

**Molekulare Elektronik: Adsorption
metallischer Cluster und funktionalisierter
Moleküle auf Oberflächen durch Injektion
aus Lösungen**

Diplomarbeit

von

Mathias Mende

UNIVERSITÄT HANNOVER

INSTITUT FÜR FESTKÖRPERPHYSIK

2009

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Hannover, den 13. Februar 2009

Erstellt am 13. Februar 2009 mit Mik \TeX 2.6 [1] und der KOMA-Script-Klasse
scrreprt [2] unter Verwendung des Texteditors \TeX nicCenter 1 Beta 6.21 [3]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Methoden	3
2.1	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	3
2.1.1	Photoelektronenspektroskopie	4
2.1.2	Energiespektrum	6
2.1.3	XPS als quantitative Analyse­methode	7
2.1.4	Röntgenstrahlerzeugung	8
2.1.5	Elektronenenergieanalysator	8
2.2	Quadrupol-Massenspektroskopie (QMS)	9
2.2.1	Ionenquelle	10
2.2.2	Massentrennung	11
2.3	Low Energy Electron Diffraction (LEED)	12
2.4	Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	13
2.4.1	Wechselwirkung von Elektronen mit der Probenoberfläche	14
2.4.2	Elektronenstrahlerzeugung	15
2.4.3	Elektronenlinsen	16
2.5	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	16
2.5.1	Wechselwirkung zwischen Atomen	17
2.5.2	Betriebsmodi	18
2.6	Rastertunnelmikroskopie (STM)	20
2.6.1	Tunneltheorie	21
2.6.2	Spektroskopie	24
2.6.3	Spitzenpräparation	24
3	Probenpräparation	27
3.1	Probenoberflächen	27
3.1.1	Si(111)	28
3.1.2	Si(557)	29
3.1.3	Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	30
3.2	Silberverdampfer	32
3.3	Microdispenser System	33
3.3.1	Aufbau und Funktionsweise	33
3.3.2	Lösungsmittel	35
4	Adsorption von Goldclustern auf definierten Oberflächen	37
4.1	Deposition von Goldclustern auf der Si(111)-Oberfläche	37
4.1.1	Bestimmung der Größe eines Einzeltropfens auf der Probenoberfläche	37

4.1.2	Abschätzung der Goldkonzentration in der Tropfenfläche	39
4.1.3	Chemische Analyse der Probenoberfläche nach dem Beschuss mit Goldkolloid-Lösung	42
4.1.4	Untersuchung der thermischen Desorption von mit Kolloid-Lösung bedeckten Oberflächen	45
4.2	Deposition von Goldclustern auf der Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche .	47
4.2.1	Bestimmung der Höhenverteilung von einzelnen Goldclustern . .	47
4.2.2	Spektroskopie an einzelnen Goldclustern	48
4.3	Deposition von Goldclustern auf der Si(557)-Oberfläche	50
4.3.1	Spektroskopie an einzelnen Clustern	51
5	Adsorption von funktionalisierten Molekülen auf Oberflächen	53
5.1	Deposition von C ₆₀ auf der Si(111)-Oberfläche	54
5.2	Deposition von Ferrocen-basierten Molekülen auf der Si(111)-Oberfläche	55
6	Zusammenfassung und Ausblick	57
	Literaturverzeichnis	III
	Abbildungsverzeichnis	VIII
	Danksagung	XI

1 Einleitung

Die zunehmende Miniaturisierung von Silizium basierten integrierten Schaltkreisen (ICs) wurde 1965 von G. E. Moore durch das „Moorsche Gesetz“ [4] beschrieben. Dieses noch heute gültige Gesetz sagt für die Anzahl der Komponenten eines Chips ein exponentielles Wachstum bei gleichbleibenden äußeren Abmessungen des Chips voraus. Die zur Zeit für die Massenproduktion von Computerchips verwendeten Lithographietechniken werden in naher Zukunft bei der Herstellung von Strukturgrößen im Bereich wenigen Nanometer an ihre Grenzen stoßen. Als Alternative zu dieser Top-Down-Strategie bei der gezielt Strukturen durch Manipulation erzeugt werden, können mit einem Bottom-Up-Ansatz unter Ausnutzung der Selbstorganisation einzelner Atome oder Moleküle auf Oberflächen noch kleinere Strukturen im Sub-Nanometerbereich hergestellt werden. Den Grundstein für das Forschungsfeld der Molekularen Elektronik legten A. Aviram und M. A. Ratner bereits 1974 mit semiempirischen Rechnungen für einen aus einem Molekül bestehenden Gleichrichter [5]. Der erste Schaltvorgang mit einem einzelnen Xenon-Atom konnte 1991 von D. M. Eigler mit einem ultra-high-vacuum low-temperature Scanning Tunneling Microscope (UHV-LT-STM) experimentell realisiert werden [6]. Ein Schaltvorgang an einem einzelnen Molekül wurde z.B. in [7] durch die Konformationsänderung des Prophyrins Cu-TBPP experimentell gezeigt. Für thermisch stabile Moleküle kann eine Deposition auf der Probenoberfläche mittels organischer Molekularstrahlepitaxie (OMBE) erreicht werden. Bei komplexeren Molekülen mit bestimmten funktionellen Gruppen wie dem in Abbildung 1.1 gezeigten 1,4-Bis10-[(4-tert-butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocenylethynyl-4,40-azobenzene ist eine Sublimation nicht möglich.

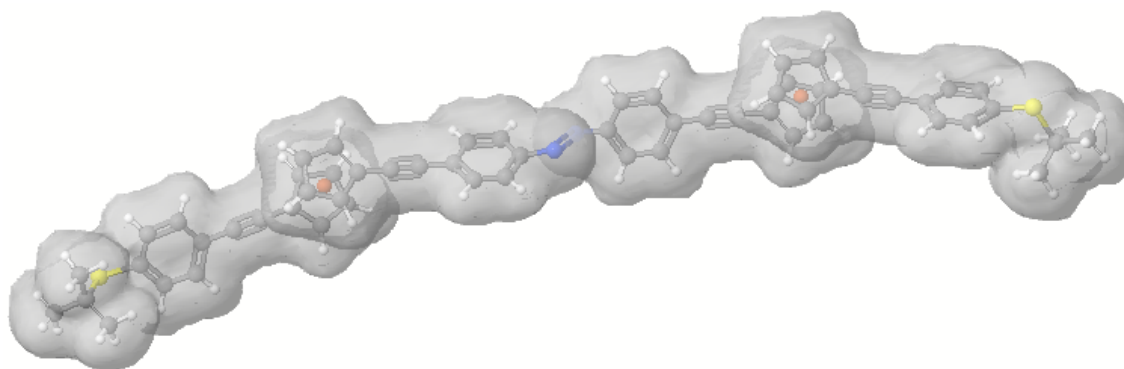


Abbildung 1.1: 3D-Struktur von 1,4-Bis10-[(4-tert-butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocenylethynyl-4,40-azobenzene

Dieses Molekül würde beim Heiz-Prozess thermisch fragmentieren und die Probe nicht intakt erreichen. Um eine Deposition von thermisch sensitiven Molekülen und weite-

ren nicht sublimierbaren Nanoobjekten zu realisieren sind verschiedene Methoden entwickelt worden. Y. Terada et. al. konnten mit einem Puls-Ventil verschiedene leitfähige Polymere und Carbon Nanotubes (CNTs) auf H-terminierten Si(100)-Oberflächen deponieren [8]. Mit einer Electrospray Deposition Source haben Rauschenbach et. al. Bovine Serum Albumin (BSA) und die auch für diese Arbeit verwendete G1402 Goldkolloid-Lösung auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) aufbringen können [9]. Als mögliche Alternative zu diesen beiden Methoden wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Injektionsmethode entwickelt, mit der sich verschiedene Nanoobjekte, wie Cluster oder Moleküle, auf wohldefinierten Oberflächen deponieren lassen. Dazu wird ein Microdrop Dispensersystem in einer kontrollierten Argon-Atmosphäre betrieben, um gelöste Moleküle oder Cluster auf unter UHV-Bedingungen präparierte Siliziumoberflächen zu injizieren. Die Probenoberflächen sind anschließend mit XPS, SEM, AFM und STM charakterisiert worden.

Aus der Injektion von Goldkolloid-Lösungen konnten Informationen über das Adsorptionsverhalten der Goldcluster und über die Kontamination der Probenoberfläche durch die verwendeten Lösungsmittel gewonnen werden. Außerdem ist ein Vergleich der aus der Lösung deponierten Goldcluster mit den parallel zu dieser Arbeit von J. Schmeidel epitaktisch erzeugten Silberinseln im Hinblick auf die Verwendung als bevorzugte Adsorptionsplätze für funktionalisierte Moleküle möglich. Um zu zeigen, dass eine Deposition von Molekülen mit dieser Injektionsmethode möglich ist, sind adsorbierte C₆₀ Fullerene mit dem STM abgebildet worden. Erste Messungen an Ferrocen-basierten Molekülen zeigen die durch die Kontamination der Probenoberfläche bedingten Grenzen dieser Injektionsmethode auf.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: Zuerst werden in Kapitel 2 die verwendeten experimentellen Methoden zur Oberflächenanalyse kurz beschrieben. Anschließend wird in Kapitel 3 die Präparation der verschiedenen Probenoberflächen und der Versuchsaufbau mit dem Microdrop Dispensersystem vorgestellt. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse für die Deposition von zwei Goldkolloid-Lösungen diskutiert. Abschließend werden in Kapitel 5 erste Messergebnisse an verschiedenen Molekülen präsentiert.

2 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Methoden kurz vorgestellt. Aufgrund der Anzahl an unterschiedlichen Methoden wird für detaillierte Informationen auf die angegebenen Literaturreferenzen verwiesen. Bis auf das Rasterelektronenmikroskop und das Rasterkraftmikroskop sind alle beschriebenen Methoden an einer Ultrahochvakuumanlage installiert. Diese ESCA/STM-UHV-Anlage besteht aus zwei voneinander unabhängigen Vakuumkammern, die bei einem Druck von 10^{-10} mbar betrieben werden. Ein Foto der ESCA/STM-UHV-Anlage ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

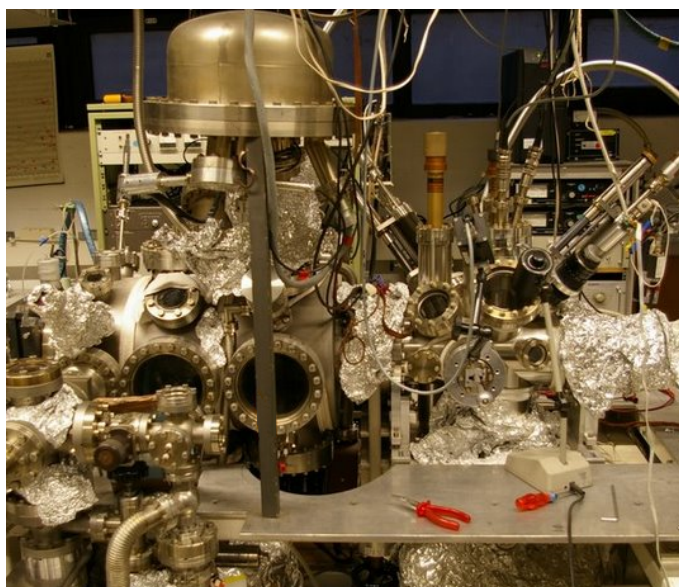


Abbildung 2.1: Foto der ESCA/STM-UHV-Anlage

2.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ermöglicht die chemische Analyse der Oberfläche eines Festkörpers unter Ausnutzung des äußeren Photoeffektes. Dieser wurde 1887 von H. Hertz [10] entdeckt und 1905 von A. Einstein [11] erklärt, wofür ihm 1922 der Nobelpreis für Physik verliehen wurde. Bei der XPS-Methode wird Röntgenstrahlung (z.B. Al K_{α} $E=1486,6\text{eV}$) in einen Festkörper eingestrahlt, um das Energiespektrum der emittierten Photoelektronen mit einem Halbkugelanalysator zu detektieren. Die Bindungsenergien der Rumpfelektronen und die kinetischen Energien

der Augerelektronen sind charakteristisch für die verschiedenen Elemente. Zur Identifikation und Interpretation der Energiespektren wurden Sammlungen [12] oder Datenbanken [13] verwendet. Die XPS-Messungen für diese Diplomarbeit sind an einer ESCALAB 5 UHV-Anlage der Firma VG Instruments gemacht worden.

2.1.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Volumenemission eines Photoelektrons kann mit einem Drei-Stufen-Modell beschrieben werden [14]. Dabei wird zwischen Anregung des Photoelektrons, Diffusion des angeregten Elektrons zur Oberfläche und Ankoppeln des Elektrons an eine ebene Welle im Vakuum unterschieden.

