen von aufgedampften Schichten von Cytosin auf dem System ITO/GOPTS bestätigten die zuvor erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Lage des Tautomerengleichgewichts. Eine Ringöffnung des Epoxids beim GOPTS konnte mit den vorhandenen Methoden beobachtet werden.

5 HSQ-GOPTS als strukturierbares Substrat für DNA-Basen

5.1 Motivation

Die Lithographie nimmt in der Halbleiterindustrie durch den ständigen Kostendruck eine sehr wichtige Rolle ein, wobei die Lithographie eine der Schlüsseltechnologien ist, mit deren Hilfe die Strukturen der einzelnen Bauelemente definiert werden. Zu den verschiedenen Lithographieverfahren zählen die optische Lithographie, die Elektronenstrahl-lithographie und die Nanoimprint-Lithographie. Die Elektronenstrahl-lithographie eignet sich allerdings weniger für die industrielle Massenfertigung, da die Strukturelemente einzeln geschrieben werden müssen. Die beiden anderen Methoden können für die Massenproduktion eingesetzt werden, wobei man bei den optischen Methoden an die Grenzen der Auflösung – ohne den Einsatz extrem aufwändiger Quellen wie Synchrotron- oder Röntgen-Lithographie – stößt. Die Nanoimprint-Lithographie bietet insbesondere für die zunehmend kleiner werdenden Strukturen daher deutliche Vorteile. Für das Verfahren der Nanoimprint-Lithographie ist es wichtig, hochauflösende Lithographie-Lacke einzusetzen, da die Entwicklung von Stempeln mit kleinstmöglichen Stempelstrukturabmessungen seit einigen Jahren vorangetrieben wird [119, 120, 121]. Auch die Vereinfachung

5 HSQ-GOPTS als strukturierbares Substrat für DNA-Basen

von Prozessschritten bei der Herstellung der Stempel ist erwünscht [69]. Die Verwendung solcher Stempel kann vielfältig sein, z.B. zur Erzeugung immer kleinerer Muster für die Strukturierung organischer Halbleiter bzw. für die Herstellung von Dielektrophorese-Elektroden [122] und Oberflächen-Plasmonenstrukturen [123]. Eine weitere Einsatzmöglichkeit der Stempel ist die Strukturierung von Implantaten und anderen Grenzflächen, die mit biologischen Systemen in Kontakt stehen [69]. Besonders geeignet ist hierfür der hochauflösende Lithographie-Lack FOx12 der Firma Dow Corning. Denkbar ist hier nicht nur der Einsatz dieses Lackes zur Herstellung von Stempeln mit kleinstmöglichen Abmessungen – M. Häffner beschreibt in seiner Diplomarbeit die Herstellung von 20 nm breiten Linien bei einer Periode von 40 nm [69] – sondern auch die direkte Strukturierung des Lackes mit anschließendem Einsatz eines Linkers für die Anbindung von organischen Molekülen bzw. Biomolekülen, z.B. auf Implantaten, mit dem Ziel organisches Material direkt am Zielort wachsen zu lassen. Hierfür sind Informationen bezüglich der Struktur und den daraus resultierenden Eigenschaften des Lackes, die Anbindung des Linkers an den Lack selbst (Funktionalisierung des Lackes) und die anschließende Anbindung des Biomoleküls an den Linker wichtig.

5.2 FTIR Untersuchung von HSQ Schichten auf Siliziumwafer

Die Untersuchungen der aufgeschleuderten (spin coating) HSQ-Lackschichten mit einer durchschnittlichen Schichtdicke von 100–130 nm (siehe 3.3.4) fanden auf technisch relevantem Material, auf Si-Wafern, statt. Nach Präparation der Lackschichten auf Si-Wafer wurden sie mittels FTIR-Spektroskopie in Transmissionstechnik untersucht.

Charakterisierung des unbehandelten HSQ-Lacks. In dem Übersichtsspektrum (Abb. 5.1) zeigen sich die HSQ-typischen Schwingungsbanden, die in Tab. 5.1 zugeordnet

5.2 FTIR Untersuchung von HSQ Schichten auf Siliziumwafer

sind und in guter Übereinstimmung mit der Literatur sind [124]. In dem Übersichtsspektrum zeigt sich, dass der HSQ-Lack überwiegend in seiner Käfigstruktur vorliegt, da die Intensitäten der Banden, die die Käfigstruktur beschreiben, deutlich intensiver sind als die der Netzkomponenten.

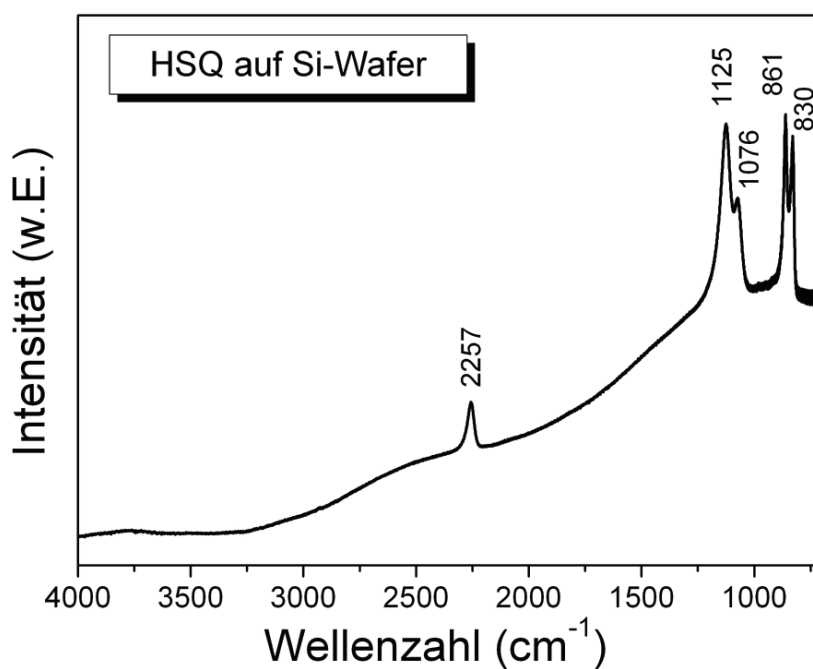


Abbildung 5.1: FTIR-Spektrum einer aufgeschleuderten HSQ-Schicht (ca. 130 nm) auf Si-Wafer (unkorrigiertes Spektrum).

Tabelle 5.1: Zuordnung der Schwingungsmoden des HSQ-Lacks im Vergleich mit der Literatur [124]

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
2257	ν Si-H
1200	δ CH CH-Schwingungen GOPTS Zn-CH ₃ vom ZnSe-Kristall
1125	ν Si-O-Si, Käfig
1072	ν Si-O-Si, Netz
890	δ Si-H, Scherschwinung
861	δ H-Si-O, Käfig
830	δ H-Si-O, Netz

5 HSQ-GOPTS als strukturierbares Substrat für DNA-Basen

Prinzipiell ist der HSQ-Lack sehr stabil, allerdings ist er vor der Belichtung (Elektronenstrahl) wenig lösungsmittelbeständig (z.B. gegen Aceton). Ein Augenmerk bei der Untersuchung von HSQ-Lack lag in der Untersuchung bzw. Verbesserung der Stabilität des HSQ-Lacks gegen Lösungsmittel, da dies die Handhabbarkeit verbessert. Daher wurde der Einfluss von GOPTS, das zudem noch den Vorteil hat als Linker zwischen Substrat (hier HSQ) und anzubindendes Molekül zu fungieren. Im Folgenden wurde die Einwirkzeit von GOPTS auf den HSQ-Lack untersucht.

Untersuchung des Einflusses von GOPTS auf HSQ. Der aufgeschleuderte HSQ-Lack (ca. 130 nm Schichtdicke) wurde 10 min einem GOPTS-Dampf ausgesetzt (Substrattemperatur 60 °C), anschließend wurde auf verschiedenen Proben, die gleichzeitig präpariert wurden, GOPTS unverdünnt aufgetropft mit einer Einwirkzeit von jeweils 1 h, 2,5 h, 4 h und 6 h. Die zugehörigen Spektren sind in Abb. 5.2 gezeigt.

Man kann in den Spektren ohne Bandenanalyse schon erkennen, dass das GOPTS eine Einwirkung auf die Vernetzung des HSQ-Lacks hat. Der Anteil der Netzstruktur erhöht sich deutlich (1072 und 830 cm^{-1}). Gleichzeitig verbreitern sich die Banden der Käfigschwingungen sichtlich (1125 und 861 cm^{-1}), was auf eine Zunahme von inter- und intramolekularen WW hindeutet. Vermutlich setzen sich die Schwingungen bei 1125 und 861 cm^{-1} aus zwei, nicht aufgelösten Banden zusammen, das FTIR-ATR-Spektrum in Abb. 5.5 zeigt jeweils eine zusätzliche dritte Bande bei 1200 und 890 cm^{-1} . Die Bande bei 1200 cm^{-1} kann einer CH-Deformationsschwingung zugeordnet werden; die detektierten CH-Schwingungen der Probe auf Si-Wafer können den CH_2 -Einheiten des GOPTS-Moleküls zugeordnet werden. Die starke Verbreiterung der Valenzschwingung bei 1125 cm^{-1} tritt erst bei den Spektren auf, die mit GOPTS behandelt wurden. Den stärksten Einfluss auf die Vernetzung scheint die Einwirkung des GOPTS nach 2,5 h zu haben. Hier scheinen beide Banden, die die Netzkomponente beschreiben (1072 und 861 cm^{-1}), die höchste Intensität zu besitzen. Diese Beobachtung ist auch in guter Übereinstimmung mit

5.2 FTIR Untersuchung von HSQ Schichten auf Siliziumwafer

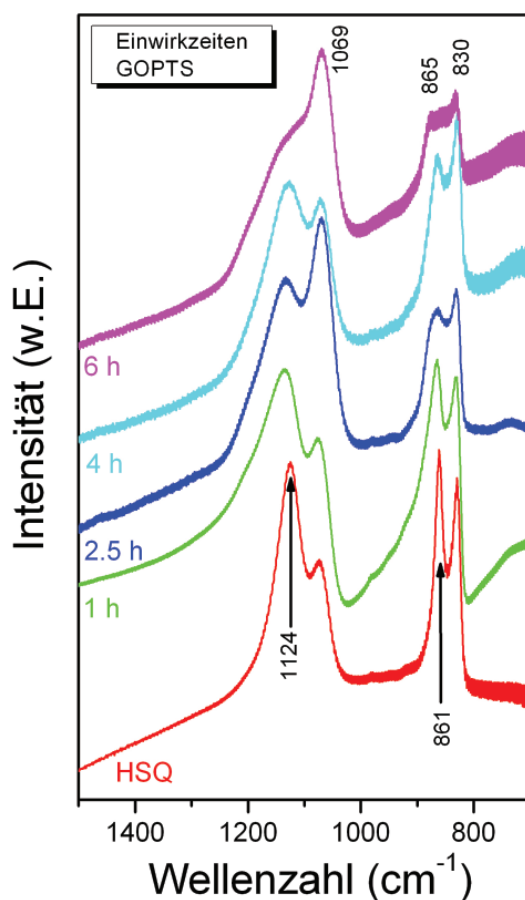


Abbildung 5.2: FTIR-Spektren einer auf Si-Wafer aufgeschleuderten HSQ-Schicht (ca. 130 nm) mit verschiedenen Einwirkzeiten von GOPTS (1 h, 2,5 h, 4 h und 6 h).

der Si-H Valenzschwingungsbande bei 2257 cm⁻¹, die auch hier die deutlich geringste Intensität im Vergleich zu den anderen Spektren (1 h, 4 h und 6 h) besitzt.