Der Anregungsprozess eines Photoelektrons wird in einer Ein-Teilchen-Näherung beschrieben. Auftretende Vielteilchenprozesse wie Elektron-Elektron- oder Elektron-Phononwechselwirkungen führen zur Erzeugung von Sekundärelektronen, die im Energiespektrum als Untergrundsignal zu finden sind. Die quantenmechanische Wechselwirkung zwischen Elektron und Photon kann in Dipol-Näherung durch folgenden Hamiltonoperator beschrieben werden.

$$H = H_0 + H_1 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}) + \frac{e}{m_e} \left(\vec{A}(\vec{r}) \vec{p} + \vec{p} \vec{A}(\vec{r}) \right) \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet \vec{p} den Impulsoperator, $V(\vec{r})$ das Kristallpotential, m_e die Ruhemasse des Elektrons und $\vec{A}(\vec{r})$ das Vektorpotential der elektromagnetischen Welle. In erster Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie erhält man in der Coulomb-Eichung die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit (Fermi's Goldene Regel) [15].

$$\Gamma_{fi} \sim |\langle f | H_1 | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.2)$$

Die Vektoren $|i\rangle$ und $|f\rangle$ beschreiben den Anfangs- und Endzustand des Elektrons, E_i und E_f die entsprechenden Energieniveaus. Die δ -Funktion gewährleistet die Energieerhaltung beim Anregungsprozess.

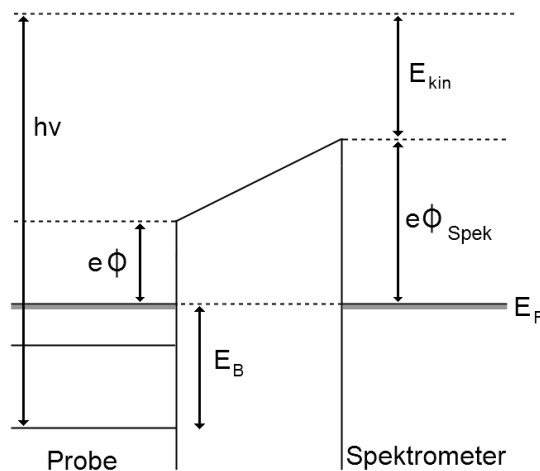


Abbildung 2.2: Energieschema für den Photoemissionsprozess [16]

2.1.2 Energiespektrum

Die Primärstruktur des Energiespektrums enthält Linien, welche durch Rumpfniveauübergänge erzeugt werden. Dabei treten alle Peaks von Photoelektronen mit Bahndrehimpulsquantenzahl l größer 0 als Dupletts auf. Die Quantenzahl $j=l+s$ beschreibt diese durch die Spin-Bahn-Kopplung ausgelöste Aufspaltung. Die relativen Intensitäten der Dupletts sind in Tabelle 2.1 für verschiedene Orbitale angegeben [18].

Orbital	Mögliche j-Werte	Intensitätsverhältnis
s	1/2	-
p	1/2; 3/2	1 : 2
d	3/2; 5/2	2 : 3
f	5/2; 7/2	3 : 4

Tabelle 2.1: Relative Intensitäten von Spin-Bahn aufgespaltenen Rumpfniveaueaks

Neben den Linien der Photoelektronen treten auch Linien aus Auger-Übergängen im Energiespektrum auf. Der Augerprozess steht in Konkurrenz zur Aussendung von charakteristischer Röntgenstrahlung. Beide treten bei der Wiederauffüllung von Rumpfniveaus als Folgeprozess nach Emission eines Photoelektrons auf. In Abbildung 2.4 ist ein photoneninduzierter Auger-Prozess am Beispiel eines $KL_1L_{2,3}$ Überganges aus der KLL-Auger Serie schematisch dargestellt.

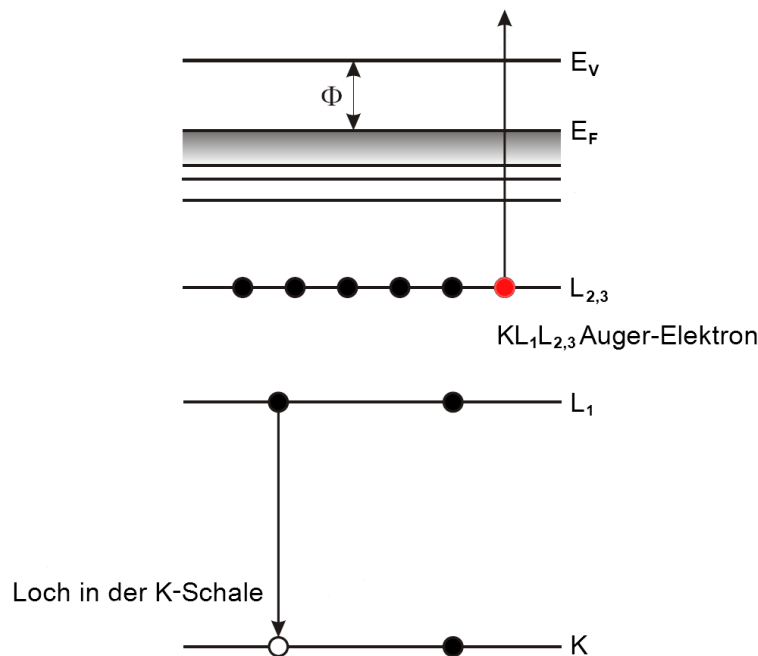


Abbildung 2.4: Schema eines $KL_1L_{2,3}$ Auger-Prozesses [18]

Das durch Photoemission erzeugte Loch in der K-Schale wird mit einem Elektron aus der L_1 -Schale besetzt, wobei die Energie $E_K - E_{L_1}$ freigesetzt wird. Diese Energie

wird strahlungsfrei an das Auger-Elektron in der $L_{2,3}$ -Schale übertragen, welches den Festkörper mit der Energie

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^* \quad (2.4)$$

verlässt [18]. Dabei bezeichnet $E_{L_{2,3}}^*$ die Bindungsenergie der $L_{2,3}$ -Schale im noch angeregten Zustand. Da die kinetische Energie von Auger-Elektronen unabhängig von der Energie der eingestrahlten Röntgenstrahlung ist, lassen sich Photoelektronen und Auger-Elektronen im Energiespektrum durch Veränderung der Anregungsenergie $h\nu$ (z.B. von Al K_α zu Mg K_α) unterscheiden.

Zusätzlich zu den oben genannten Peaks der Primärstruktur enthält ein Energiespektrum sogenannte Satellitenpeaks, die als Sekundärstruktur bezeichnet werden. Dazu gehört die Gruppe der Röntgensatelliten, welche auf die nicht vollständig monochromatische Röntgenstrahlung zurückzuführen sind. Ein Aluminium-Target produziert neben der $K_{\alpha_{1,2}}$ Linie noch weitere schwächere Linien deren Verschiebung und relative Intensität zur $K_{\alpha_{1,2}}$ Linie in Tabelle 2.2 angegeben sind. Diese schwächeren Linien erzeugen bei Hauptpeaks mit ausreichend hoher Intensität deutlich sichtbare Röntgensatelliten im Spektrum.

Röntgenlinie	Verschiebung zu $K_{\alpha_{1,2}}$ [eV]	relative Intensität zu $K_{\alpha_{1,2}}$ [%]
$K_{\alpha_{1,2}}$	0	100
K_{α_3}	9,6	7,8
K_{α_4}	11,5	3,3
K_{α_5}	19,8	0,4
K_{α_6}	23,4	0,3

Tabelle 2.2: Verschiebung und relative Intensität von Al K_α Röntgensatelliten [18]

Eine weitere Gruppe bilden die Shake-up und Shake-off Satellitenpeaks, die bei einer um einige Elektronenvolt kleineren kinetischen Energie als der Hauptpeak erscheinen. Diese Peaks resultieren aus Zweielektronenprozessen, bei denen mit der Emission eines Photoelektrons gleichzeitig ein weiteres gebundenes Elektron angeregt wird. Bei Shake-up-Prozessen bleibt das zweite angeregte Elektron gebunden, während bei Shake-off-Prozessen das zweite Elektron ebenfalls emittiert wird [19].

2.1.3 XPS als quantitative Analysemethode

Neben der qualitativen Analyse von XPS-Spektren, die Informationen über die Elementzusammensetzung der Oberfläche und über den chemischen Bindungszustand dieser Elemente ergibt, kann XPS als quantitative Analysemethode verwendet werden, um relative Konzentrationen von Elementen zu bestimmen. Die gemessene Gesamtintensität I_A eines Elements A steht im direkten Zusammenhang mit der Anzahl der Atome auf der Probenoberfläche. Mit der Gleichung (2.5) läßt sich die relative Konzentration des Elements A zu einem Element B ermitteln [12].

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A/ASF_A}{I_B/ASF_B} \quad (2.5)$$

Der elementspezifische Atomic Sensitivity Factor (ASF) kann z.B. in [12] nachgeschlagen werden. Für den Fall, dass die Konzentration eines Adsorbates A auf einem Substrat B bestimmt werden soll, muss die Abschattung der Intensität des Substratsignals durch das Adsorbat berücksichtigt werden. Detaillierte Informationen können in [18] nachgelesen werden.

2.1.4 Röntgenstrahlerzeugung

Die, bei der XPS-Methode, verwendeten Photonen werden in einer Röntgenröhre erzeugt. In dieser wird ein Filamentdraht durch elektrischen Strom geheizt, wodurch Elektronen aus dem heißen Draht austreten können. Eine Hochspannung von einigen Kilovolt beschleunigt die Elektronen in Richtung einer Anode. Beim Auftreffen auf die Anode erzeugen sie Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung. Bei der ESCALAB 5 besteht die Anode auf einer Seite aus Magnesium, und auf der Anderen aus Aluminium. Dies ermöglicht einen Betrieb mit Al K_{α} -Strahlung bei 1486,6eV oder mit Mg K_{α} -Strahlung bei 1253,6eV. In Abbildung 2.5 ist eine Röntgenröhre schematisch dargestellt.

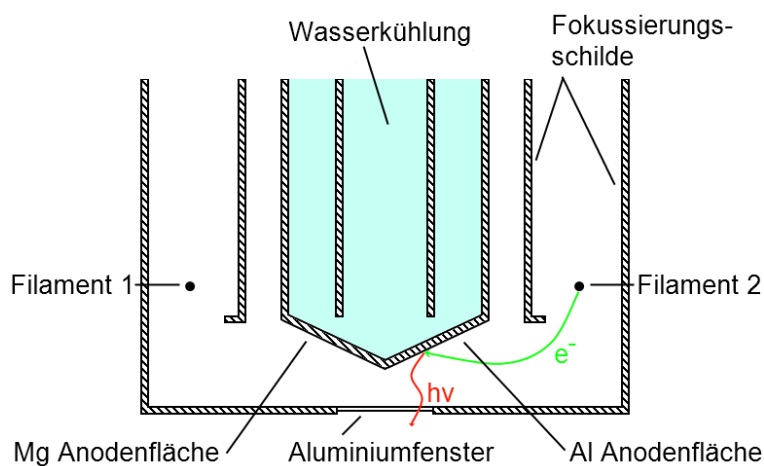


Abbildung 2.5: Prinzipieller Aufbau einer Röntgenröhre [18]

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde ausschließlich die Aluminium Anode verwendet. Die Röntgenröhre wurde mit einem Emissionsstrom von 20mA und einer Beschleunigungsspannung von 10kV betrieben. Dies entspricht einer Leistung von 200Watt und erfordert einen Kühlwasserdurchfluss von 2,8l/min um eine Überhitzung der Anode zu verhindern.

2.1.5 Elektronenenergieanalysator

Zur Detektion der aus dem Festkörper emittierten Elektronen wird ein 150° hemisphärischer Elektronenenergieanalysator (CHA) verwendet. Dieser ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Bei einer XPS-Messung müssen die Elektronen energieaufgelöst detektiert werden. Dazu wird innerhalb des Analysators eine Spannung zwischen der äußeren und der inneren Halbkugel angelegt, um ein elektrisches Feld zu erzeugen.

Abhängig von ihrer Geschwindigkeit, werden die Elektronen auf Kreisbahnen mit unterschiedlichen Radien abgelenkt. Nur Elektronen auf einer Bahn mit Radius r können den Analysator durch die Austrittsblende verlassen und werden mit einem Channeltron detektiert. Durch Variation der Spannung ist es möglich die kinetische Energie der detektierten Elektronen auszuwählen. Die Zählrate wird beim Durchfahren der Spannung aufgenommen, und es entsteht ein Spektrum der Intensität in Abhängigkeit von der kinetischen Energie.

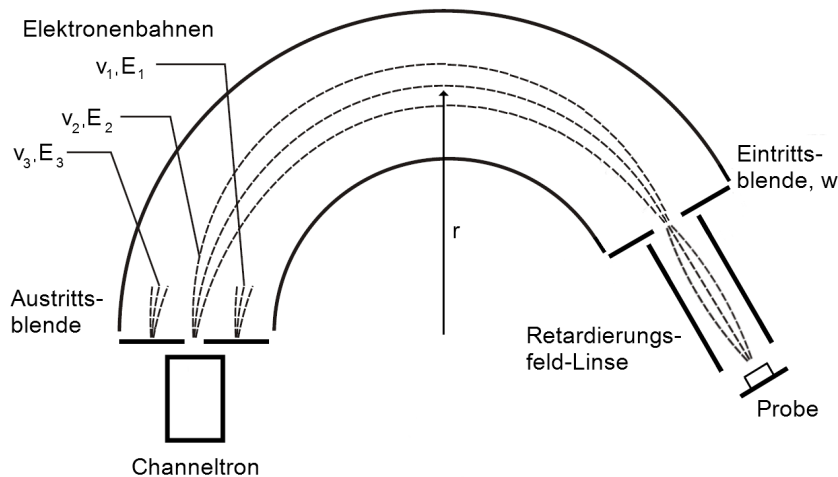


Abbildung 2.6: Schema eines 150° hemisphärischen Elektronenenergieanalysators [19]

Das relative Auflösungsvermögen R eines Analysators ist abhängig vom Radius r der Hemisphäre, von der Öffnung der Eintrittsblende w und vom Eintrittswinkel α der Elektronen [18].

$$R = \frac{\Delta E}{E} = \frac{w}{2r} + \frac{\alpha^2}{4} \quad (2.6)$$

Dies ergibt bei der Al K_α Energie von 1486,6eV mit einer Halbwertsbreite von $\Delta E = 0,85$ eine relative Auflösung von $R \approx 6 \cdot 10^{-4}$. Ein entsprechender Analysator wäre sehr groß, so dass die zu detektierenden Elektronen auf die sogenannte Pass-Energie abgebremst werden. Mit steigender Pass-Energie verringert sich die Auflösung, wobei die Peakintensität zunimmt. Die XPS-Messungen in dieser Arbeit sind mit konstanten Pass-Energien von 150eV für Übersichtsscans bis zu 50eV für Aufnahmen einzelner Peaks durchgeführt worden.

2.2 Quadrupol-Massenspektroskopie (QMS)

Ein Quadrupol-Massenspektrometer kann zur Analyse von thermisch desorbierten Teilchen oder zur Bestimmung der Restgaszusammensetzung in einer UHV-Anlage eingesetzt werden. Das erste QMS wurde 1953 von W. Paul und H. Steinwedel [20] vorgestellt. Für die Entwicklung der Paul-Falle erhielt W. Paul 1989 den Nobelpreis für Physik. Ein QMS-System besteht prinzipiell aus drei Komponenten, der Ionenquelle, dem Massenfilter und verschiedenen Detektoren zum Ionennachweis. Der schematische

Aufbau eines QMS-Systems ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Die in der Quelle ionisierten Atome oder Moleküle werden durch das Quadrupol-Feld im Stabsystem gefiltert. Abhängig von der Amplitude der angelegten Wechselspannung erreichen nur Ionen mit einem bestimmten Masse-Ladungsverhältnis (m/e) die Detektoren. Zum elektrischen Nachweis der Ionen kann ein Faraday-Cup oder ein Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV) verwendet werden. Über einen Elektrometer-Vorverstärker wird der Ionenstrom pro Massenzahl für Massen von 1 bis 100u aufgenommen.

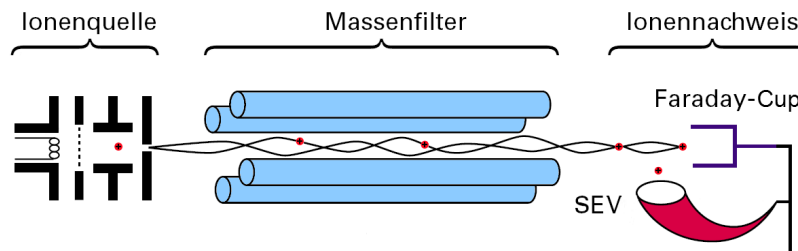


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines QMS-Systems [21]

In dieser Diplomarbeit wurde ein QMG 112 Massenspektrometersystem der Firma Balzers verwendet. Das Messsignal wurde mit Tabellen [21] oder Datenbanken [22] und einem, von J. Schmeidel geschriebenen, LabVIEW-Programm ausgelesen.

2.2.1 Ionenquelle

In einer Elektronenstoß-Ionenquelle werden in der Gasphase vorhandene Atome und Moleküle durch inelastische Stöße mit niederenergetischen Elektronen ionisiert. Dabei entstehen neben den einfach oder mehrfach geladenen Atom- und Molekülionen auch Bruchstückionen (engl. cracking pattern). Die Anzahl der erzeugten Ionen ist in Abhängigkeit von der Elektronenenergie in Abbildung 2.8 für verschiedene Stoffe dargestellt.

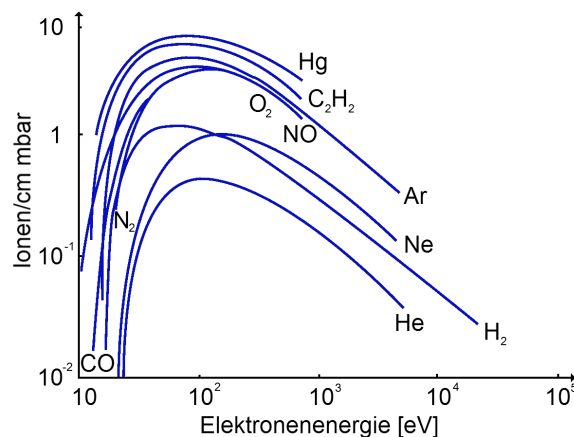


Abbildung 2.8: Ionisation durch Elektronenstoß in Abhängigkeit von der Elektronenenergie [23]

Um eine maximale Ausbeute an Ionen zu erhalten, sollte je nach Gasart eine Elektronenenergie zwischen 50 und 150eV gewählt werden. Der Ionenstrom I_k einer Gaskomponente k ist gegeben durch den Emissionsstrom der Elektronen I_e , die mittlere freie Weglänge der Elektronen λ , die differentielle Ionisierung s_k der Komponente k und ihrem Partialdruck p_k [23].

$$I_k = I_e \cdot \lambda \cdot s_k \cdot p_k \quad (2.7)$$

Im QMG 112 System ist eine Axialionenquelle mit einem Wolfram-Filament verbaut, welches mit einem Emissionsstrom von 1,0mA betrieben wurde.

2.2.2 Massentrennung

In einem hochfrequenten elektrischen Quadrupol-Feld, welches mit vier hyperbolischen Stabelektroden erzeugt wird, können Ionen nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis getrennt werden. Dazu wird eine Gleichspannung und eine Wechselspannung überlagert und zwischen den benachbarten Elektroden angelegt (siehe Abbildung 2.9).

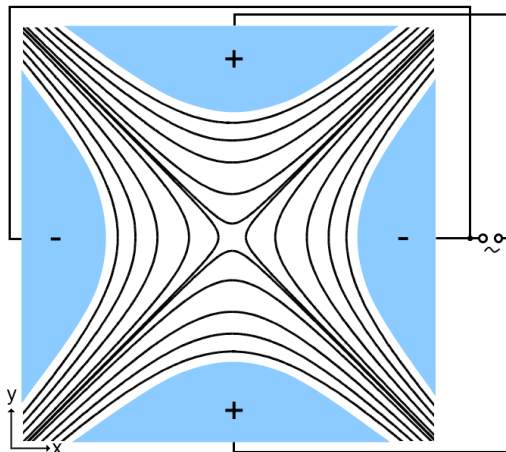


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Äquipotentiallinien in einer Paul-Falle

Das ideale Quadrupolpotential, für entlang der z-Achse angeordnete Elektroden, ist abhängig von den Amplituden der angelegten Gleich- und Wechselspannung U_{DC} und U_{AC} , der Frequenz der Wechselspannung ω und dem Abstand der Elektroden zur z-Achse r_0 [24].

$$\Phi(\vec{r}, t) = [U_{DC} + U_{AC} \cdot \cos(\omega t)] \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad (2.8)$$

Die Bewegung von einfach geladenen Ionen im Potential (2.8) wird durch die Mathieuschen Differentialgleichungen beschrieben. Diese Gleichungen haben zwei Klassen von Lösungen: Entweder die Ionen schwingen mit begrenzter Amplitude auf stabilen Bahnen und durchqueren das Quadrupol-Feld in z-Richtung oder die Schwingungsamplitude in x- oder y-Richtung wächst exponentiell an und die Ionen werden von einer Elektrode eingefangen [24]. So entsteht ein durchstimmbarer Bandpass, der die Auswahl

einer bestimmten Masse aus dem gesamten Spektrum ermöglicht. Aus produktionstechnischen Gründen werden in kommerziellen QMS-Systemen statt hyperbolischen Elektroden meist zylindrische Elektroden verwendet.

2.3 Low Energy Electron Diffraction (LEED)

Die LEED-Methode wird zur Untersuchung der Struktur und der Morphologie von Oberflächen benutzt. Dabei wird ein Strahl niederenergetischer Elektronen (20-500eV) elastisch an einer Probenoberfläche gebeugt und das resultierende Beugungsmuster wird auf einem Fluoreszenzschirm dargestellt. In Abbildung 2.10 ist der schematische Aufbau eines optischen LEED-Systems gezeigt. Die de Broglie Wellenlängen niederenergetischer Elektronen liegen mit 0,5 bis 2,7 Angström in der Größenordnung der Gitterkonstanten eines Kristallgitters. Elektronen dieser Energie können somit zur Beugung an Festkörperkristallgittern verwendet werden. Die mittlere freie Weglänge von niederenergetischen Elektronen für inelastische Streuung im Festkörper beträgt ca. 6 Angström (siehe Abbildung 2.3), so dass elastisch gestreute Elektronen nur zwei bis drei Monolagen tief in die Probenoberfläche eindringen können. Daher sind die elastisch rückwärtsgestreuten Elektronen sehr oberflächensensitiv. Die maximale Längenskala ist durch die Transferweite des LEED-Systems, typischerweise 20 bis 150nm, gegeben.

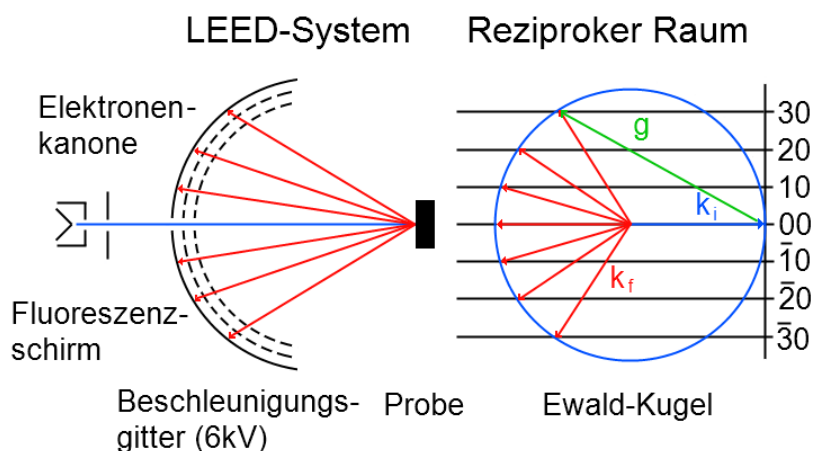


Abbildung 2.10: Links: Aufbau eines optischen LEED-Systems mit Elektronenkanone und Schirm, rechts: Ewald-Konstruktion [19]

Die einzelnen Beugungsreflexe lassen sich in erster Näherung mit der kinematischen Streutheorie, welche nur Einfachstreuung der Elektronen beinhaltet, erklären. Für die Berechnung der Atompositionen aus den gemessenen Intensitäten ist jedoch eine dynamische LEED-Theorie, welche Mehrfachstreuung der Elektronen berücksichtigt, nötig. Ein zweidimensionales ideales Oberflächengitter wird im reziproken Raum aufgrund der fehlenden Translationsinvarianz an der Oberfläche durch Stangen senkrecht zur Oberfläche beschrieben. Die Reflexpositionen können mit der in Abbildung 2.10 dargestellten Ewald-Konstruktion bestimmt werden. Der Radius der Kugel ist durch den

Wellenvektor der einfallenden Welle $k_i = 2\pi/\lambda$ gegeben. Die k_f bezeichnen die Wellenvektoren, die einer Streuung mit dem reziproken Gittervektor g entsprechen. Solange eine Stange die Edwaldkugel kreuzt, ist bei allen Energien Intensität zu beobachten, so dass eine Änderung der Elektronenenergie eine Variation des Ausschnittes aus dem reziproken Gitter bewirkt.

In dieser Diplomarbeit wurde ein SPECTRALEED der Firma Omicron verwendet, um die Präparation der Probenoberflächen zu kontrollieren. Dies ist mit einem LEED-System viel schneller möglich als mit Rastertunnelmikroskopie [19].

2.4 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Das beugungsbegrenzte Auflösungsvermögen eines Mikroskops ist abhängig von der Wellenlänge λ und der Numerischen Apertur NA . Für ein Lichtmikroskop ergibt sich theoretisch eine maximale Auflösung von $d = \lambda/NA \approx 0,4\mu\text{m}$. Die de Broglie Wellenlänge $\lambda = h/p$ eines Elektrons liegt für eine Beschleunigungsspannung von 30kV bei etwa 7,1pm. Mit einer Numerischen Apertur von $NA \approx 0,03$ ergibt sich eine theoretische Auflösung von $\lambda \approx 0,2\text{nm}$ für ein Elektronenmikroskop. Die Möglichkeit ein so kleines Auflösungsvermögen zu erreichen, motivierte M. Knoll und E. Ruska 1931 das erste Elektronenmikroskop [25], ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM), zu entwickeln. Dafür wurde E. Ruska 1986 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt. Das Rasterelektronenmikroskop (SEM), dessen schematischer Aufbau in Abbildung 2.11 dargestellt ist, wurde 1942 erstmals vorgestellt.