Der genaue Vernetzungsmechanismus konnte mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht genau geklärt werden, aber es ist eindeutig aus den Spektren zu entnehmen, dass das GOPTS einen Einfluss auf die Vernetzungsfähigkeit der HSQ-Moleküle nimmt. Denkbar wären Quervernetzungen über die Trimethoxysilan-Einheiten, entweder die GOPTS-Moleküle untereinander und/oder die Trimethoxysilan-Einheiten als Linker zwischen den Käfig-Molekülen des HSQ an der Oberfläche.

5.3 Untersuchung der Vernetzung bei thermischer Behandlung von HSQ

In diesem Kapitel wird die die Untersuchung der Vernetzung des HSQ-Lacks bei thermischer Behandlung beschrieben. Die Experimente aus diesem Teil der vorliegenden Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Phys. Michael Häffner, Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen, durchgeführt [69, 125, 63]. Im folgenden Kapitel wird die Optimierung der Anwendung des Photolithographielacks FOx12 der Firma Dow Corning durch thermische Behandlung der Proben beschrieben. Durch Anwendung der Elektronstrahlolithographie erfolgt eine Vernetzung des Silsesquioxan-Einheiten, diese Vernetzung kann durch zusätzliches Ausbacken des Lackes bzw. Trocknung im Vakuum und unterschiedliche Temperaturen des Entwicklers unterstützt werden. Ziel der Untersuchungen ist die Optimierung der Vernetzungsparameter.

5.3.1 Vernetzungsparameter – verschiedene Ausbacktemperaturen vor dem Belichten und Entwickeln

5.3.1.1 Trocknung im Vakuum und bei 90 °C

In Abb. 5.3 sind REM-Aufnahmen von lithographisch strukturiertem HSQ-Lack gezeigt. Der Abstand der Linien beträgt 40 nm [Abb. 5.3(a) und (b)] bzw. 100 nm [5.3(c) und (d)]. Die Proben aus Abb. 5.3(a) und (c) wurden auf einer Heizplatte bei 90 °C getrocknet, die Proben aus Abb. 5.3(b) und (d) bei Raumtemperatur unter Vakuum. Der Unterschied in der Qualität der unterschiedlich behandelten Strukturen ist deutlich sichtbar. Die Strukturen aus Abb. 5.3 (b) und (d) besitzen einen deutlich besseren Kontrast und eine deutlich bessere Auflösung im Vergleich zu den Strukturen, die bei 90 °C getrocknet wurden. Die Strukturen aus Abb. 5.3 (b) und (c) besitzen einer höhere Homogenität, die Linien sind

5.3 Untersuchung der Vernetzung bei thermischer Behandlung von HSQ

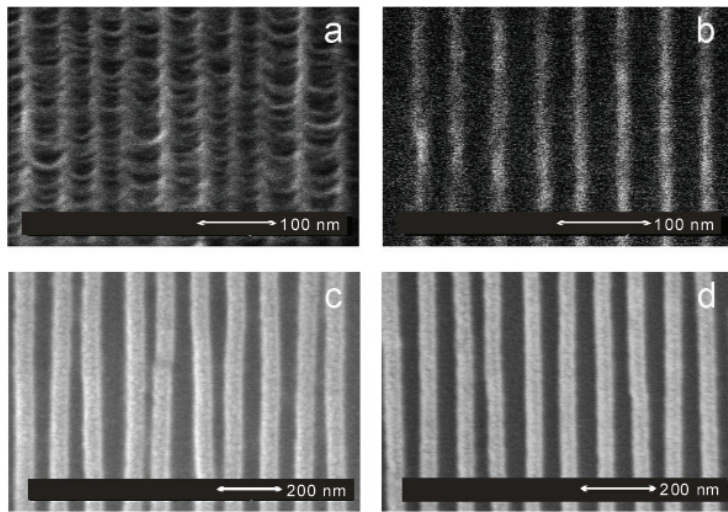


Abbildung 5.3: Vergleich der REM Aufnahmen von getrocknetem HSQ-Lack bei 90 °C [(a), (c)] und bei Raumtemperatur unter Vakuum [(b), (d)].

schärfer und gleichmäßiger.

In Übereinstimmung mit dem REM-Aufnahmen konnte mithilfe der FTIR-Spektroskopie an unbelichteten Proben gezeigt werden, dass Tempern bei relativ niedrigen Temperaturen (90 °C bzw. bei Raumtemperatur unter Vakuum) auch zu erkennbaren Vernetzungen der Käfigstrukturen führen kann, welche vergleichbar mit dem Effekt des Belichtens durch einen Elektronenstrahl sind. Die Schwingungsspektren der relevanten Regionen des unbelichteten HSQ-Lacks sind in Abb. 5.4 dargestellt.

Das Schwingungsspektrum des HSQ-Lacks unterteilt sich auch hier wieder in drei relevante Bereiche: die Region der Si-H Valenzschwingung (Abb. 5.4, links), der Bereich der Si-O-Si Valenzschwingungen der Käfig- und Netzstrukturen (Abb. 5.4, mitte) und die Region der H-Si-O Deformationsschwingungen der Käfig- und Netzstrukturen (5.4, rechts). Die Si-H Valenzschwingung erscheint bei 2257 cm^{-1} und ist ein Hinweis auf endständige Si-H Gruppen der Käfigstruktur des Silsesqioxans. Bei einer vollständigen Vernetzung der Moleküle ist dieser Anteil sehr gering. Die Si-O-Si Valenzschwingungen der Käfig- und Netzstrukturen erscheinen bei 1125 bzw. 1072 cm^{-1} , die Schwingung der vernetzten Anteile liegt erwartungsgemäß bei niedrigeren Wellenzahlen als die der reinen Käfig-

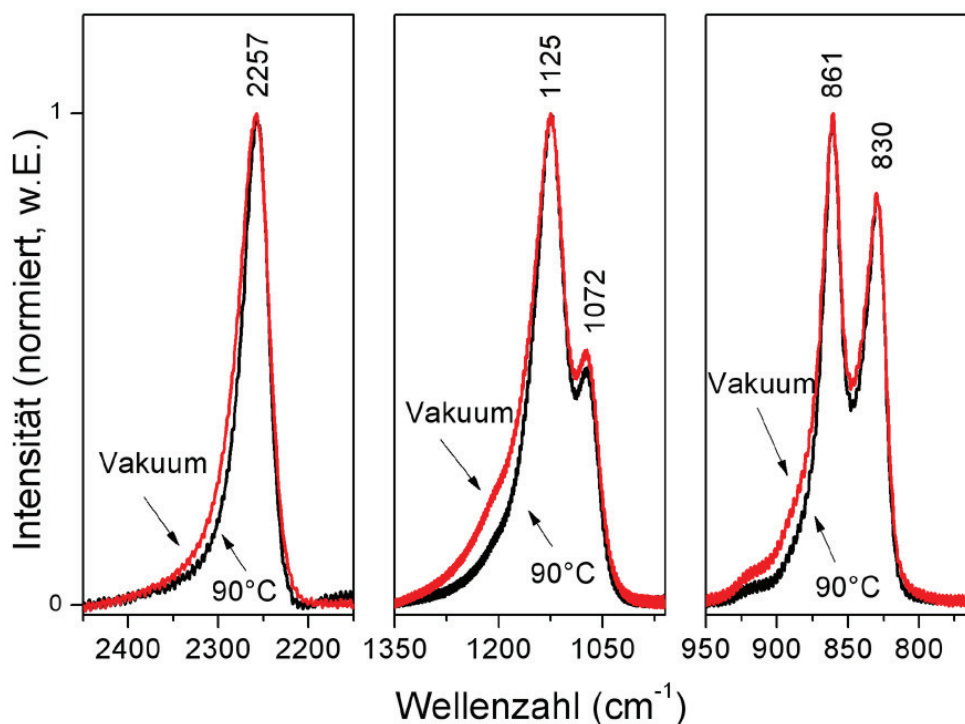


Abbildung 5.4: Vergleich der Schwingungsspektren von unbelichtetem HSQ Lack, getrocknet bei 90 °C und bei Raumtemperatur unter Vakuum. Links: Si-H Valenzschwingung; Mitte: Si-O-Si Valenzschwingungen (Käfig- und Netzstruktur); Rechts: H-Si-O Deformationsschwingung (Käfig- und Netzstruktur). Alle Spektren sind basislinienkorrigiert.

komponente, da diese Netzwerke eine größere Masse besitzen als die einzelnen Käfige. Diese Schwingungen können einen Teil des Käfigs beinhalten, da hier auch Si-O-Si Verknüpfungen zu finden sind (Abb. 3.6), ebenso aber auch die Verknüpfung der einzelnen Käfige untereinander, da diese über Si-O-Si Brücken miteinander vernetzt sind. Die H-Si-O Deformationsschwingungen der Käfig- bzw. Netzstrukturen treten bei 861 bzw. 830 cm^{-1} auf, auch hier die Netzstruktur erwartungsgemäß bei niedrigeren Wellenzahlen. Anhand dieser Deformationsschwingungen erhält man Auskunft über (a) endständige Wasserstoffatome der reinen Käfige und (b) endständige Wasserstoffatome der vernetzten Moleküle. Die Zuordnung der Schwingungen ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [124]. Vergleicht man die Valenz- und Deformationsschwingungen der unterschiedlich behandelten HSQ-Proben, so kann man erkennen, dass der Anteil der unvernetzten

5.3 Untersuchung der Vernetzung bei thermischer Behandlung von HSQ

Moleküle bei der bei der vakuumgetrockneten Probe höher ist, als bei der Probe, welche bei 90 °C getrocknet wurde. Die niedrigere Vorvernetzung (vor dem eigentlichen Belichten durch den Elektronenstrahl) ist von Vorteil, da dies zu einer höheren Auflösung und einem schärferen Kontrast der anschließend durch den Elektronenstrahl belichteten Probe führt (Abb. 5.3).

5.3.1.2 Trocknung bei 150 °C unter Variation der Zeit

Um eine hohe Ätzselektivität und mechanische Stabilität zu erreichen wird der HSQ-Lack normalerweise *nach* dem Belichten und Entwickeln ausgebacken, um so einen hohen Grad an Vernetzung zu erhalten. Im folgenden Abschnitt werden die Untersuchungen bezüglich des Ausbackens des HSQ-Lacks bei 150 °C mit verschiedenen Ausbackzeiten *vor* dem Belichten und Entwickeln beschrieben. Hier soll das Augenmerk auf die Si-O-Si Schwingungsmoden gelegt werden. Vergleicht man die relativen Intensitäten der Si-O-Si Streckschwingungen für die Käfigstrukturen (1130 cm^{-1}) und vernetzten Komponenten (1071 cm^{-1}) des unbehandelten Lacks (Abb. 5.5). Nach Anfitten der Peaks (hier nicht gezeigt) ergibt sich ein Intensitätsverhältnis der der Käfig-zu-Netz-Komponenten von 4:1. Nach Ausbacken des HSQ-Films bei 150 °C für 10 min verbreitern sich die Strukturen deutlich. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die leicht verbesserte Vernetzung des Lacks sein, die zu kurzkettingen Netzwerk-Strukturen führt. Die verschiedenen Strukturen wie Käfige, kurz- und langkettige Netzwerke liegen ungeordnet im Lack vor, daher können die Absorptionsbanden dieser unterschiedlichen Strukturen zu einer Verbreiterung der Banden führen, die nicht aufgelöst detektiert werden. Nach Ausbacken des HSQ-Lacks für 30 min ergibt sich ein Intensitätsverhältnis der der Käfig-zu-Netz-Komponenten von 1:1 (Bandenanalyse nicht gezeigt). Ein nahezu vernetzter HSQ-Lack zeigt sich nach einer Ausbackzeit von 45 min bei 150 °C, da die Bande der Käfigstruktur bei 1130 cm^{-1} nicht mehr auftritt. Betrachtet man zusätzlich die Si-H Streckschwingung bei 2256 cm^{-1} kann man ebenfalls sehen, dass diese in Abhängigkeit des zunehmenden

5 HSQ-GOPTS als strukturierbares Substrat für DNA-Basen

Vernetzens des HSQ-Lacks abgenommen hat. Das zusätzlich aufgenommene FTIR-ATR-Spektrum zeigt, dass der Vernetzungsgrad nicht vom Substrat abhängig ist. Im Fall des FTIR-ATR-Spektrums kann die Deformationschwingungsbande bei 1200 cm^{-1} der CH_3 -Schwingung am Zn (ZnSe-Kristall als Substrat) zugeordnet werden [126]. Der Vergleich mit den Transmissionsspektren zeigt keine signifikanten Unterschiede in der Bandenlage (Zuordnung siehe Tab. 5.1) aufgenommen wurden. Auch hier beträgt das Intensitätsverhältnis der Käfig-zu-Netz-Komponenten 4:1.

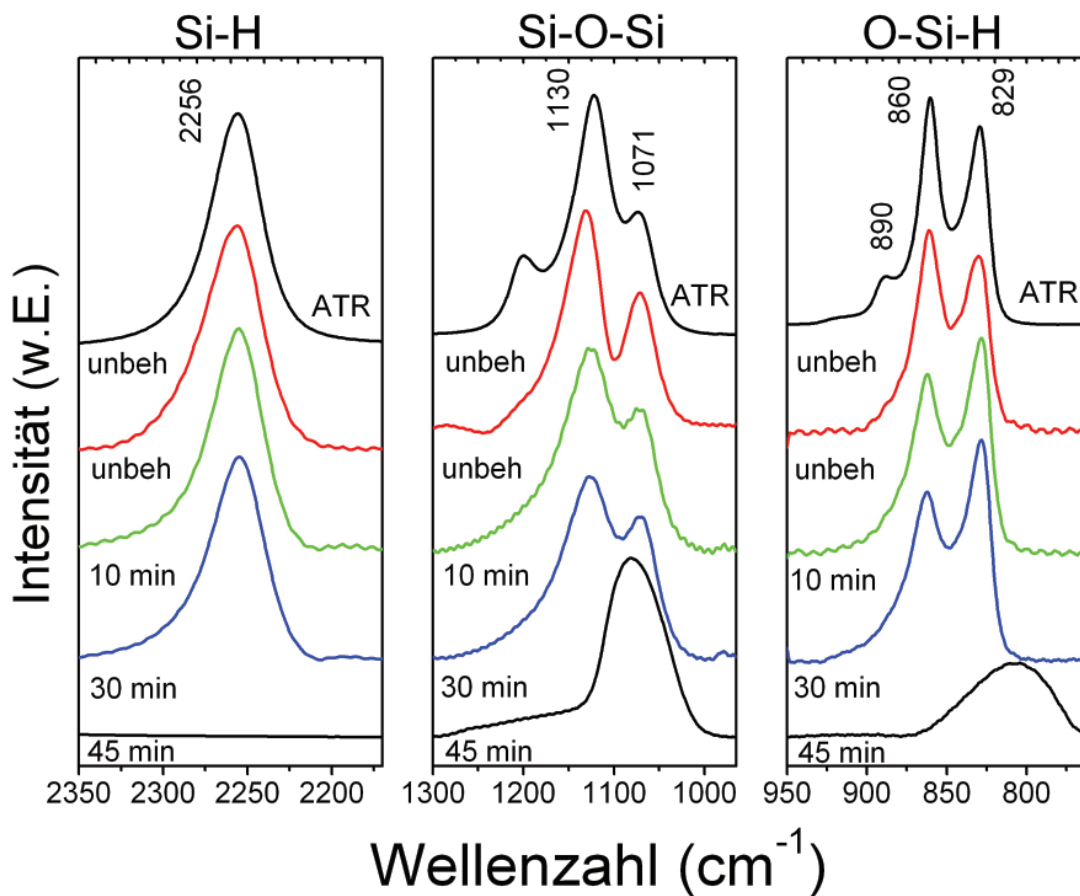


Abbildung 5.5: FTIR-Spektren des unbehandelten HSQ-Lacks (ATR-Technik und Transmissionstechnik) ohne zusätzliche Trocknung, nach 10 min, 30 min und 45 min Trocknungszeit (Transmissionstechnik).

5.3.1.3 Kontrast in Abhängigkeit der Entwicklertemperatur

Ein weiterer kritischer Prozessschritt bei der Elektronenstrahlithographie mit HSQ-Lack ist die Entwicklung des Lacks nach der Belichtung. Henschel et al. [127] entwickelten eine Methode, die die Entwicklung des Lackes bei Raumtemperatur erlaubt. Diese wurde auf zusätzliche Entwicklertemperaturen von 0 °C, 40 °C und 60 °C erweitert.

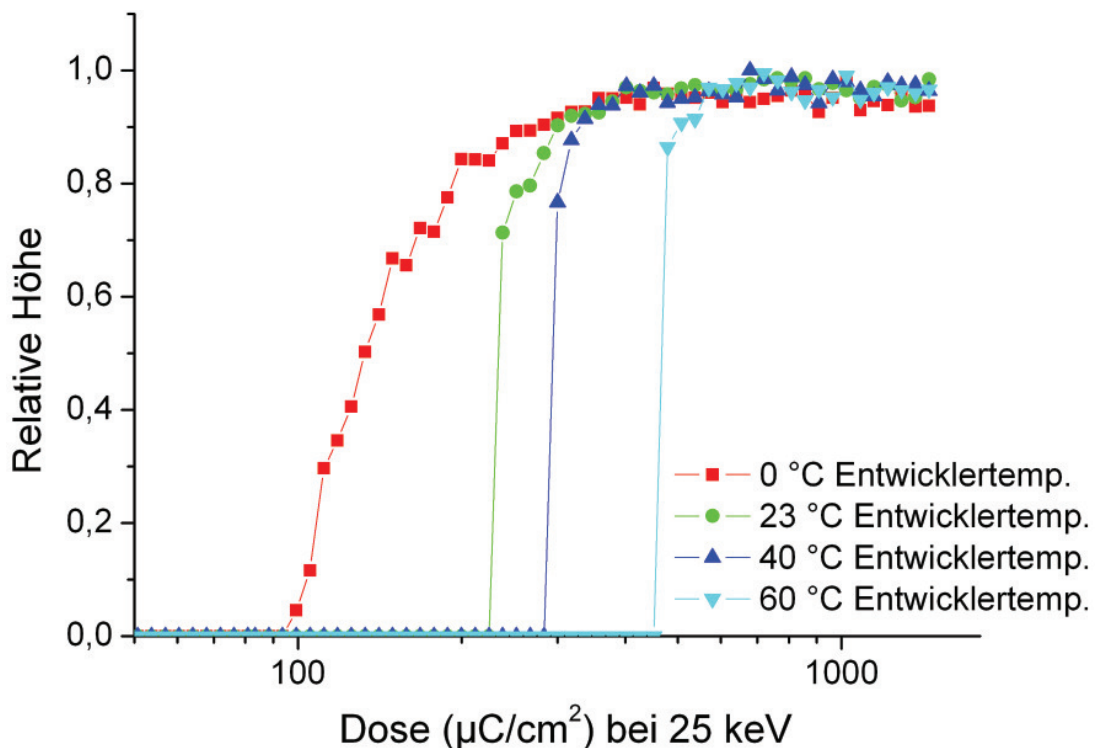


Abbildung 5.6: Kontrastkurve des belichteten HSQ-Lacks nach der Entwicklung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Abb. 5.6 zeigt deutlich, dass der Kontrast mit höheren Entwicklertemperaturen steigt, während die Empfindlichkeit etwas abnimmt [69]. Die Ergebnisse hierfür sind in Tab. 5.2 zusammengestellt.

Auch hier wurden Schwingungsspektren von Proben, welche entsprechend belichtet und bei verschiedenen Entwicklertemperaturen entwickelt wurden, aufgenommen. Die FTIR-Spektren zeigen einen Vergleich zwischen unbelichtetem und belichtetem HSQ-Lack (Abb. 5.8, oben) und entwickeltem Lack bei entsprechenden Temperaturen (Abb. 5.8, unten).