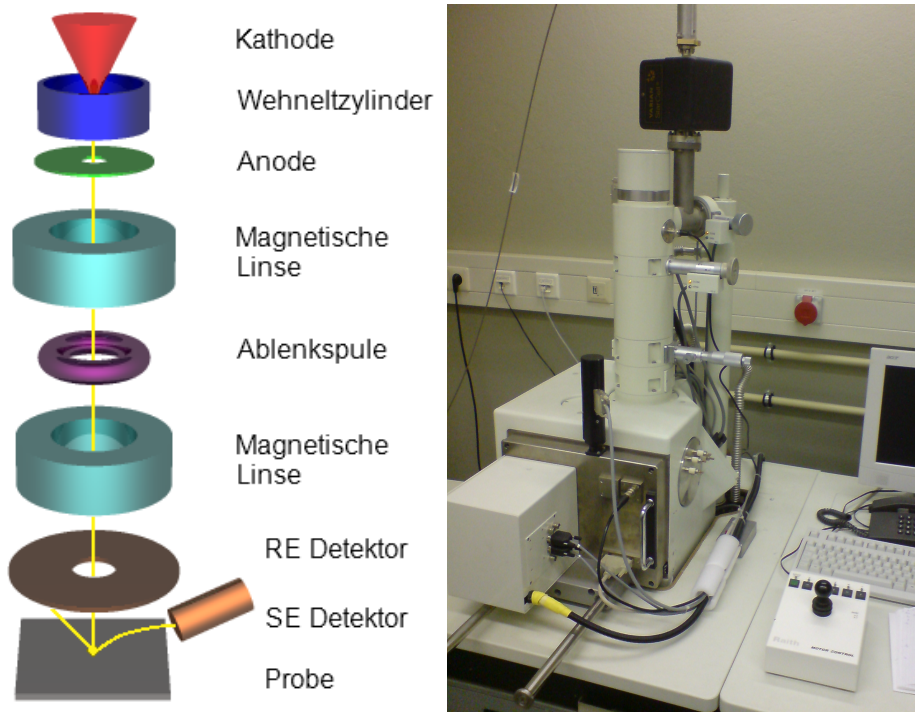


Abbildung 2.11: Links: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [26], rechts: Bild des Jeol JSM 5900

Die an der Kathode emittierten Elektronen werden gebündelt und durch ein elektrisches Feld zur Anode beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird über ein Linsensystem und eine Ablenkspule auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Intensität der Sekundär- und Rückstreuelektronen wird mit zwei Detektoren gemessen. Die Streuung der Elektronen an Gasatomen wird im Hochvakuum bei einem Druck um 5×10^{-5} Pa reduziert. Um Aufladungseffekte, welche Abbildungsartefakte erzeugen, zu vermeiden, muss die Probenoberfläche leitfähig sein oder durch Aufdampfen einer dünnen Metallschicht leitfähig gemacht werden. In dieser Arbeit wurde das in Abbildung 2.11 dargestellte JSM 5900 SEM der Firma Jeol verwendet, um die mit dem Dispensersystem erzeugten Tropfen zu untersuchen.

2.4.1 Wechselwirkung von Elektronen mit der Probenoberfläche

Beim Abrastern der Probenoberflächen dringen hochenergetische Primärelektronen (PE) bis zu einer Eindringtiefe R in die Probe ein und werden elastisch und unelastisch gestreut. Bei elastischen Streuprozessen werden Primärelektronen durch die Coulombfelder der Atomkerne abgelenkt und können die Probe als Rückstreuelektronen (RE) wieder verlassen. Ihre Austrittstiefe T kann 0,1 bis $1 \mu\text{m}$ betragen, wobei ihr Energiespektrum von der Primärenergie (30keV) bis herunter zu einigen Elektronenvolt reicht. Bei unelastischen Streuprozessen der Primärelektronen können niederenergetische Sekundärelektronen (SE) aus den Atomschalen der Probenatome herausgeschlagen werden. Die Energie der Sekundärelektronen ist kleiner als 50eV, so dass sie die Probe nur aus einer Austrittstiefe t von 1 bis 10nm verlassen können. Das Auflösungsvermögen der Sekundärelektronen ist gegenüber dem der Rückstreuelektronen wesentlich höher, weil sie aus einem kleineren Volumen um den Auftreffpunkt des Primärstrahles austreten. In Abbildung 2.12 ist die Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probenoberfläche und die Energieverteilung der SE und RE schematisch dargestellt.

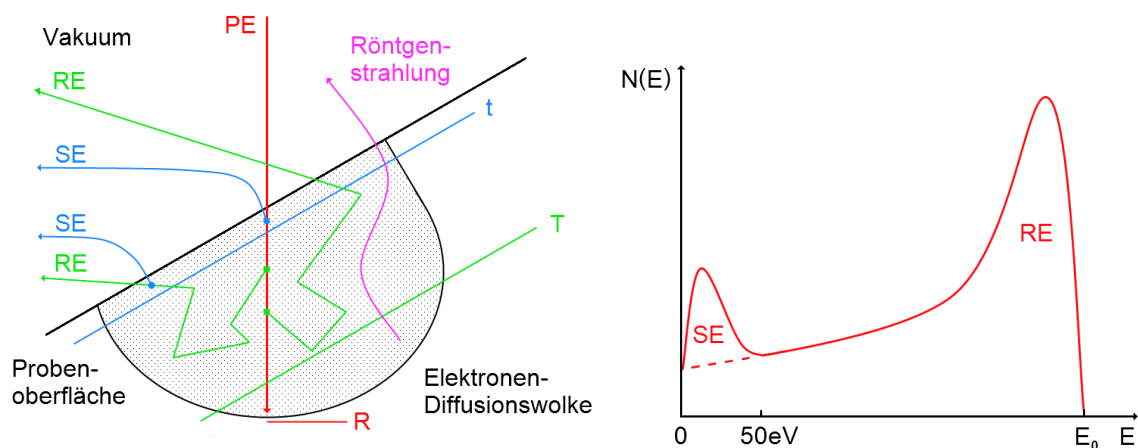


Abbildung 2.12: Links: Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche, rechts: Energieverteilung der SE und RE [26]

Beim Eindringen der Primärelektronen in die Probe wird außerdem ein Röntgenspektrum, bestehend aus Bremsstrahlung und einem charakteristischen Linienspektrum, emittiert.

tiert. Die Röntgenlinien entstehen durch die Ionisation eines Elektrons aus einer inneren Atomenschale, wenn die entstandene Lücke durch ein Elektron aus einer höheren Schale wieder aufgefüllt wird. Die dabei freiwerdende Energie wird durch Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung abgegeben, welche unter Verwendung eines EDX-Detektors zur Materialanalyse verwendet werden kann.

2.4.2 Elektronenstrahlerzeugung

In einem SEM kann der Elektronenstrahl durch thermische Emission aus Glühkathoden oder durch Feldemission aus Spitzenkathoden erzeugt werden. Bei der in Abbildung 2.13 gezeigten Glühkathode wird das Filament so stark erhitzt, dass Elektronen aus dem Material (z.B. Wolfram) emittiert werden. Anschließend werden die Elektronen mit einem Wehneltzylinder zu einem Strahl gebündelt und durch die, zwischen Kathode und Anode, anliegende Hochspannung (0,3 bis 30kV) in Richtung Probe beschleunigt.

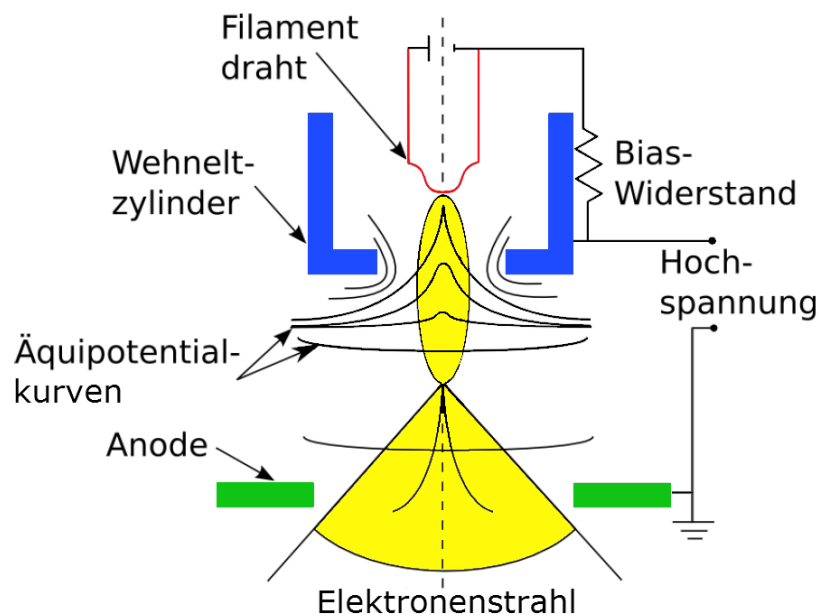


Abbildung 2.13: Prinzipieller Aufbau einer Glühkathodenelektronenquelle [27]

Die Qualität des Elektronenstrahls hängt hauptsächlich von drei Parametern ab: Der Quellengröße, der Helligkeit und der Energieverteilung der Elektronen. Die Quellengröße bezeichnet den Durchmesser des kleinsten Strahlquerschnittes, welcher für Wolfram-Filamente ungefähr $25\mu\text{m}$ beträgt. Die Helligkeit beschreibt die Intensität des Elektronenstrahlstromes. Diese liegt bei Wolfram-Filamenten in der Größenordnung von $10^5 \text{ A/cm}^2\text{sr}$. Erstreckt sich die Energieverteilung der Elektronen über einen großen Bereich, hat das Linsenfehler zur Folge. Deshalb sollte die Schwankungsbreite ΔE der Elektronenenergie möglichst klein sein (2 bis 3eV). In dem verwendeten SEM wurden ausschließlich Wolfram-Filamente, als Glühkathode bei einem Anodenstrom von $29\mu\text{A}$, eingesetzt [27].

2.4.3 Elektronenlinsen

Der kleinste Strahlquerschnitt der Elektronenquelle wird durch mehrere magnetische Elektronenlinsen verkleinert, bevor der Elektronenstrahl die Probe erreicht. In Abbildung 2.14 ist der Aufbau einer magnetischen Elektronenlinse schematisch dargestellt.

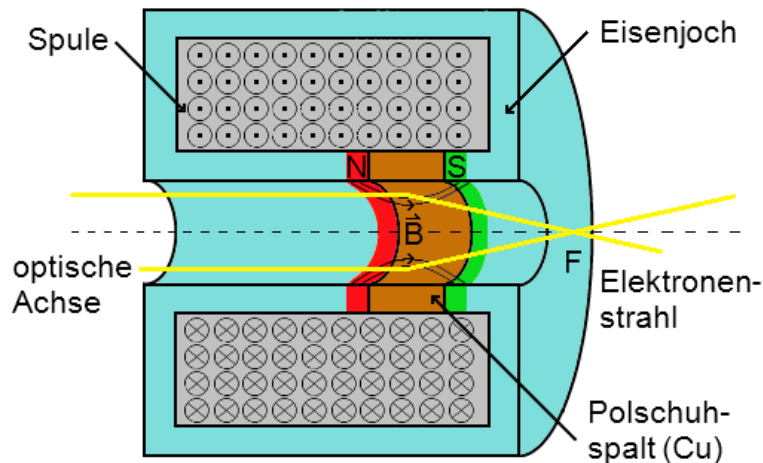


Abbildung 2.14: Schematischer Schnitt durch eine magnetische Elektronenlinse [26]

In einer Elektronenlinse erzeugt eine von Strom durchflossene Spule ein um die optische Achse symmetrisches, magnetisches Feld \vec{B} . Ein die Spule umgebendes Eisenjoch konzentriert den magnetischen Fluß auf einen ringförmigen Polschuhspalt. Unter der Wirkung der Lorentzkraft $\vec{F} = -e(\vec{v} \times \vec{B})$ werden alle Elektronen, die sich nicht entlang der optischen Achse bewegen, auf Spiralbahnen abgelenkt. Der Radius der Spiralbahnen verkleinert sich, denn nur Elektronen die sich auf der optischen Achse bewegen, erfahren gleich starke Lorentzkräfte von allen Seiten. Die Spiralbahnen der Elektronen schneiden sich im Brennpunkt F der Linse [26].

2.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Wechselwirkung einer sehr feinen Spitze mit der Probenoberfläche zur Bestimmung der Oberflächentopografie verwendet. Dazu wird eine Messspitze, die sich auf einem elastisch biegsamen Cantilever befindet, mit Hilfe von Piezoelementen über die Probenoberfläche gerastert. Die Auslenkung bzw. Verbiegung der Spitze wird mit einem von der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahl über eine Viersegment-Fotodiode detektiert. Der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Das Auflösungsvermögen eines AFMs ist hauptsächlich durch den Krümmungsradius der Spitze bestimmt, wobei die mögliche vertikale Auflösung ($d \approx 0,3\text{nm}$ beim AutoProbe M5) um eine Größenordnung besser ist, als die laterale. Ein Vorteil der Rasterkraftmikroskopie gegenüber der Rastertunnelmikroskopie ist, dass die Probenoberfläche nicht elektrisch leitfähig sein muss.