5 HSQ-GOPTS als strukturierbares Substrat für DNA-Basen

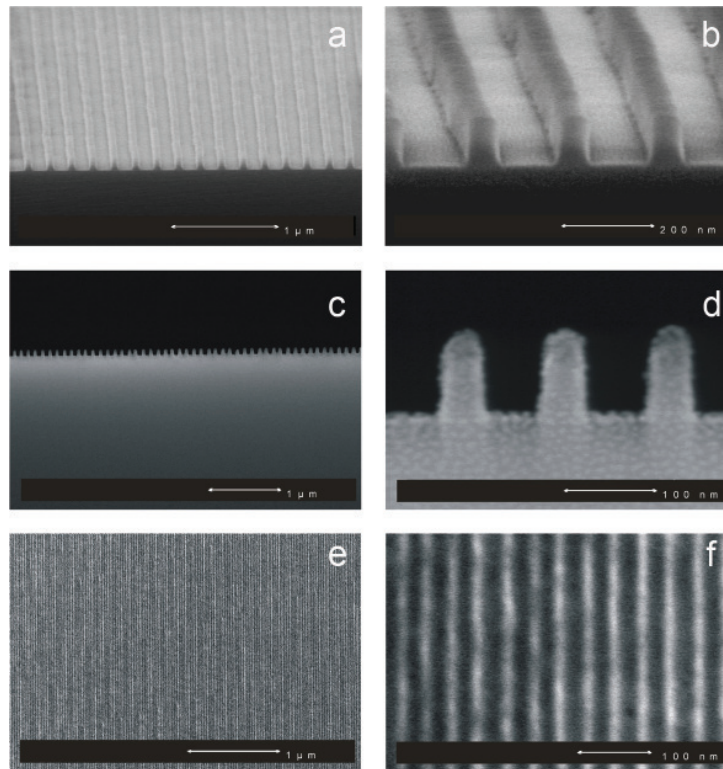


Abbildung 5.7: Vergleich der REM-Aufnahmen von elektronenstrahlolithographisch erzeugten Linien und Zwischenräumen mit einem Abstand von 200 nm [(a) und (b)], 100 nm [(c) und (d)] und 40 nm [(e) und (f)]. Alle in dieser Abb. gezeigten Proben wurden mit 25 keV belichtet und mit TMAH bei 60 °C entwickelt.

Tabelle 5.2: Empfindlichkeit und Kontrast des HSQ-Lacks bei einer Belichtung von 25 keV bei verschiedenen Entwicklertemperaturen

Entwicklertemperatur (°C)	Empfindlichkeit (80% Dosis, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Kontrast $\gamma = [\lg(D_1/D_0)]^{-1}$
0	194	3,1
23	271	30
40	308	31
60	477	46

Belichteter Lack bedeutet hier, dass der Lack mit einer bestimmten Dosis belichtet wurde, sodass 80% des belichteten Lacks nach der Entwicklung bei den entsprechenden Temperaturen (0 °C, 23 °C, 40 °C, 60 °C) auf dem Substrat (Si-Wafer) verbleiben. Folgedessen bedeutet das, dass je höher die anschließende Entwicklertemperatur ist, desto höher muss

5.3 Untersuchung der Vernetzung bei thermischer Behandlung von HSQ

die entsprechende Belichtungsdosis sein. Die Spektren der belichteten (aber nicht entwickelten) Proben in Abb. 5.8 (oben) zeigen mit steigender Dosis eine leicht zunehmende relative Intensität der Si-O-Si Valenzschwingung bei 1072 cm^{-1} für die vernetzten Moleküle, dieser Anstieg ist auch bei der H-Si-O Deformationsschwingung bei 830 cm^{-1} für die vernetzten Moleküle zu beobachten. Im Vergleich zu den Si-O-Si Valenzschwingung nimmt die Intensität der Si-H Valenzschwingung (2257 cm^{-1}) ab. Dieser Effekt kann durch die zunehmende Vernetzung der Käfigmoleküle erklärt werden $[(-\text{Si-O-Si-H})_n \rightarrow (-\text{Si-O-Si-O-})_n]$, da aufgrund der Vernetzung die endständigen Protonen abgespalten werden. Der hier zugrunde liegende Mechanismus ist vermutlich eine Kondensationsreaktion. Nach der Entwicklung des belichteten Lacks bei den entsprechenden Temperaturen (Abb. 5.8, unten) steigen die relativen Intensitäten der Valenz- (1072 cm^{-1}) und Deformationsschwingungen (830 cm^{-1}) der vernetzten Moleküle weiter an: Je höher die Entwicklungstemperatur (und Elektronendosis) desto höher ist der Vernetzungsgrad. Die Schwingungsmoden der Käfigmoleküle sind nach wie vor vorhanden, aber durch die relativen Intensitäten kann man leicht erkennen, dass nach dem Entwicklungsvorgang bei höheren Temperaturen die Netzstrukturen in der aufgeschleuderten Lackschicht dominieren. An dieser Stelle kann man schlussfolgern, dass der höhere Vernetzungsgrad der Moleküle in direktem Zusammenhang mit dem höheren Kontrast steht (siehe Abb. 5.7).

5.3.1.4 Festigung des HSQ Lacks

Will man den HSQ Lack als Ätzmaske oder als Maske für Heißpräge-Lithographie, werden sehr harte Strukturen benötigt. Daher können die Strukturen, die mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellt werden, durch Ausbacken bei Temperaturen von 300 °C oder höher weiter vernetzt bzw. verfestigt werden. Die Strukturänderungen sind mittels FTIR-Spektroskopie detektierbar und die entsprechenden Spektren sind in Abb. 5.9 dargestellt.

Vergleicht man die FTIR-Spektren, welche von Proben nach zusätzlichem Ausbacken bei

5 HSQ-GOPTS als strukturierbares Substrat für DNA-Basen

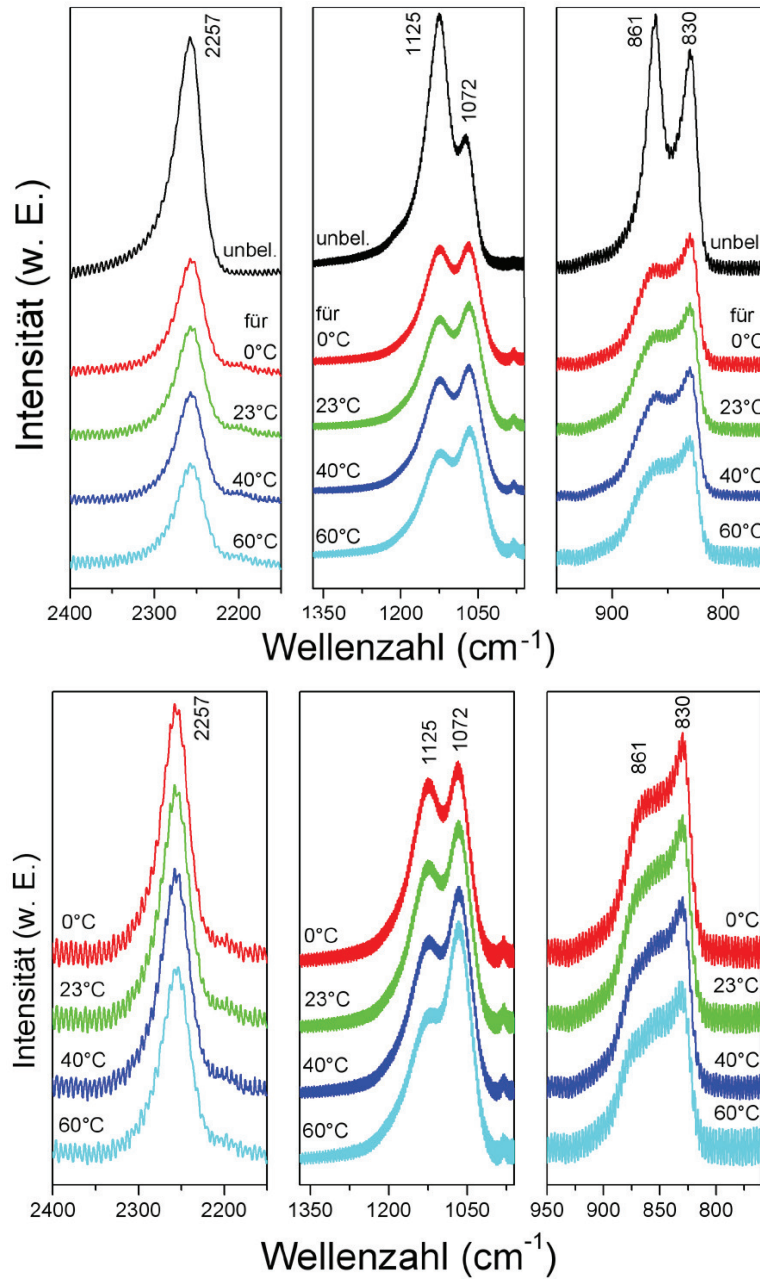


Abbildung 5.8: Spektren oben: Vergleich einer unbelichteten mit belichteten HSQ-Proben, belichtet mit einer Dosis, sodass 80% des belichteten Lacks nach der Entwicklung bei den entsprechenden Temperaturen (0 °C, 23 °C, 40 °C, 60 °C) auf dem Substrat (Si-Wafer) verbleiben. Die zugehörigen Dosen sind in Tab. 5.2 aufgelistet. Spektren unten: Vergleich des HSQ-Lacks nach Entwicklung bei den jeweiligen Temperaturen (0 °C, 23 °C, 40 °C, 60 °C).

5.3 Untersuchung der Vernetzung bei thermischer Behandlung von HSQ

300 °C, 500 °C, 1000 °C ($t = 0,5$ h) aufgenommen wurden, so erkennt man deutlich, dass die Intensität der Valenz- (1072 cm^{-1}) und die Deformationsschwingungen (830 cm^{-1}) der vernetzten Komponente mit steigender Temperatur zunehmen. Nach Ausbacken bei 1000 °C ist nur noch eine breite Si-O-Si Bande bei 1079 cm^{-1} erkennbar, die darauf hinweist, dass eine vollständige Vernetzung der Moleküle (Si-O-Si Netzwerk) stattgefunden hat. Es sind keine strukturellen Komponenten in Zusammenhang mit H-Si bzw. O-Si-H mehr mittels FTIR-Spektroskopie detektierbar. Diese Untersuchungen implizieren, dass die Stabilität des Lackes ebenso mit höherer Ausbacktemperatur zunimmt. Weiterhin zeigt dies, dass man nicht mit einem Elektronenstrahl exponieren muss, um eine Vernetzung der Käfigmoleküle zu erhalten, sondern auch eine Temperatur $>300\text{ °C}$ genügt, um eine Kondensationsreaktion zu erhalten (Käfig \rightarrow Netzwerk).

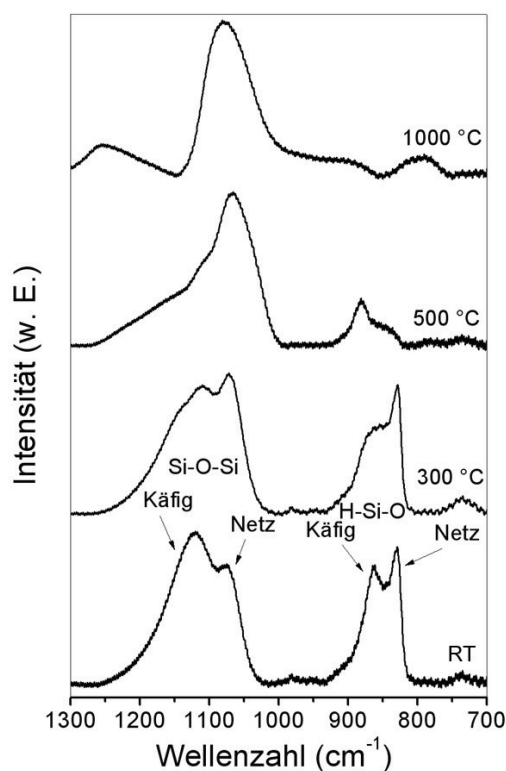


Abbildung 5.9: Vergleich der FTIR-Spektren von HSQ-Lack bei Raumtemperatur und nach Ausbacken bei 300 °C, 500 °C und 1000 °C.

5.4 Modifikation der HSQ Schichten mit GOPTS

Die HSQ-Schichten wurden mit GOPTS als Linker modifiziert, um die Möglichkeit zu erhalten, weitere Moleküle anzubinden. Allerdings ist der genaue Anbindungsmechanismus zwischen dem GOPTS und dem HSQ-Lack sowie dem GOPTS und dem anzubindenden Molekül nicht genau geklärt. Vermutlich wird das Silan über die drei Methoxygruppen über eine Kondensationsreaktion an das Substrat angebunden. Dieser ist in Abb. 5.10 schematisch dargestellt.

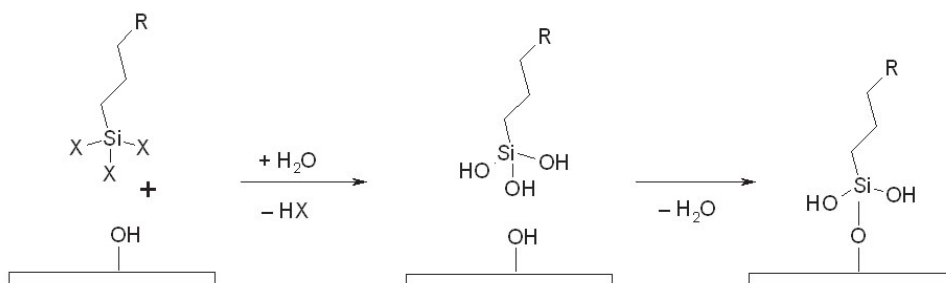


Abbildung 5.10: Möglicher Anbindungsmechanismus (Kondensationsreaktion) eines Trimethoxysilans an eine mit OH-Gruppen aktivierte Oberfläche.

Auch Voruntersuchungen zur generellen Anbindungsfähigkeit und Sichtbarmachung der Anbindung von anzubindenden Molekülen an die Epoxidgruppe des GOPTS als reaktives Zentrum zeigen, dass große Moleküle (in diesem Fall der Fluoreszenzfarbstoff Fluo-Ahx-KAA; durchgeführt von Dipl.-Phys. A. Heeren, AK Prof. Kern) in der Lage sind, an das GOPTS anzubinden (Abb. 5.11).

Allerdings konnte der Anbindemechanismus des Moleküls an die Epoxidgruppe spektroskopisch auch nicht eindeutig geklärt werden, da für die meisten der zur Verfügung stehenden Methoden die Konzentration des GOPTS auf der Oberfläche zu gering war. M. Herold beschreibt in seiner Dissertation, dass eine 0,2 Vol% Lösung von GOPTS in Toluol eine Monolage von GOPTS-Molekülen auf der Oberfläche ergibt [66]. Diese Monolage kann ausschließlich mit der FTIR-ATR-Technik und XPS/UPS detektiert werden. Zusätzlich stellt sich das Problem der eindeutigen Zuordnung von bestimmten

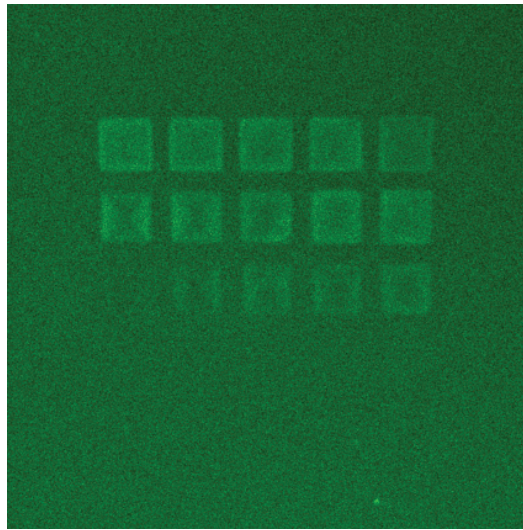


Abbildung 5.11: Si-Wafer mit HSQ belackt, GOPTS aufgedampft, belichtet, entwickelt und anschließendem Einwirken von Fluo-Ahx-KAA Fluoreszenzfarbstoff (Aufnahme von Dipl.-Phys. Andreas Heeren zur Verfügung gestellt).

Mechanismen in einem Mehrkomponentensystem. Daher wurde versucht zuerst die generelle Stabilität der GOPTS-Moleküle bzw. der Epoxid-Gruppe, die als reaktives Zentrum des Moleküls gilt, zu ermitteln. Hierzu wurden verschiedene Voruntersuchungen durchgeführt, wie z.B. GOPTS gemischt mit Wasser und GOPTS auf 60 °C im Wasserbad erwärmt und anschließend FTIR-spektroskopisch in Transmissionstechnik untersucht (Spektren sind hier nicht gezeigt). Bei beiden Versuchen zeigte sich keine Änderung der Epoxid-Schwingungsbanden. Lediglich bei der Mischung von GOPTS mit Wasser zeigte sich freies Wasser als sehr breite Bande im Spektrum (3600–3200 cm^{-1}) aber keine zusätzliche OH-Valenzschwingungsbande zwischen 3650–3590 cm^{-1} [81]. Diese Voruntersuchungen zeigten, dass die Epoxid-Gruppe eine gewisse Stabilität besitzt.

Ein weiterer Versuch, die Epoxidgruppe spektroskopisch zu untersuchen, gestaltete sich wie folgt: Es wurde gemäß der Dissertation von M. Herold [66] eine 0,2 Vol% Lösung von GOPTS in Toluol hergestellt und auf einen gereinigten ZnSe-ATR-Kristall aufgebracht. Aufgrund der optischen Beschaffenheit des Kristalls und der extremen Empfindlichkeit des Kristalls gegen Säuren und Basen konnte die Oberfläche vor dem Aufbringen

5 HSQ-GOPTS als strukturierbares Substrat für DNA-Basen

des GOPTS nicht mit Piranha-Ätzung (konz. $\text{H}_2\text{SO}_4/30\% \text{H}_2\text{O}_2 = 2:1$) aktiviert werden (spektroskopische Messungen nach Ende des Experiments und dem Versuch, den Kristall zu reinigen, zeigten, dass eine stabile GOPTS-Schicht auf den Kristall auch ohne entsprechende vorherige Aktivierung der Oberfläche aufgebracht wurde). Der Kristall wurde in die an das FTIR-Spektrometer angekoppelte HV-Kammer mit einem heizbaren Probenhalter eingebaut. Somit war die Möglichkeit gegeben, den ZnSe-Kristall mit der aufgetragenen GOPTS-Schicht zwischen den einzelnen Messungen zu heizen und die Spektren temperaturlöst aufzunehmen. Ausgewählte Spektren sind in Abb. 5.12 dargestellt.

Die FTIR-ATR-Spektren zeigen, dass eine Epoxidöffnung erst in einem Temperaturbereich von 110–120 °C auftritt. Die Valenzschwingung bei 3074 cm^{-1} ist sehr schwach, dies ist auch auf die geringe Konzentration des GOPTS zurückzuführen, aber dennoch sichtbar bis zur Temperatur von 110 °C. Das FTIR-ATR-Spektrum im Wellenzahlenbereich von $3200\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 5.12, oben) zeigt zusätzlich auch die CH-Valenzschwingungen (2962 und 2915 cm^{-1}) und die O- CH_3 -Valenzschwingungen der Trimethoxy-Einheit des Silans (2848 cm^{-1}). Auch diese Schwingungsbanden sind sehr schwach, was ebenfalls auf die sehr geringe Konzentration des GOPTS auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Der Wellenzahlenbereich von $2000\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ zeigt auch für das GOPTS-Molekül typische Schwingungsbanden (Abb. 5.12, unten): Bei 1432 cm^{-1} treten die CH-Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppe auf, die Deformationsschwingungsbanden der Ethergruppe treten auch entsprechend der Literatur [81] bei 1263 und 1135 cm^{-1} auf. Die Deformationsschwingungen der Epoxidgruppe treten laut Literatur [81] bei ca. 1250 , ca. 900 und ca. 800 cm^{-1} auf. Hier kann durchaus eine Überlagerung der Schwingungsbanden vorhanden sein, sodass diese nicht explizit zugeordnet werden können. Im Spektrenkatalog [81] findet sich auch der Zusatz, dass dieser Spektralbereich stark überlagert ist und die Banden nur im Zusammenhang mit anderen Strukturhinweisen signifikant sind. Die Schwingungsbanden sind im Vergleich zur Literatur [81] leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben, was auf das in der Struktur des GOPTS-Moleküls vorhandene Si-Atom

5.4 Modifikation der HSQ Schichten mit GOPTS

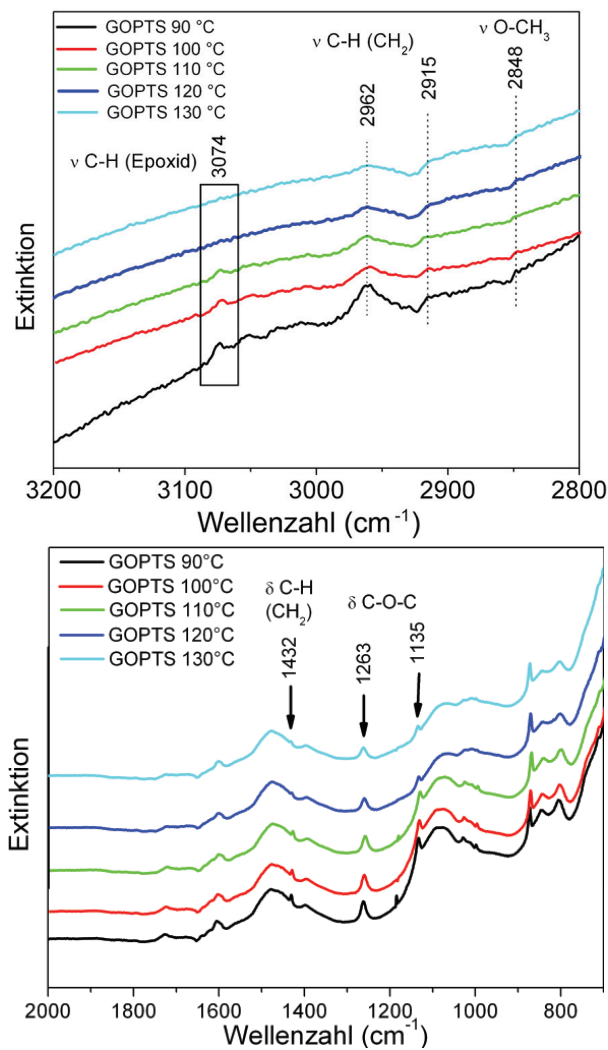


Abbildung 5.12: FTIR-ATR-Spektren einer 0,2 Vol% Lösung von GOPTS in Toluol auf einem ZnSe-Kristall in einem Temperaturbereich von 90–130 °C. Oben: Darstellung des Wellenzahlenbereichs 3200–2800 cm^{-1} . Unten: Darstellung des Wellenzahlenbereichs von 2000–700 cm^{-1} .

zurückzuführen ist, ebenso können Quervernetzungen des GOPTS-Moleküls durch die Trimethoxysilan-Gruppe nicht ausgeschlossen werden. Für eine mögliche Quervernetzung spricht auch, dass die Valenzschwingungsbande der O-CH₃-Gruppe sehr schwach bei 2848 cm^{-1} in Erscheinung tritt, da durch eine Quervernetzung der Moleküle die Anzahl der endständigen Protonen abnimmt.