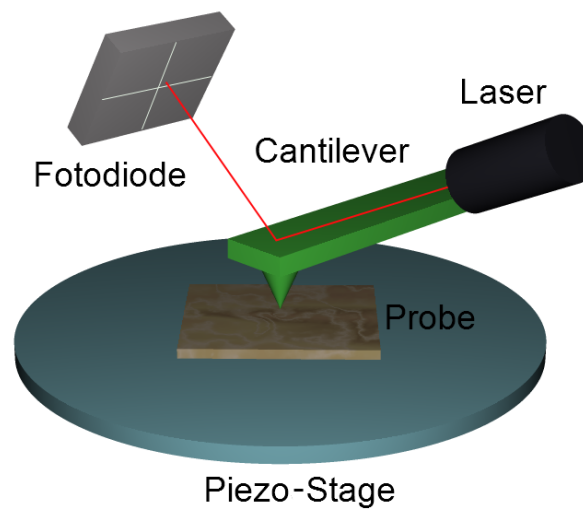


Abbildung 2.15: Prinzipieller Aufbau eines Rasterkraftmikroskops [28]

2.5.1 Wechselwirkung zwischen Atomen

Die Kräfte, die zwischen der Spitze und der Probenoberfläche wirken, lassen sich durch die Wechselwirkungen, die beim Annähern von zwei einzelnen neutralen Atomen auftreten, erklären. Bringt man zwei Atome einige Angström nah zusammen, ist eine attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkung und eine repulsive Wechselwirkung zu beobachten.

Die Van-der-Waals-Wechselwirkung kann als eine induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung verstanden werden. Durch Fluktuationen der Ladungsverteilung von neutralen Atomen werden temporäre Dipole erzeugt, welche weitere Dipolmomente induzieren, so dass eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Atomen entsteht.

Die repulsive Wechselwirkung zweier neutraler Atome ist mit dem Paulischen Ausschließungsprinzip zu erklären. Dies besagt, dass zwei Elektronen in einem Atom nicht in allen ihren Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Wenn die Ladungsverteilungen zweier Atome überlappen, müssen Elektronen in höhere Energieniveaus angehoben werden. Dadurch erhöht sich die Gesamtenergie der beiden Atome und ergibt einen abstoßenden Beitrag zur Wechselwirkung. Die gesamte potentielle Energie $V(r)$ zweier Atome im Abstand r kann durch das Lennard-Jones Potential

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

beschrieben werden [28]. Dabei entspricht σ dem Abstand der beiden Atome bei der Wechselwirkungsenergie $\epsilon = 0$ und ϵ der minimalen potentiellen Energie bei $r = 2^{16}\sigma$ [19]. Der Verlauf des Lennard-Jones Potentials ist in Abbildung 2.16 dargestellt. Die Kraft $F(r)$ zwischen den beiden Atomen kann aus der Ableitung $F(r) = -dU(r)/dr$ bestimmt werden.

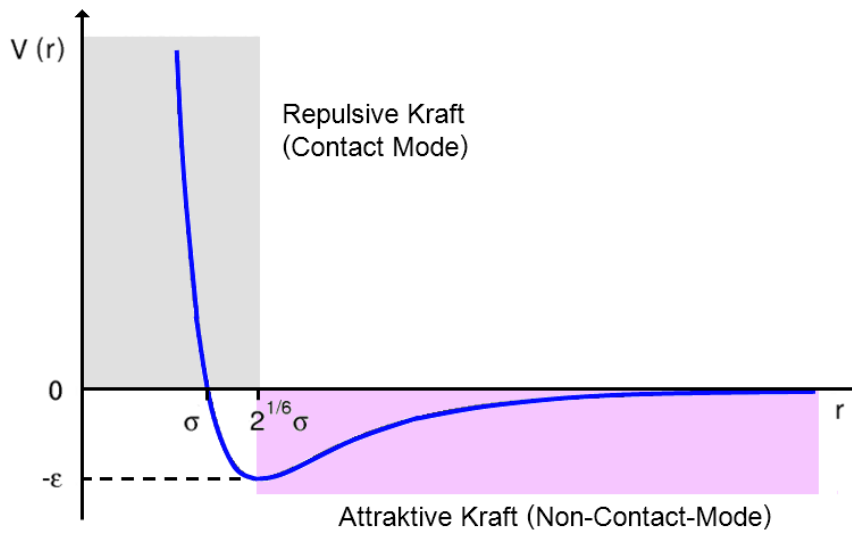


Abbildung 2.16: Theoretischer Verlauf des Lennard-Jones Potentials mit Übersicht der AFM-Betriebsmodi [27]

2.5.2 Betriebsmodi

Die verschiedenen Betriebsmodi eines AFMs nutzen die in Abbildung 2.16 dargestellten Kraftbereiche. Man unterscheidet zwischen dem Contact-Mode, welcher im repulsiven Kraftbereich arbeitet, und dem Non-Contact-Mode, der den attraktiven Kraftbereich ausnutzt.

Beim Contact-Mode ist die Spitze im direkten Kontakt mit der Probenoberfläche. Beim Abrastern der Probe wirkt, abhängig von der Topografie, eine Kraft auf die Spitze und der Cantilever wird um Δz verbogen. Die Kraft F kann über das Hook'sche Gesetz (2.10) mit der Kraftkonstanten C des Cantilevers ($\approx 1 \text{ N/m}$) in Abhängigkeit von der Auslenkung Δz bestimmt werden [27].

$$F = C\Delta z \quad (2.10)$$

Der Contact-Mode wird, je nachdem ob eine Regelung der z -Auslenkung zum Einsatz kommt, in den Constant-Force-Mode oder den Constant-Height-Mode unterteilt. Im Constant-Height-Mode (siehe Abbildung 2.17) rastert man die Probenoberfläche bei konstanter Höhe der Spitze ab und erhält die Topografie aus der Auslenkung des Cantilevers.



Abbildung 2.17: Schema zum Constant-Height-Mode eines AFMs

Dies führt bei größeren Unebenheiten zu sehr hohen Kräften, so dass Spitze und Probe beschädigt werden können. Im Constant-Force-Mode (siehe Abbildung 2.18) wird die Höhe der Spitze über eine Feedbackschleife so geregelt, dass die Auslenkung des Cantilevers konstant bleibt. Die Topografie der Probenoberfläche wird aus dem Regelsignal rekonstruiert. Eine Beschädigung der Spitze und der Probe kann so verhindert werden, jedoch begrenzt die Regelschleife die Scangeschwindigkeit.

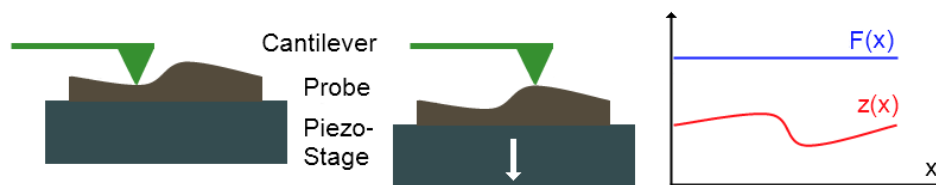


Abbildung 2.18: Schema zum Constant-Force-Mode eines AFMs

Beim Non-Contact-Mode berührt die Spitze die Probenoberfläche nicht. Der Cantilever wird mit einem Piezo nahe an seiner Resonanzfrequenz angeregt und schwingt bei einem Abstand von 10 bis 100nm über der Probe (siehe Abbildung 2.19). Die attraktive Kraft bewirkt eine Verschiebung der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Diese Frequenzverschiebung wird als Regelgröße beim Abrastern der Probe verwendet. Die Topografie der Probenoberfläche wird wie beim Constant-Force-Mode aus dem Regelsignal rekonstruiert [27].

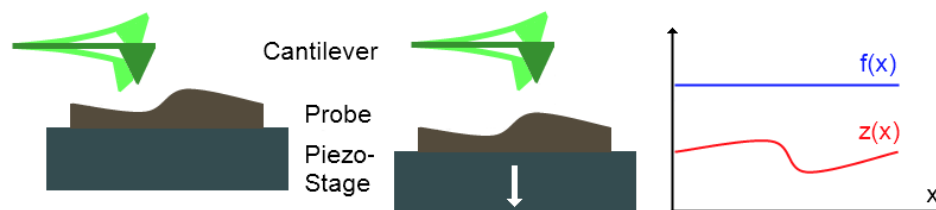


Abbildung 2.19: Schema zum Non-Contact-Mode eines AFMs

Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem AutoProbe M5 AFM der Firma Park Scientific Instruments im Non-Contact-Mode, bei einer Frequenz von 340kHz, durchgeführt. Die verwendete Siliziumspitze hatte einen Radius von 10nm. Der maximale Messbereich auf der Probenoberfläche kann bis zu $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ betragen und liegt damit mehr als eine Größenordnung über dem des verwendeten STMs.

2.6 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie nutzt den quantenmechanischen Tunneleffekt, um eine Oberfläche mit atomarer Auflösung abzubilden. Die ersten Untersuchungen einer Oberfläche [29] wurden 1982 mit dem von G. Binnig und H. Rohrer entwickelten STM [30] gemacht. Dafür wurden sie 1986 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt. Der schematische Aufbau eines STMs ist in Abbildung 2.20 dargestellt. Eine sehr scharfe, metallische Spitze wird in einem Abstand von $l \approx 1\text{nm}$ über einer leitenden Probenoberfläche positioniert. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Probe und Spitze tunneln Elektronen durch das Vakuum und ein Tunnelstrom entsteht. Die Spitze wird beim Messen des Tunnelstroms mit Hilfe von Piezoelementen Linie für Linie über die Probenoberfläche gerastert. Der Abstand zwischen Spitze und Probe wird so geregelt, dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Dieser Betriebsmodus wird Constant-Current-Mode genannt. Die elektronische Struktur der Probenoberfläche wird aus dem Regelsignal rekonstruiert.

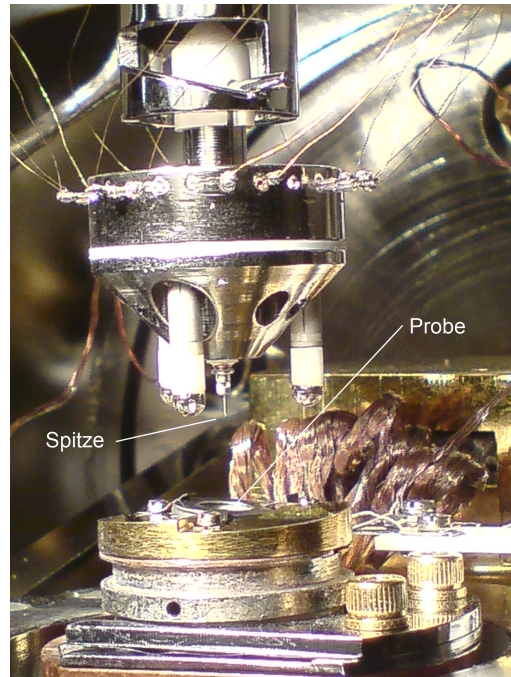
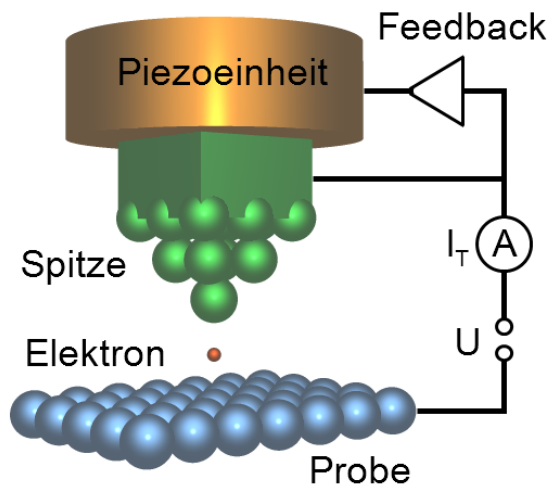


Abbildung 2.20: Links: Schematischer Aufbau eines STMs [29], rechts: Bild des STM-Scankopfes beim Aufsetzen auf einen Probenhalter

In dieser Arbeit wurde ein UHV 300 Variable Temperature STM mit einem SPM 100 Controller der Firma RHK Technologie verwendet. Ein Foto des Scankopfes, während des Aufsetzens auf einen Probenhalter, ist in Abbildung 2.20 gezeigt. Der maximale Messbereich auf der Probenoberfläche beträgt $6 \times 6\mu\text{m}^2$, wobei hauptsächlich in einem $500 \times 500\text{nm}^2$ großen Bereich gearbeitet wurde. Die STM-Bilder für diese Arbeit sind typischerweise mit Tunnelströmen von 0,1 bis 0,5nA und einer Spannung von 2V bei einer Messgeschwindigkeit von 200 bis 300ms pro Linie aufgenommen worden. In Abbildung 2.21 ist der Aufbau der STM-UHV-Kammer dargestellt. Der STM-Kopf wird mit

einem Manipulator auf einen Spitzentransferhalter oder einen Probenhalter aufgesetzt. Diese werden mit einem Wobbelstab zwischen der Probengarage, dem Transferarm und der Heiz-/Kühlplattform bewegt.