Ein zusätzlicher Versuch, die mögliche Epoxidöffnung des GOPTS zu detektieren, wurde mit XPS- und UPS-Messungen durchgeführt. Hierzu wurde eine 0,2 Vol% Lösung von

5 HSQ-GOPTS als strukturierbares Substrat für DNA-Basen

GOPTS in Toluol auf ein ITO-Plättchen, das vorher mit Piranha aktiviert wurde, aufgetropft, in das Spektrometer eingeschleust und untersucht. Anschließend wurde Cytosin als „Biomolekül“ in dünnen Schichten aufgedampft, um eine eventuelle Anbindung des Cytosins an die Epoxidgruppe des GOPTS zu beobachten. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Kapitel 4.4.3 bereits beschrieben.

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Untersuchungen mit dem HSQ-Lack wurden unter verschiedenen technisch anwendbaren Aspekten durchgeführt. Zuerst wurden allgemeine FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Charakterisierung des HSQ-Lacks und zur Vernetzung durchgeführt. Als zweite Stufe folgte die thermische Behandlung des HSQ-Lacks, hier lag der Schwerpunkt auf verschiedenen Ausbacktemperaturen vor dem Belichten und Entwickeln in verschiedenen Variationen: Trocknung im Vakuum und bei 90 °C, Trocknung bei 150 °C unter Variation der Zeit, etc. Diese Untersuchungen führten zur Modifikation der HSQ-Schichten mit GOPTS, dieses System kann als strukturierbares Substrat für DNA- bzw. RNA-Basen verwendet werden. Hierfür ist allerdings die genaue Kenntnis des Vernetzungsverhaltens des HSQ-Lacks wie auch die Öffnungsmechanismen des GOPTS notwendig.

Für die Untersuchungen des HSQ-Lacks lässt sich zusammenfassend aussagen, dass man – nach vorheriger ausführlicher Charakterisierung des Lacks und Zuordnung der IR-Banden – bei Trocknung des HSQ-Lackes bei Raumtemperatur unter Vakuum bessere Kontrast-Ergebnisse erzielen kann als bei einem Vortrocknen bei ≥ 90 °C auf einer Heizplatte. Zusätzlich erzielt man eine Kontrastverbesserung von Faktor 10 bei einer Entwicklertemperatur bis zu 60 °C bei gleichzeitiger Reduktion der Empfindlichkeit um einen Faktor von 2,5. Dies unterstreicht, dass die Temperatur ein sehr wichtiger Parameter bei der Elektronenstrahlolithographie mit HSQ-Lack ist. Die Festigung des Lacks wurde temperaturlöstlich untersucht. Das Ergebnis war eine vollständige Vernetzung (Si-O-Si) bei

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

1000 °C. Auch durch diese Ergebnisse ist der Einfluss der Temperatur signifikant und betont nochmals die Wichtigkeit der Temperatur im Festigungsprozess des HSQ-Lacks.

Die Untersuchungen zur Modifikation der HSQ-Schichten mit GOPTS ergaben, dass eine Anbindung von Biomolekülen – hier dokumentiert durch einen Fluoreszenzfarbstoff – an GOPTS möglich ist. Genauere temperaturlaufgelöste spektroskopische Untersuchungen zeigten eine Ringöffnung zwischen 110 °C und 120 °C, die Epoxidöffnung selbst anhand des Biomoleküls konnte mit den zur Verfügung stehenden spektroskopischen Methoden leider nicht beobachtet werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die DNA-Basen Cytosin und Thymin und die RNA-Base Uracil mit verschiedenen spektroskopischen Methoden, z.B. Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS) und FTIR-Spektroskopie, untersucht. Für diese Untersuchungen wurden die DNA/RNA-Basen auf verschiedenen Substraten durchgeführt: Gold, Siliziumoxid, Indium-Zinn-Oxid (ITO) und einer mit 3-Glycidyoxypropyl-trimethoxysilan (GOPTS) modifizierten ITO-Oberfläche. Dabei wurde der Fokus auf die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der DNA/RNA-Basen gelegt.

Ein besonders spannender Aspekt der untersuchten Materialien ist ihre Fähigkeit, unterschiedliche tautomere Formen, die sich elektronisch unterscheiden, auszubilden. Daher wurde auf diesen zuletzt genannten Aspekt ein großer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit gelegt. Auch der Einfluss des Substrates auf die Ausbildung der tautomeren Formen wurde in diesem Zusammenhang untersucht. Ein weiterer Fokus lag auf der Untersuchung von technisch relevantem Material, einem hochauflösenden Negativ-Lithographielack. Dieses System kann zukünftig von großer technologischer Bedeutung sein, da es durch hochauflösende Lacke möglich sein kann, geeignete nanovorstukturierte Substrate zu erstellen, die selektiv biologisches Material anbinden können. Hierfür ist es notwendig, die jeweiligen Mechanismen der Anbindung zu verstehen.

Die experimentellen Arbeiten, die den Schwerpunkt der Arbeit bilden, wurden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie und am Institut für Angewandte Physik – in Zusammenarbeit mit Dipl.-Phys. Michael Häffner – in Tübingen durchgeführt. Un-

6 Zusammenfassung und Ausblick

terstützende theoretische Rechnungen auf HF und DFT Niveau wurden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie von Dipl.-Chem. Sabine Schweizer erstellt.

Die experimentellen Daten der untersuchten DNA-Base Cytosin zeigen eindeutig das koexistente Auftreten zweier verschiedener tautomerer Formen – die Imino-Oxo-Form und die Amino-Oxo-Form des Cytosins –, dies konnte in dünneren und dickeren Schichten festgestellt werden. Die durch Auswertung der Spektren erfolgte Zuordnung der XPS-Signale der einzelnen Atome in den jeweiligen tautomeren Formen befand sich in guter Übereinstimmung mit den berechneten Orbitalenergien. Die N1s-Signale sind hierbei besonders sensitiv für die Unterscheidung der verschiedenen tautomeren Formen, wie dies auch die Kalkulationen vorhergesagt wurde. Diese Ergebnisse wurden auch durch die FTIR-spektroskopischen Messungen untermauert, bei denen sich deutliche Bandenverschiebungen der stickstoffbeteiligten Schwingungen in Abhängigkeit vom Vorliegen der tautomeren Formen zeigten. Das Gleichgewicht zwischen den beiden vorliegenden tautomeren Formen ist schichtdickenabhängig; das vorliegende Tautomerengleichgewicht ist substratunabhängig, wie Messungen auf verschiedenen Substraten belegten. Die Untersuchungen von Cytosin auf verschiedenen Substraten lieferten keine zusätzlichen Informationen bezüglich des Wachstumsmodus. Für die anderen DNA/RNA-Basen, Thymin und Uracil, wurde jeweils nur eine tautomere Form beobachtet, die sich auch nicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke änderte. Beim Thymin konnte eine Abnahme der Schichtdicke in einem Zeitraum von 100 Stunden beobachtet werden, wobei sich auch die Rauigkeit der Schicht änderte. Dies kann mit einer Desorption 1. Ordnung oder einen Inselwachstum erklärt werden.

Der HSQ-Lack wurde mittels FTIR-Spektroskopie ausführlich untersucht. Zuerst wurden allgemeine IR-spektroskopische Untersuchungen zur Charakterisierung des Lacks und zur Vernetzung durchgeführt. Diese ergaben, dass der HSQ-Lack unbehandelt überwiegend in der Käfigstruktur vorliegt. Der Einfluss des GOPTS-Linkers spiegelt sich in einem höheren Vernetzungsgrad wider. Nachfolgend wurde der Einfluss verschiedener

Prozessparameter, v.a. der Einfluss der Temperatur, betrachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Temperatur ein sehr wichtiger Parameter bei der Elektronenstrahlolithographie mit HSQ-Lack ist. Eine vollständige Vernetzung des unbelichteten Lackes findet bei 1000 °C statt. Die Anbindung eines Fluoreszenzfarbstoffes (bioorganisches Molekül) an den mit GOPTS verlinkten HSQ-Lack belegt, dass eine prinzipielle Anbindung von Biomolekülen prinzipiell an die nanostrukturierten Oberflächen möglich ist. Temperaturaufgelöste ATR-FTIR-spektroskopische Untersuchungen zeigen die Epoxidöffnung des GOPTS in einem Temperaturbereich von 110–120 °C.

Die sehr spannenden Adsorbatsysteme der DNA/RNA-Basen auf verschiedenen Substraten sollte noch genauer hinsichtlich der Adsorbatstruktur und deren Änderung untersucht werden. Auch die Anbindung der bioorganischen Moleküle an vorstrukturierte Nanomaterialien sollte noch näher mit weiterführenden spektroskopischen Methoden betrachtet werden, wie sie z.B. bei Synchrotronmessungen möglich sind. Ein vielversprechender Ansatz wäre die spektroskopische und strukturelle Untersuchung der bei simultaner Verdampfung der korrespondierende Basenpaare, d.h. Adenosin und Cytosin bzw. Guanidin und Thymin, entstehenden Schichten, was natürlich ein vorherige, eingehende Untersuchung von Adenin und Guanin voraussetzt.

Literaturverzeichnis

- [1] http://de.wikipedia.org/wiki/Organische_Leuchtdiode; Zugriff 01.01.2009.
- [2] Schwoerer, M.; Wolff, H. C. *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [3] G. Maruccio, P. Visconti, V. Arima, S. D'Amico, A. Biasco, E. D'Amone, R. Cingolani, R. Rinaldi *Nano Lett.* **2003**, *3*, 479-483.
- [4] D. Porath, A. Beryadin, S. de Vries, C. Dekker, C. *Nature (London)* **2000**, *403*, 635-637.
- [5] Y. Okahata, T. Kobayashi, K. Tanaka, M. Shimomura *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6165-6166.
- [6] H.-W. Fink, C. Schönenberger *Nature (London)* **1999**, *398*, 407-410.
- [7] D. Dougherty, S. P. McGlynn *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 1289-1290.
- [8] C. Yu, S. Peng, I. Akiyama, J. Lin, P. R. LeBreton *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2303-2307.
- [9] C. Yu, T. J. O'Donnell, P. R. LeBreton *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3851-3855.
- [10] H. Fernando, G. A. Papadantonakis, N. S. Kim, P. R. LeBreton *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1998**, *95*, 5550-5555.
- [11] N. Russo, M. Toscano, A. Grand, A. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1243-1250.
- [12] D. M. Close *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10376-10379.