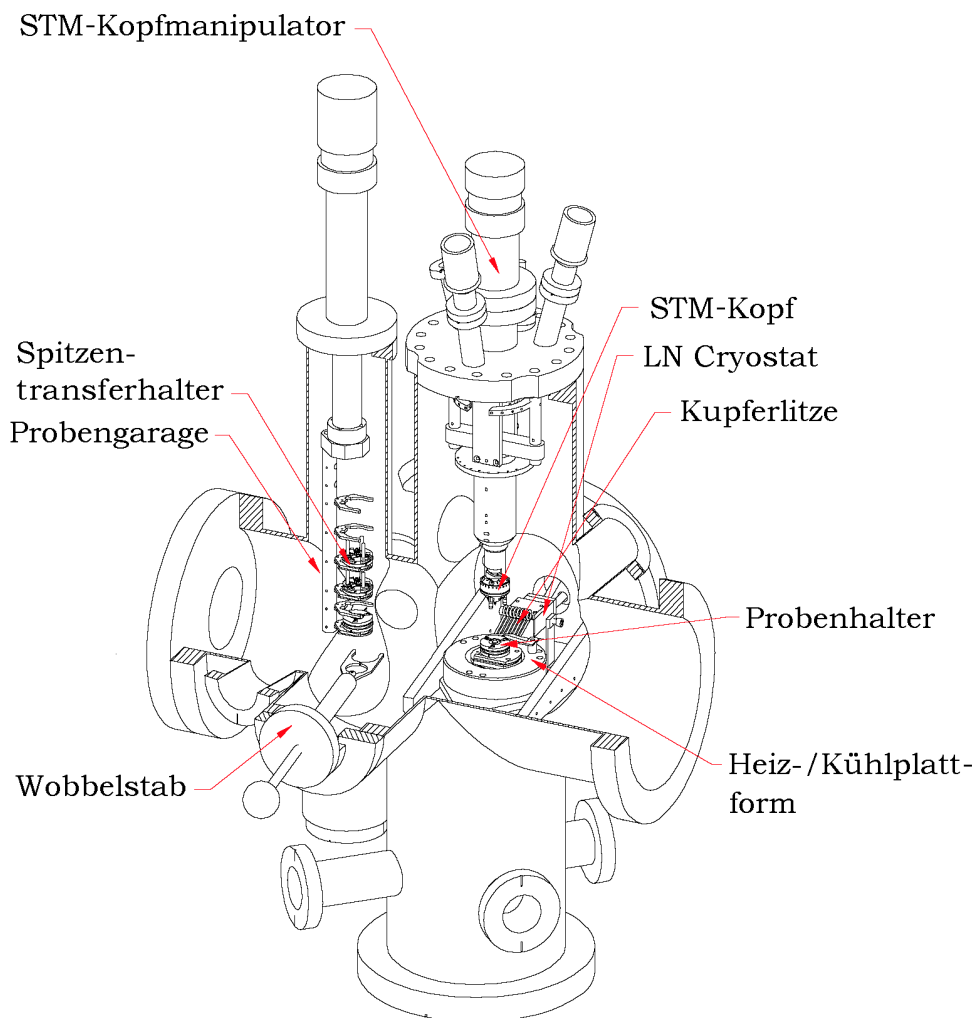


Abbildung 2.21: Aufbau der STM-UHV-Kammer [31]

Mit dem Cryostaten ist eine Kühlung der Probe bei aufgesetztem STM-Kopf möglich. Dabei kann flüssiger Stickstoff oder flüssiges Helium verwendet werden. Die Temperatur der Kühlplattform wird über eine Diode gemessen. In dieser Arbeit wurden die Messungen entweder bei Raumtemperatur oder bei etwa 78K mit Stickstoffkühlung durchgeführt.

2.6.1 Tunneltheorie

Der quantenmechanische Tunneffekt erlaubt einem Elektron mit der Energie E das Überwinden einer endlichen Potentialbarriere der Energie $V_0 > E$ (siehe Abbildung 2.22). Im Widerspruch zur klassischen Theorie wird das Elektron nicht vollständig

reflektiert sondern besitzt eine, von der Barrierenbreite l abhängige, Transmissionswahrscheinlichkeit T [15].

$$T \sim e^{-\frac{2l\sqrt{2m_e(V_0-E)}}{\hbar}} \quad (2.11)$$

Diese wird mit der stationären Schrödingergleichung $H\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x})$ und dem Hamiltonoperator $H = -\hbar^2/2m \nabla^2 + V(\vec{x})$ berechnet. Die Amplitude der Wellenfunktion ψ eines Elektrons fällt innerhalb der Potentialbarriere exponentiell ab.

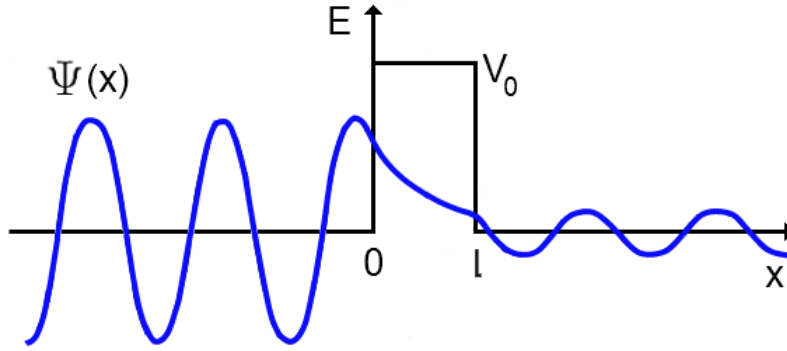


Abbildung 2.22: Tunneleffekt an der eindimensionalen Potentialbarriere [27]

Zur Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeit $w_{\mu\nu}$ eines Elektrons, welches aus dem Zustand ψ_μ mit der Energie E_μ in den Zustand ψ_ν mit der Energie E_ν durch eine Potentialbarriere tunnelt, entwickelte J. Bardeen 1961, unter Verwendung der zeitabhängigen Störungstheorie, die folgende Gleichung [32].

$$w_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.12)$$

Dabei werden nur elastische Tunnelprozesse berücksichtigt, so dass die Energieerhaltung mit der δ -Funktion sichergestellt ist. Ein wesentlicher Bestandteil der Gleichung ist das Übergangsmatrixelement $M_{\mu\nu}$. Dies ergibt sich durch Integration über eine beliebige Fläche S in der Tunnelregion zwischen den beiden Elektroden.

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_S d\vec{S} (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad (2.13)$$

J. Tersoff und D. R. Hamann erweiterten den allgemeinen Ansatz von J. Bardeen um die spezielle Geometrie der Elektroden im STM zu berücksichtigen. Der Tunnelstrom I ergibt sich für kleine Tunnelspannungen V und tiefe Temperaturen aus der Summe über alle möglichen Zustände [33].

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad (2.14)$$

Die Annahme der in Abbildung 2.23 gezeigten kugelförmigen Spitzengeometrie erlaubt eine vereinfachte Darstellung des Übergangsmatrixelementes (2.13).

$$M_{\mu\nu} = \frac{2\pi\hbar^2}{m\sqrt{\Omega}} R e^{\kappa R} \psi_\nu(\vec{r}_0) \quad (2.15)$$

Dabei bezeichnet $\kappa = \sqrt{2m\Phi/\hbar^2}$ die inverse Zerfallslänge, R den Krümmungsradius und Ω das Kugelvolumen der Spitze. Der Vektor \vec{r}_0 beschreibt den Mittelpunkt der Spitze.

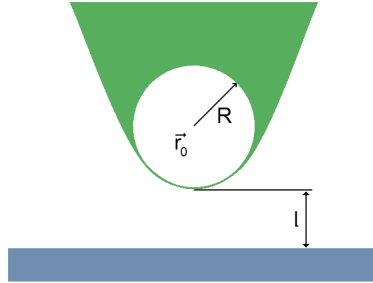


Abbildung 2.23: Schema der Spitzengeometrie, \vec{r}_0 zeigt zum Mittelpunkt der Spitze mit Radius R und Abstand l zur Probenoberfläche [33]

Unter der Voraussetzung, dass die Austrittsarbeit Φ von Spitze und Probe gleich groß ist, kann der Tunnelstrom (2.14) durch einsetzen von Gleichung (2.15) in folgender Form angegeben werden.

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 V \Phi^2 R^2 e^{2\kappa R}}{\hbar \kappa^4} D(E_F) \underbrace{\sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F)}_{\rho(\vec{r}_0, E_F)} \quad (2.16)$$

Die Summe in Gleichung (2.16) beschreibt die lokale Zustandsdichte (LDOS, engl.: local density of states) der Probe am Ort der Spitze \vec{r}_0 . $D(E_F)$ bezeichnet die Zustandsdichte der Spitze pro Volumeneinheit. Der Tunnelstrom I entspricht bei konstanter Tunnelspannung V und konstanter Zustandsdichte der Spitze der LDOS der Probe $\rho(\vec{r}_0, E_F)$. Somit bildet das STM im Constant-Current-Mode die Kontur der LDOS der Probe in der Nähe der Fermienergie ab.

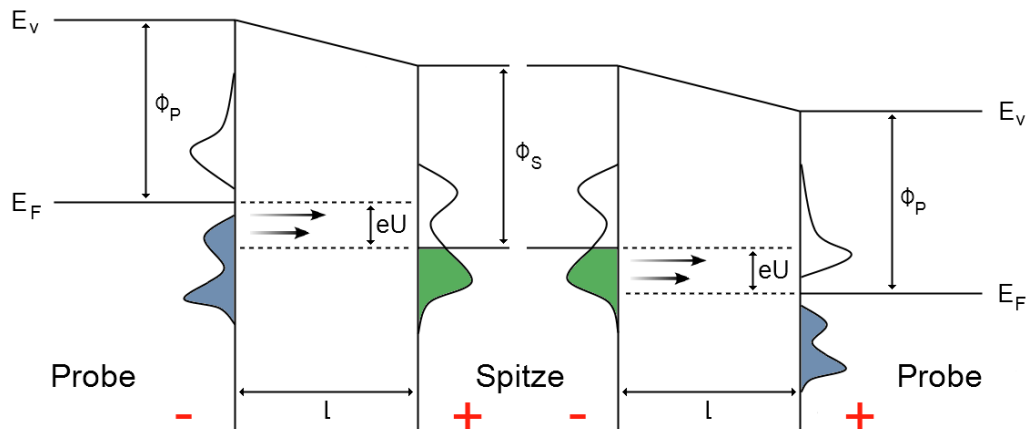


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der Energiediagramme beim Filled-State (links) und Empty-State (rechts) Abbildungsmodus [34]

Abhängig von der zwischen Spitze und Probe anliegenden Spannung unterscheidet man zwei Aufnahmemodi (siehe Abbildung 2.24). Bei einem Empty-State Image wird eine positive Spannung an die Probe angelegt, so dass die Elektronen aus der Spitze in die Probe tunneln. Dabei wird ein Bild der Zustandsdichte des Leitungsbandes aufgenommen. Entsprechend entsteht das Filled-State Image durch Anlegen einer negativen Spannung an die Probe. In diesem Fall wird die Zustandsdichte des Valenzbandes abgebildet [34]. Das Modell von J. Tersoff und D. R. Hamann bzw. J. Bardeen nimmt an, dass die Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze schwach ist. Somit ist dieses Modell nur für große Tunnelbarrierenbreiten l anwendbar.

2.6.2 Spektroskopie

Die Spitze eines STMs kann auch verwendet werden, um lokal aufgelöste Spektroskopie durchzuführen. Dazu positioniert man die Spitze in einem festen Abstand an der gewünschten Stelle über der Probenoberfläche. Anschließend wird bei ausgeschalteter Höhenregelung eine Strom-Spannungskurve aufgenommen. Die normierte Ableitung $(dI/dV)(I/V)^{-1}$ einer I-V-Kurve entspricht der LDOS der Probenoberfläche an der Position der Spitze [35]. In Abbildung 2.25 ist eine I-V-Kurve mit der dazugehörigen ersten Ableitung dI/dV , die auch als differentielle Leitfähigkeit bezeichnet wird, schematisch dargestellt.

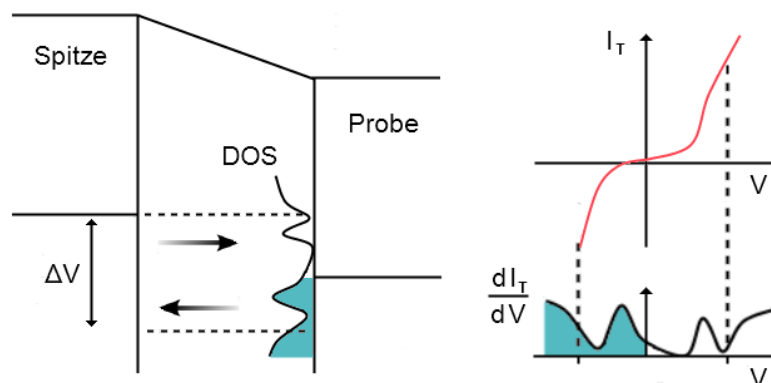


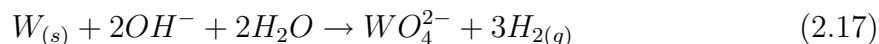
Abbildung 2.25: Schematische Darstellung des Energiediagramms und einer I-V-Kurve mit Ableitung dI/dV bei der Tunnelspektroskopie [36]

Bei der Current Imaging Tunneling Spectroscopy (CITS) wird die STM-Spitze über die Probenoberfläche gerastert, um in jedem Messpunkt eine I-V-Kurve aufzunehmen. Anschließend lassen sich, durch Variation der Spannung, verschiedene Strombilder aus einer Messung erzeugen.