Literaturverzeichnis

- [13] J. Seponer, J. Lescynski, P. Hobza, *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 841-850.
- [14] M. Furukawa, H. Fujisawa, S. Katano, H. Ogasawara, Y. Kim, T. Komeda, A. Nilsson, M. Kawai *Surface Sci.* **2003**, *261*, 532-535.
- [15] K. Fuji, K. Akamatsu, A. Yokoya *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8031-8035.
- [16] S. D. Silaghi, M. Friedrich, C. Cobet, N. Esser, W. Braun, D. R. T. Zahn *phys. stat. sol. (b)* **2005**, *242*, 3047-3052.
- [17] D. R. T. Zahn, S. D. Silaghi, C. Cobet, M. Friedrich, N. Esser *phys. stat. sol. (b)* **2005**, *242*, 2671-2680.
- [18] M. Östblöm, B. Liedberg, L. M. Demers, C. A. Mirkin *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15150; und darin enthaltene Referenzen.
- [19] Hertz, H. *Ann. Phys. Chem.* **1887**, *267* (8), 983.
- [20] Hallwachs, W. *Ann. Phys. Chem.* **1888**, *269* (2), 301.
- [21] Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy* Springer Series in Solid-State Sciences 82, Springer-Verlag, New York, **1995**, 1-2.
- [22] Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, *322* (6), 132.
- [23] Siegbahn, K. Nordling, C. Fahlmann, R. Nordberg, R. Hamrin, K. Hedman, J. Johansson, G. Bergmark, T. Karlsson, S.-E. Lindgren, I. Lindberg, B. *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy* Nova Acta Regiae Soc. Sci., Upsaliensis, Ser. IV, **1967**, Vol. 20.
- [24] <http://de.wikipedia.org/wiki/Photoelektronenspektroskopie>; Stand 07. Januar 2008.
- [25] Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications*, 3. Auflage, Springer, Berlin, **2003**.
- [26] Briggs, D.; Seah, M. P. *Practical Surface Analysis* John Wiley & Sons Ltd., **1983**.

- [27] Göpel, W.; Ziegler, C. *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie* Teubner, **1994**.
- [28] Cardona, M.; Ley, L. *Topics in Applied Physics: Photoemission in Solids I* Springer, **1978**.
- [29] Ertl, G., Küppers, J. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* 2. Auflage, VCH, **1985**.
- [30] Berglund, C. N.; Spicer, W. E. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, A1030 und A1044.
- [31] Dick, S. *Photoemissionsuntersuchungen an Grenzflächen organischer Halbleiter (insbesondere Phthalocyanin-Filme)* Diplomarbeit, Universität Tübingen, **2004**.
- [32] Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 605.
- [33] Haken, H.; Wolf, H. C. *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer, 5. Aufl., **2006**.
- [34] Günzler, H.; Gremlich, H.-U. *IR-Spektroskopie* Wiley-VCH; 4. Auflage, **2003**.
- [35] Haug, A. *Charakterisierung von alkyl-substituierten Phthalocyanin-Dünnschichtsystemen mittels FTIR-ATR-Spektroskopie* Diplomarbeit, Universität Tübingen, **2004**.
- [36] Newton, I. *Opticks* Dover, New York, **1952**.
- [37] Kramer, M. H.-M. *FT-IR-ATR-spektroskopische Untersuchung zur Morphologie dünner organischer Schichten und ihrer Wechselwirkung mit Analyten*, Dissertation, Universität Tübingen, **1997**.
- [38] Goos, H.; Hänchen, H. *Ann. Phys.* **1947**, *1*, 333.
- [39] Goos, H.; Lindberg-Hänchen, H. *Ann. Phys.* **1949**, *5*, 251.
- [40] Drexhage, K. H. *Sci. Am.*, **1970**, *222*, 108.
- [41] Hill, I. G.; Mäkinen, A. J.; Kafafi, Z. H. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 889.

Literaturverzeichnis

- [42] M. Knupfer, H. Peisert *phys. stat. sol. (a)* **2004**, 201, 1055-1074.
- [43] Göpel, W.; Wiemhöfer, H. D. *Statistische Thermodynamik* Spektrum Verlag, **2000**.
- [44] Mönch, W. *Surf. Sci.* **1994**, 299/300, 928.
- [45] Chiang, T.-C.; Kaindl, G.; Mandel, T. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 695.
- [46] Paasch, G.; Peisert, H.; Knupfer, M.; Fink, J. *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 6084.
- [47] Schottky, W. *Naturwissenschaften* **1938**, 26, 843.
- [48] Mönch, W. *Electronic Properties of Semiconductor Interfaces* Ertl, G.; Lüth, H.; Mills, D. L. (Herausgeber), Springer, **2004**.
- [49] Bardeen, J. *Phys. Rev.* **1947**, 71, 717.
- [50] Römpp-Online - ID=RD-03-03329, Cytosin, Römpp-Online, Version 3.1, Zugriff 24.01.2008, <http://www.roempp.com>.
- [51] Römpp-Online - ID=RD-03-03329, Cytosin, Römpp-Online, Version 3.1, Zugriff 24.01.2008, <http://www.roempp.com>.
- [52] Shapira, R.; Servis, R. E.; Welcher, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1970.
- [53] Poole, A.; Penny, D.; Sjöberg, B.-M. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2001**, 2, 147–151.
- [54] Römpp-Online - ID=RD-04-00730, Desoxyribonucleinsäuren, Römpp-Online, Version 3.1, Zugriff 16.04.2008, <http://www.roempp.com>.
- [55] Römpp-Online - ID=RD-20-01678, Thymin, Römpp-Online, Version 3.1, Zugriff 24.01.2008, <http://www.roempp.com>.
- [56] Römpp-Online - ID=RD-21-00651, Uracil, Römpp-Online, Version 3.1, Zugriff 24.01.2008, <http://www.roempp.com>.
- [57] Baney, R. H.; Itho, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1409.
- [58] Hendan, B. J. *Octa-(organylsilsesquioxane) mit gemischten Funktionalitäten* Dissertation, Universität Paderborn, **1998**.

- [59] König, H. J. *Silsesquioxane mit oligomeren Käfigstrukturen* Dissertation, Universität Paderborn, **2002**; und darin enthaltene Referenzen.
- [60] Scott, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 356.
- [61] Barry, A. J.; Daudt, W. H.; Domicone, J. J.; Gilkey, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4248.
- [62] Kronholz, S. *Integration von Nanostrukturen durch alternative Methoden: Mizellen-Deposition, Template-Wachstum und Nanogaps* Dissertation, Forschungszentrum Jülich, **2007**.
- [63] Häffner, M.; Haug A.; Heeren, A.; Fleischer, M.; Peisert, H.; Chassé, T.; Kern, D. *P. J. Vac. Sci. Technol. B* **2007**, 25, 2045; und darin enthaltene Referenzen.
- [64] Römpp-Online - ID=RD-05-01421, Epoxide, Römpp-Online, Version 3.1, Zugriff 21.02.2008, <http://www.roempp.com>.
- [65] König, B.; Butenschön, H. *Memofix Organische Chemie* Wiley-VCH, 1999, 2. Aufl., 138-139; und darin enthaltene Referenzen.
- [66] Herold, M. *Modifikation von Festkörperoberflächen und ihre Charakterisierung durch Ellipsometrie* Dissertation, Universität Tübingen, **2001**.
- [67] Elbs, M. *Mikroarrays zur Messung von Rezeptor-Ligand-Wechselwirkungen mit konfokaler Fluoreszenzdetektion* Dissertation Universität Tübingen, **2004**.
- [68] S. Hüfner *Photoelectron Spectroscopy* Springer Series in Solid-State Sciences 82, Springer-Verlag, New York, **1995**, 469.
- [69] Häffner, M. *Hochauflösende Stempel zur Nano-Imprintlithografie* Diplomarbeit, Universität Tübingen und Würzburg, **2006**.
- [70] Hier wurde eine weiterentwickelte Version des Programmpakets Q-CHEM (<http://www.q-chem.com/>) verwendet.
- [71] (a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257-2261. (b) P. C. Hariharan, J. A. Pople *Theoret. Chim. Acta* **1973**, 28, 213-222.

Literaturverzeichnis

- [72] G. Fogarasi *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 1381-1390; und darin enthaltene Referenzen.
- [73] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571-2577.
- [74] T. H. Dunning *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007-1023.
- [75] Maestro 7.5, Schrödinger Inc., Portland OR, **2005**.
- [76] Seah, M. P., Dench, W. A. *Surface and Interface Analysis* **1979**, 1, 2-11.
- [77] Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. *Surface and Interface Analysis* **1993**, 21, 165-176.
- [78] Watts, J. F. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* **2003**, J. Wiley & Sons, Chichester.
- [79] Thompson, A.; Vaughan, D. *X-ray Data Booklet* University of Berkeley, California, **2001**.
- [80] R. Hesse, T. Chassé, R. Szargan *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 375, 856.
- [81] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 5. überarb. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [82] G. Beamson, D. Briggs *High Resolution XPS of Organic Polymers, The Scienta ESCA3000 Database* John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1992**.
- [83] A. B. Trofimov, J. Schirmer, V. B. Kobychiev, A. W. Potts, D. M. P. Holland, L. Karlsson *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2006**, 39, 305-329; und darin enthaltene Referenzen.
- [84] G. Fogarasi *J. Mol. Struct.* **1997**, 413-417, 271-278.
- [85] M. Piacenza, S. Grimme *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 83.
- [86] A. Schöll, Y. Zou, M. Jung, Th. Schmidt, R. Fink, E. Umbach *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 10260.

- [87] L. Zhang, H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, D. Batchelor, T. Chassé *Surf. Sci.* **2005**, *596*, 98-107.
- [88] M. Szczesniak, K. Szczepaniak, J. S. Kwiatkowski, K. KuBulat, W. B. Person *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8319.
- [89] R. Santamaria, E. Charro, A. Zacarías, M. Castro *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 511.
- [90] G. N. Ten, V. I. Baranov *J. Appl. Spectr.* **2005**, *72*, 155.
- [91] Y. Takahata, A. K. Okamoto, D. P. Chong, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 2581.
- [92] J. Ahlund, K. Nilson, J. Schiessling, L. Kjeldgaard, S. Berner, N. Mårtensson, C. Puglia, B. Brena, M. Nyberg, Y. Luo *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 034709.
- [93] L. Lozzi, S. Picozz, S. Santucci, C. Cantalini, B. Delley *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2004**, *101*, 137-140.
- [94] (a) D. R. Hartree *Rep. Prog. Phys.* **1947**, *11*, 113-143 (b) V. Fock *Zeitschrift für Physik A* **1930**, *61*, 126-148 (c) A. Szabo, N. S. Ostlund *In Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications Inc., Mineola, New York, **1989**.
- [95] (a) A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652 (b) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [96] C. Møller, M. S. Plesset *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [97] (a) G. D. Purvis III, R. J. Bartlett *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910-1918 (b) K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479-483 (c) R. J. Bartlett, J. F. Stanton *Reviews of Computational Chemistry* K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Herausgeber), VCH, New York, **1994**, *Vol. 5*, 65-169.
- [98] A. Semen, S. A. Trygubenko, T. V. Bogdan, M. Rueda, M. Orozco, F. J. Luque, J. Šponer, P. Slavíček, P. Hobza *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4192.
- [99] J. M. Bakker, I. Compagnon, G. Meijer, G. von Helden, M. Kabeláč, P. Hobza, M. S. de Vries *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2810.