2.6.3 Spitzenpräparation

Für die Aufnahme von STM-Bildern mit atomarer Auflösung ist die Präparation atomar scharfer STM-Spitzen ein entscheidender Faktor. Die in dieser Arbeit verwendeten STM-Spitzen wurden aus Wolframdraht, mit einem Durchmesser von 0,25mm, hergestellt. Dabei wird ein 20mm langer Draht 4mm tief in eine Lösung aus 20ml deio-

nisierem Wasser und 1,4g Natriumhydroxid (NaOH) getaucht. Durch Anlegen einer Spannung von 12,9V zwischen einer Ringelektrode und dem Draht wird die Spitze elektrochemisch geätzt. Der Ätzprozess wird durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben [37].



Durch Konvektion an der Oberfläche wird der Draht dort stärker geätzt, so dass der in der Lauge hängende Teil des Drahtes abfällt (siehe Abbildung 2.26). Dabei entsteht eine atomar scharfe Spitze. Ein Bild des verwendeten Spitzenätzstandes ist in Abbildung 2.26 gezeigt.

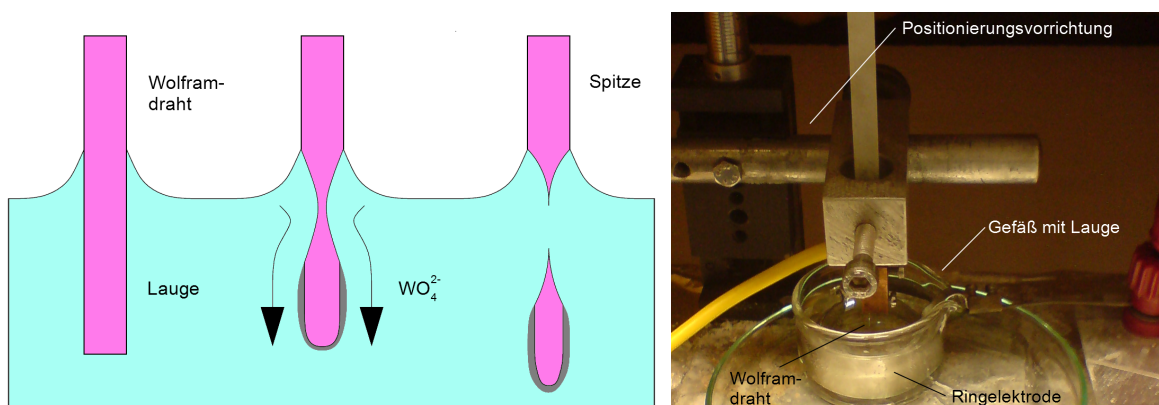


Abbildung 2.26: Links: Schematische Darstellung des Ätzprozesses, rechts: Bild des Spitzenätzstandes

Die Form der Spitze wurde vor dem Einsetzen des Drahtes in den Spitzenhalter mit einem Lichtmikroskop kontrolliert (siehe Abbildung 2.27). Die spitze Seite des Drahtes muss genau 2mm aus dem Spitzenhalter herausstehen, um innerhalb des Verfahrensweges des Piezosystems zu bleiben.

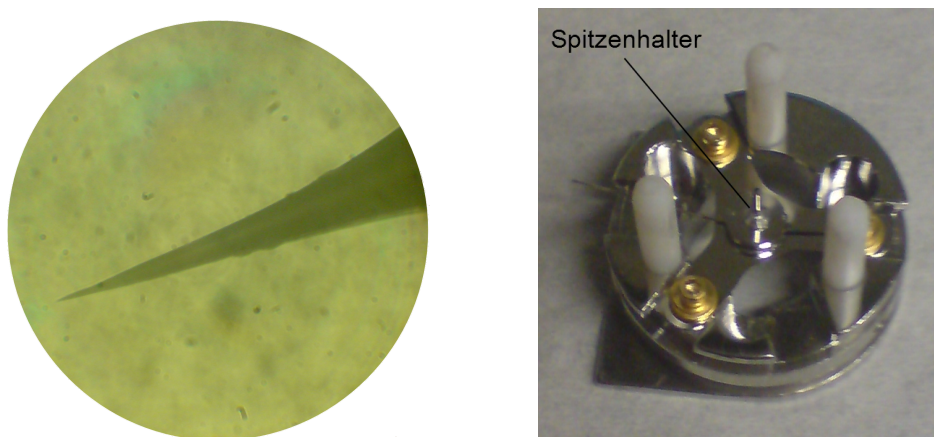


Abbildung 2.27: Links: Bild einer STM-Spitze bei 100-facher Vergrößerung, rechts: Bild eines Spitzentransferhalters

Die STM-Spitze wird mit dem in Abbildung 2.27 dargestellten Spitzentransferhalter in die UHV-Anlage eingeschleust und in den STM-Kopf eingesetzt. Vorher kann die Spitze im Spitzentransferhalter auf der Heizplattform auf etwa 1300K erhitzt werden, um die während des Ätzprozesses auf der Spitzenoberfläche entstandene Wolframtrioxidschicht (WO_3) zu entfernen [37].

3 Probenpräparation

In diesem Kapitel wird die Präparation der Probenoberflächen beschrieben und der Versuchsaufbau mit dem Microdispensersystem vorgestellt.

3.1 Probenoberflächen

In dieser Diplomarbeit wurden drei verschiedene Probenoberflächen verwendet, um unterschiedliche Nanoobjekte darauf zu deponieren. Die Proben wurden aus Silizium-Einkristall in der kristallographischen Richtung (111) oder (557) hergestellt. An der ESCA/STM-UHV-Anlage müssen abhängig von der benutzten Messmethode zwei verschiedene Probenhalter verwendet werden (siehe Abbildung 3.1).

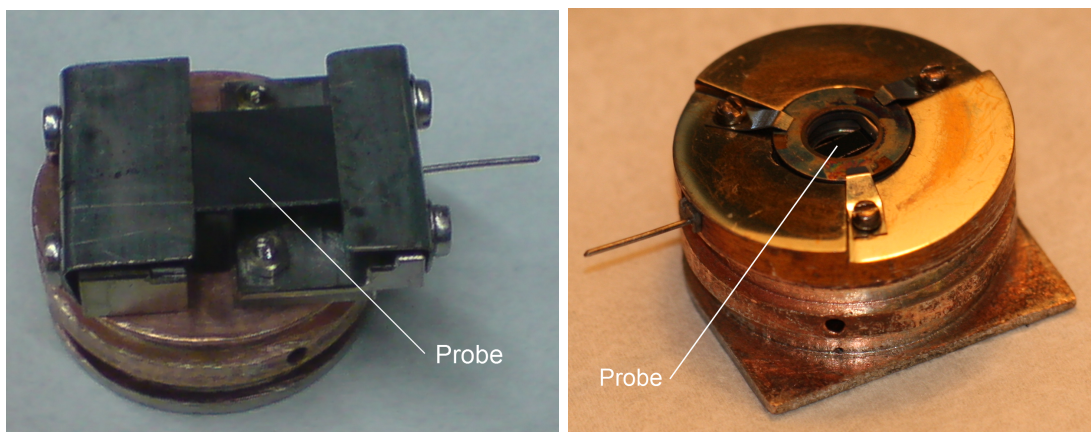


Abbildung 3.1: Links: Bild des XPS-Probenhalters, rechts: Bild des STM-Probenhalters

Die Abmessungen der Probe für den grossen XPS-Probenhalter liegen bei 15 x 10mm. Für den kleineren STM-Probenhalter muss die Probe eine Größe von 8 x 2mm haben. Die Proben wurden aus einem 350 μ m dicken n-dotierten Si(111)-Wafer oder aus einem 380 μ m dicken n-dotierten Si(557)-Wafer herausgetrennt. Dazu wird der Wafer mit einem Diamantschreiber angeritzt und in Stücke mit den oben genannten Abmessungen gebrochen. Anschließend erfolgt eine Reinigung der Siliziumstücke mit Ethanol. Nach dem Einbau in den jeweiligen Probenhalter wird dieser über eine Schleuse ins Ultra-hochvakuum eingeschleust. Die Kontaktklemmen des Probenhalters sind voneinander isoliert, so dass ein elektrischer Strom durch das Siliziumstück geleitet werden kann. Die Probe wird über den Stromfluss resistiv geheizt und die Temperatur kann mit einem InfraTherm IGA 140 IR-Pyrometer der Firma Impac gemessen werden. Jede Probe wird für mindestens 12 Stunden bei 600°C ausgegast. Anschließend stellt man

die Temperatur der Probe auf 800°C ein. Dann wird diese mehrfach für 2 bis 3 Sekunden auf 1000 bis 1150°C erhöht und wieder auf 800°C abgesenkt, ohne dass der Druck aus dem 10^{-10} mbar Bereich fällt. Bei diesem Vorgang werden die Siliziumoxidschicht und mögliche Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt. Abschließend wird die Probe für 10 Minuten bei 750 bis 850°C ausgeheilt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, damit sich eine 7×7 -Überstruktur ausbildet. Die Qualität der Probenoberfläche kann nach der Präparation mit dem LEED oder dem STM überprüft werden.

3.1.1 Si(111)

Jedes Atom in der obersten Lage einer unrekonstruierten Si(111)-Oberfläche hat eine ins Vakuum herausstehende freie Bindung (engl. dangling bond). Die freien Bindungen rekonstruieren bei Raumtemperatur zu einer energetisch günstigeren 2×1 -Struktur. Beim Erhitzen der Si(111)-Oberfläche auf 600 bis 850°C bildet sich die energetisch stabilere 7×7 -Struktur aus. Unterhalb von 600°C können auch 5×5 -Domänen auftreten [38]. Die ersten STM-Bilder der 7×7 -Struktur wurden 1983 von G. Binnig et. al. aufgenommen [39]. In Abbildung 3.2 ist eine STM-Aufnahme der Si(111) 7×7 -Fläche gezeigt. Die blaue Raute entspricht einer Einheitszelle. Die 7×7 -Rekonstruktion wurde 1985 von K. Takayanagi et. al. mit dem DAS-Modell (dimer-atom-stacking fault model) erklärt. Dieses Modell ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.

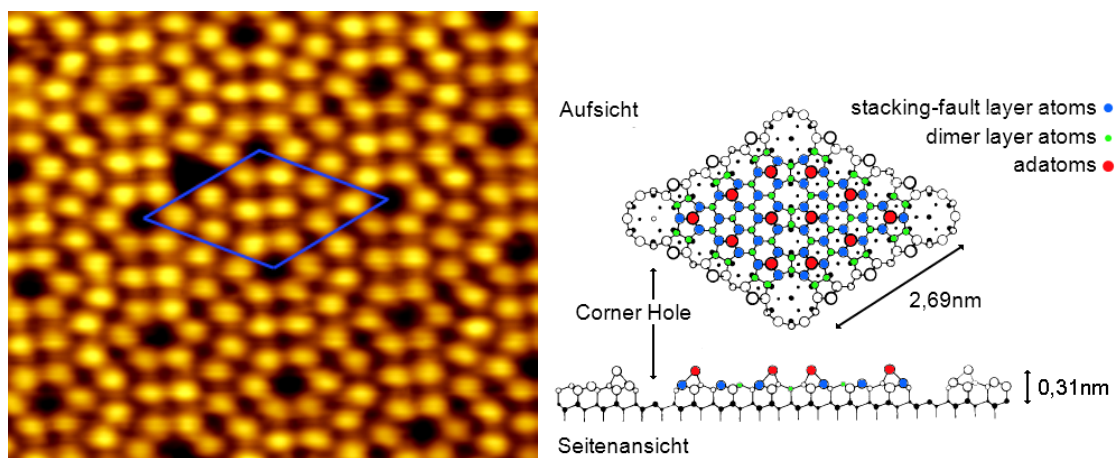


Abbildung 3.2: Links: STM 2D-Bild der Si(111) 7×7 -Struktur (Grösse: $10 \times 10\text{nm}$; Tunnelparameter: $+2\text{V}$ bei $0,5\text{nA}$), rechts: Schema des DAS-Modells [40]

Durch die Rekonstruktion der Oberfläche reduziert sich die Anzahl der freien Bindungen in einer Einheitszelle von 49 auf 19. Die Stufen auf der Oberfläche werden durch ganze Doppellagen mit einer Höhe von $0,31\text{nm}$ gebildet. Der Linescan 1 in Abbildung 3.3 zeigt das Höhenprofil einer Einzelstufe. An den vier Ecken der Einheitszelle bilden sich die Corner Holes, in denen sich Atome aus der dritten Atomlage an der Oberfläche befinden. Der Abstand zwischen zwei Corner Holes beträgt $2,69\text{nm}$ und ist im Linescan 2 in Abbildung 3.3 eingezeichnet.