Literaturverzeichnis

- [100] H. Koopmans, *Physica* **1933**, *1*, 104.
- [101] R. S. Mulliken *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3428-3439.
- [102] J. W. Boughton, P. Pulay *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *47*, 49.
- [103] T.-K. Ha, H. H. Gunthard *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1992**, 276, 209.
- [104] E. S. Kryachko, M. T. Nguyen, T. Zeegers-Huyskens *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 1288.
- [105] T.-K. Ha, H. H. Gunthard *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 119, 11939.
- [106] M. A. Morsy, A. M. Al-Somali, A. Suwaiyan *J. Chem. Phys. B* **1999**, 103, 11205.
- [107] Shen, C.; Kahn, A. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4549.
- [108] Peisert, H.; Knuper, M.; Schwieger, T.; Auerhammer, J. M.; Golden, M. S.; Fink, J. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 4872.
- [109] Sicherheitsdatenblatt Alfa Aesar GmbH & Co.KG: www.alfa-chemcat.com/daten_msds/D/A15879_-_D.pdf; Zugriff 14.03.2009.
- [110] Sicherheitsdatenblatt Alfa Aesar GmbH & Co.KG: www.alfa-chemcat.com/daten_msds/D/A15570_-_D.pdf; Zugriff 14.03.2009.
- [111] Christen, H. R.; Vögtle F. *Grundlagen der organischen Chemie* Otto Salle Verlag, Frankfurt/M., 2. Aufl., **1998**, 296-298.
- [112] Reissner, R.; Schulze, M. *Surf. Sci.* **2000**, *183*, 454.
- [113] Venables, J. A.; Spiller, G. D. T.; Hanbücken, M. *Rep. Prog. Phys.* **1984**, *47*, 399.
- [114] Oura, K.; Lifshits, V. G.; Saranin, A. A.; Zotov, A. V.; Katayama, M. *Surface Science: An Introduction to Surface Science* Springer, **2003**.
- [115] Henzler, M.; Göpel, W. *Oberflächenphysik des Festkörpers* 2. Auflage, Teubner, **1994**.
- [116] Kuch, W. *Adsorption von Wasser auf reinem und vorbelegten Nickel(111) Oberflächen Dissertation* Universität Stuttgart, **1993**; und darin enthaltene Referenzen.

- [117] Peisert, H.; Schwieger, T.; Knupfer, M.; Golden, M. S.; Fink, J. *J. Appl. Phys.* **2001**, *88*, 1535.
- [118] Peisert, H.; Schwieger, T.; Auerhammer, J. M.; Knupfer, M.; Golden, M. S.; Fink, J.; Bressler, P. R.; Mast, M. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 466.
- [119] Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. *J. Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3114.
- [120] Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1996**, *14*, 4129.
- [121] Heidari, B.; Maximov, I.; Sarwe, E. L.; Montelius, L. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, *17*, 2961.
- [122] Luo, C. P.; Heeren, A.; Henschel, W.; Kern, D. P. *Microelectr. Eng.* **2006**, *83*, 1634.
- [123] Stade, F.; Heeren, A.; Fleischer, M.; Kern, D. P., *Microelectr. Eng.* **2007**, *84*, 1589.
- [124] Loboda, M. J.; Grove, C. M.; Schneider, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2861.
- [125] Häffner, M.; Heeren, A.; Fleischer, M.; Kern, D. P.; Schmidt, G. ; Molenkamp, L. W. *Microelectr. Eng.* **2007**, *84*, 937.
- [126] Schuster, B.-E.; Haug, A.; Häffner, M.; Blideran, M. M.; Fleischer, M.; Peisert, H.; Kern, D. P.; Chassé, T. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, *393*, 1899.
- [127] Henschel, W.; Georgiev, Y. N.; Kurz, H. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2003**, *21*, 2018.

Teile dieser Arbeit wurden publiziert.

Artikel in Fachzeitschriften

- Haug, A.; Schweizer, S.; Latteyer, F.; Casu, M. B.; Peisert, H.; Ochsenfeld, C.; Chassé, T. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 740
- Häffner, M.; Haug, A.; Heeren, A.; Fleischer, M.; Peisert, H.; Chassé, T.; Kern D. *P. J. Vac. Sci Technol., B* **2007**, *25*, 2045
- Häffner, M.; Haug, A.; Weitz, R. T.; Fleischer, M.; Burghard, M.; Peisert, H.; Chassé, T.; Kern, D. P. *Microelectron. Eng.* **2008**, *85*, 768
- Häffner, M.; Heeren, A.; Haug, A.; Schuster, E.; Sagar, A.; Fleischer, M.; Peisert, H.; Burghard, M.; Chassé, T.; Kern, D. P. *J. Vac. Sci Technol., B* **2008**, *26*, 2447
- Schuster, B. E.; Haug, A.; Häffner, A.; Blideran, M.; Fleischer, M.; Peisert, H.; Kern, D. P.; Chassé, T. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *393*, 1899

Poster und Konferenzbeiträge

- Haug, A.; Steinhilber, A.; Latteyer, F.; Casu, M. B.; Peisert, H.; Chassé, T. *FTIR and X-ray Photoemission Spectroscopy Study of Thin Films of DNA and RNA Bases* Poster auf der AOFA 15, Soest, 8.-10. September 2009
- Schuster, B.-E.; Haug, A.; Häffner, M.; Bilderan, M.; Fleischer, M.; Peisert, H.; Kern, D. P.; Chassé, T. *Spectroscopic characterization of the composition of technically relevant resists used for industrial lithographic processes* Poster auf der AOFA 15, Soest, 8.-10. September 2009
- Haug, A.; Schweizer, S.; Latteyer, F.; Casu, M. B.; Peisert, H.; Ochsenfeld, C.; Chassé, T. *Thin-Film Properties of DNA and RNA Bases: A Combined Experimental and Theoretical Study* Poster auf der Frühjahrstagung der DPG, Berlin, 25.-29. Februar 2008

Literaturverzeichnis

- Haug, A.; Casu, M. B.; Peisert, H.; Chassé, T. *High-Resolution Photoemission Spectra of Cytosine, Thymine and Uracil* Poster auf der Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, 26.-30. März 2007

Danksagung

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas Chassé für das interessante und ergiebige Thema und die Unterstützung bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Dines Christen danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Peisert danke ich für die ausführliche Betreuung meiner Arbeit und speziell für die Freiheit, die mir während meiner Arbeit für die Lösung der Probleme gewährt wurde.

Großen Dank möchte ich allen Kollegen und Mitarbeitern des AK Chassé aussprechen. Mein besonderer Dank gilt Dr. Maria Benedetta Casu, Indro Biswas, Alexey Sidorenko, Christoph Raisch, Britt Schuster, Florian Lattayer und Holger Hintz für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft in den letzten Jahren. Ebenso danke ich meinen Praktikanten, die mich bei meinen Arbeiten unterstützt haben.

Ebenso gilt mein herzlicher Dank Prof. Dr. Dieter Kern und seinem Arbeitskreis, insbesondere Michael Häffner, Andreas Heeren und Marius Blideran, für die sehr harmonische und ergiebige Zusammenarbeit.

Für die angenehme und problemlose Zusammenarbeit danke ich Prof. Dr. Christian Ochsenfeld sowie Dr. Sabine Schweizer.

Dem Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg danke ich für die finanzielle Unterstützung: AZ 24-7532.23-21.18/1 „Moleküle auf mikro- und nanostrukturierten Oberflächen: Wechselwirkungen, Erkennung, Funktion“.

Wolfgang Neu danke ich sehr für die vielen experimentellen Tipps und Tricks, die ich von ihm lernen durfte.

Sehr herzlich danke ich Dr. Mathias Schulze für die Diskussionsbereitschaft in sämtlichen wissenschaftlichen Fragestellungen.

Dr. Sonja Dick danke ich für ihre langjährige Freundschaft.

Dr. Wolfgang Langer danke ich für seine Freundschaft und für die langen und erheiternden Gespräche im Laufe der letzten Jahre - es war mir stets ein Vergnügen.

Juliette Ruddy, Karin Vanesse und Christine Stadler waren mir immer eine große Hilfe in verwaltungstechnischen Angelegenheiten - vielen Dank!

Ingo Radtke und meinen Eltern danke ich für die langjährige moralische Unterstützung und dafür, dass sie mir Studium und Promotion möglich gemacht haben.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, J. Breu, H. Brunner, D. Christen, J. Daub, B. Dick, H. Eckstein, H.-J. Egelhaaf, G. Gauglitz, H. J. Gores, G. Häfelinger, D. Hoffmann, V. Hoffmann, G. Jung, N. Korber, N. Kuhn, W. Kunz, B. König, E. Lindner, H.-G. Mack, H. A. Mayer, M. E. Maier, H.-J. Meyer, U. Nagel, H. Oberhammer, C. Ochsenfeld, D. Oelkrug, K.-J. Range, J. Sauer, G. Schmeer, V. Schurig, E. Schweda, J. Strähle, A. Slenczka, A. Vogler, U. Weimar, J. Yersin, K. Zeller, T. Ziegler

Lebenslauf

Andrea Haug, geboren am 26. Mai 1973 in Ludwigsburg

Schul-, Berufs- und Hochschulausbildung

1998-2004 Studium der Chemie in Regensburg (Vordiplom) und Tübingen, Abschluss als Diplom-Chemikerin

1997-1998 Studium der Chemie (Fachrichtung Chemie-Ingenieur) an der FH Aalen

1992-1994 Ausbildung zur med.-techn. Radiologieassistentin in Stuttgart

derzeitige Berufstätigkeiten

06/2008 Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Brennstoffzellenforschung am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.

06/2001 Selbstständige Lektorin, u.a. für Thieme Chemistry (Zeitschrift *SYNLETT*)

frühere Berufstätigkeiten

2004-2008 Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen, Arbeitskreis Prof. Chassé

1996-1997 Tätigkeit als med.-techn. Radiologieassistentin in Göppingen

1995-1996 Freiberufliche Tätigkeit bei der DVAG in Schwäbisch Gmünd

1994-1995 Tätigkeit als med.-techn. Radiologieassistentin in Ludwigsburg