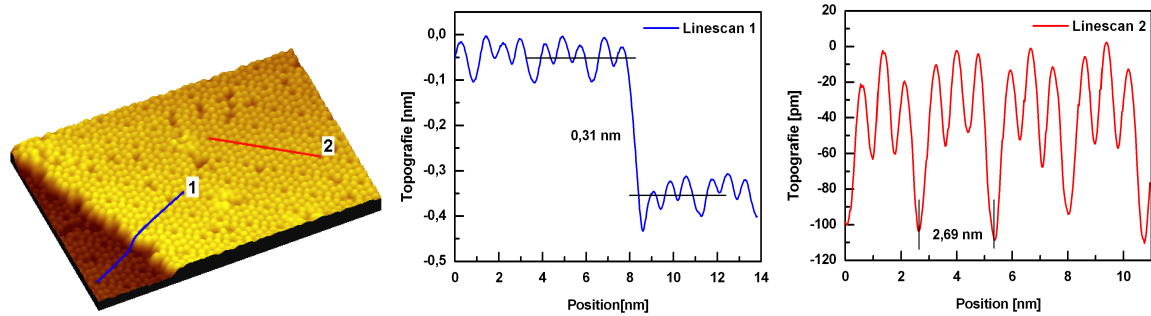


Abbildung 3.3: STM 3D-Bild der Si(111) 7x7-Struktur mit Linescan 1 über eine Einzelstufe und Linescan 2 entlang einer Terasse (Grösse: 30 x 20nm; Tunnelparameter: +2V bei 0,5nA)

3.1.2 Si(557)

Die Si(557)-Oberfläche hat eine Fehlneigung von $9,45^\circ$ zur Si(111)-Oberfläche in $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Dadurch entsteht eine 17 Gitterkonstanten beinhaltende Periodizität mit einer Länge von 5,73nm. Eine Periode besteht aus einer 9 Gitterkonstanten breiten Si(111)-Terasse und drei Doppelstufen, die als Si(112)-Facette bezeichnet werden. In Abbildung 3.4 ist das Modell der Si(557)-Oberfläche dargestellt. Auf der Si(111)-Terasse bildet sich eine halbe Einheitszelle der 7x7-Überstruktur aus. In Abbildung 3.4 ist eine STM-Aufnahme der Si(557)-Oberfläche gezeigt. Das blaue Dreieck markiert eine halbe Einheitszelle.

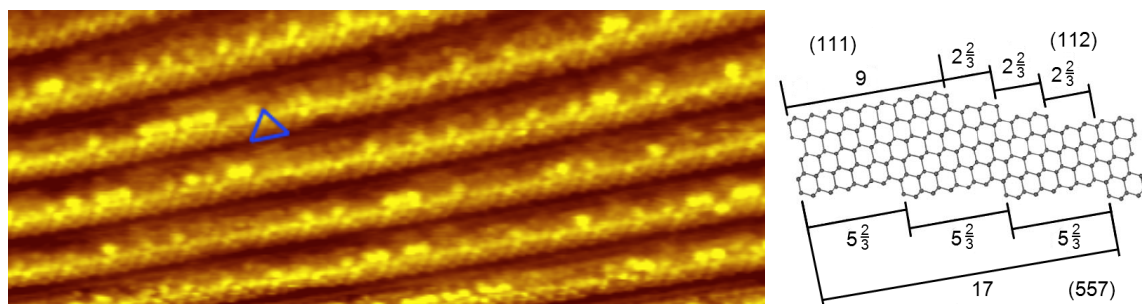


Abbildung 3.4: Links: STM 2D-Bild der Si(557)-Oberfläche (Grösse: 41 x 16nm; Tunnelparameter: -2V bei 0,2nA), rechts: Si(557)-Strukturmodell [41]

Die Abbildung der Si(557)-Oberfläche mit dem STM bei atomarer Auflösung erfordert aufgrund der geringen Terrassenbreiten eine sehr feine STM-Spitze. Mit dem LEED ist eine Kontrolle der Oberfläche, die beim Erhitzen umfacettieren kann, einfacher und schneller möglich. Ein LEED-Bild der Si(557)-Oberfläche ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Die 1x1-Reflexe der Si(111)-Terrassen sind blau eingefärbt. Bei einer sauberen Si(557)-Fläche müssen 16 Reflexe zwischen zwei 1x1-Reflexen in $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung zu erkennen sein. Diese entsprechen den 17 Gitterkonstanten einer Periode und sind in Abbildung 3.5 gelb unrandet. Die grün markierten Reflexe werden durch die 7x7-Rekonstruktion der Si(111)-Terrassen erzeugt.

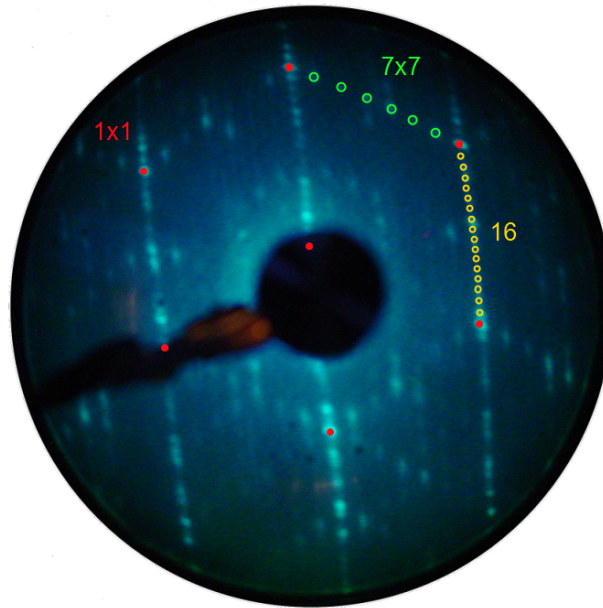


Abbildung 3.5: LEED-Bild der Si(557)-Oberfläche bei 60eV

3.1.3 Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

Mit der Epitaxie von Metallmonolagen auf Halbleiteroberflächen können leitfähige Überstrukturen erzeugt werden. Als Beispiele für metallinduzierte Oberflächenrekonstruktionen können die Systeme Ag/Si(111) und Pb/Si(111) genannt werden [36]. Durch das Aufdampfen von etwa einer Monolage Silber auf eine Si(111) 7x7-Oberfläche bei einer Temperatur von 350 bis 550°C entsteht eine Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion. Diese ist inerte als die Si(111) 7x7-Struktur und bildet einen Oberflächenzustand, der durch geringe Mengen an zusätzlichem Silber oder Gold dotiert werden kann, aus. In Abbildung 3.6 ist das Phasendiagramm für Bedeckungen Θ bis zu einer Monolage Silber auf der Si(111)-Oberfläche dargestellt.

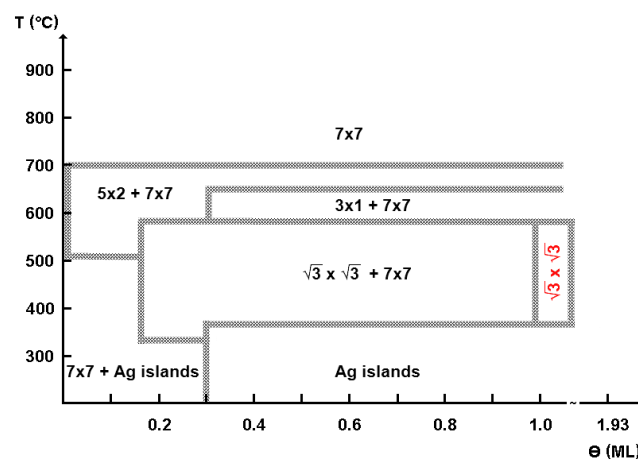


Abbildung 3.6: Phasendiagramm für das Ag/Si(111) System [42]

Die Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion kann mit dem 1991 von M. Katayama et. al. vorgestellten HTC-Modell (honeycomb-chained-triangle model) erklärt werden (siehe Abbildung 3.7). Bei der Bildung der Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase wird die Hälfte der Siliziumatome in der obersten Atomlage entfernt und die verbleibenden Siliziumatome bilden Trimere. An jedem Trimer werden drei Silberatome gebunden. Dabei bleiben keine ungesättigten Siliziumbindungen bestehen und es entsteht eine energetisch sehr stabile Oberfläche. In Abbildung 3.7 ist eine STM-Aufnahme der Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Fläche gezeigt. Die blaue Raute entspricht einer Einheitszelle, welche drei Silberatome enthält. Der Abstand, zwischen zwei an einem Trimer gebundenen Silberatomen, beträgt 0,51nm.

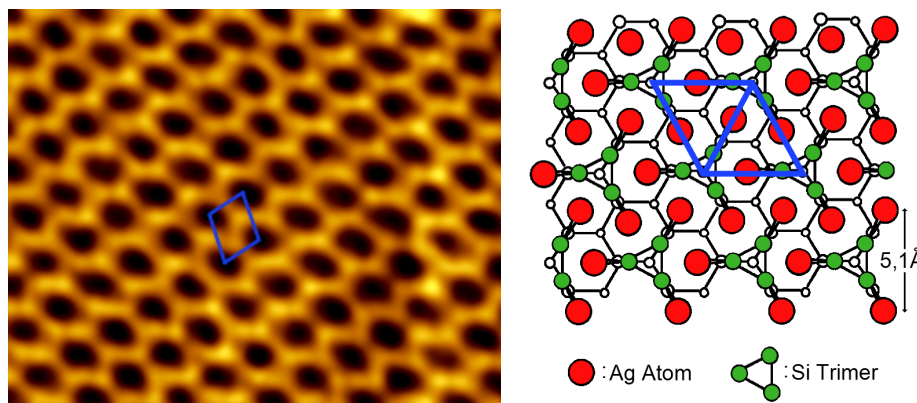


Abbildung 3.7: Links: STM 2D-Bild der Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion (Größe: 6 x 6nm; Tunnelparameter: +1V bei 0,5nA), rechts: Schema des HTC-Modells [43]

Bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage Silber ist eine Koexistenz der Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase und der Si(111) 7x7-Phase zu beobachten. Ein STM-Bild einer Domänengrenze zwischen den beiden Phasen ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Im Linescan 1 ist ein Höhenunterschied von 0,28nm über eine Domänengrenze an einer Si(111)-Stufe gemessen worden (siehe Abbildung 3.9). In Linescan 2 ist zum Vergleich ein Höhenprofil einer vollständig mit Silber bedeckten Si(111)-Stufenkante dargestellt. Für diese wurde eine Höhe von 0,32nm gemessen (siehe Abbildung 3.9). Somit beträgt die Höhendifferenz zwischen einer Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase und einer 7x7-Phase 0,04nm.

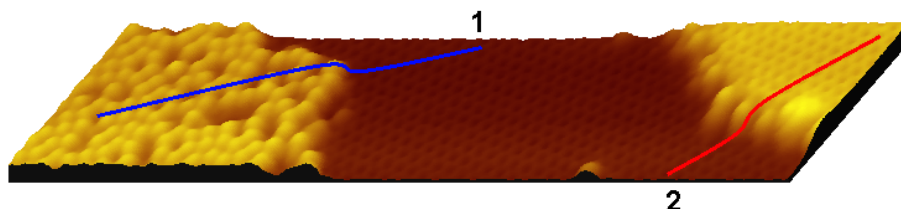


Abbildung 3.8: STM 3D-Bild einer Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase in Koexistenz mit der Si(111) 7x7-Phase (Größe: 36 x 7nm; Tunnelparameter: +1V bei 0,5nA)

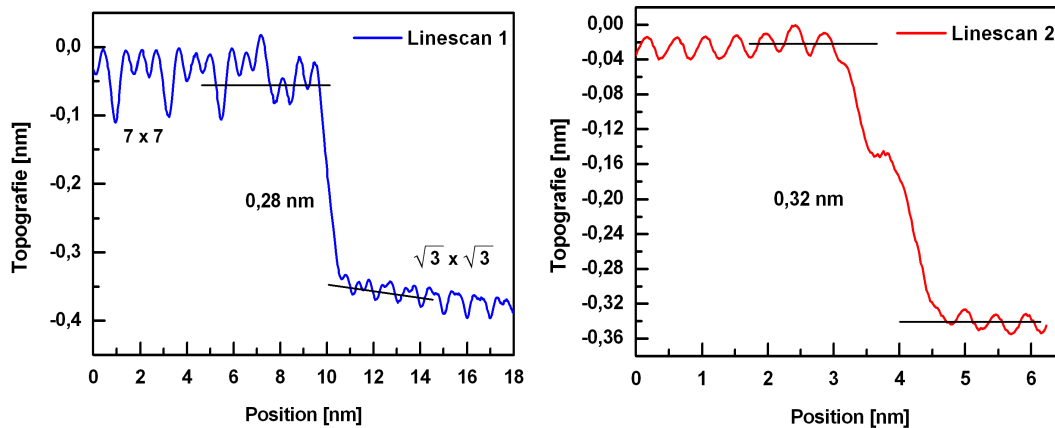


Abbildung 3.9: Links: Linescan 1 über die Domänengrenze zwischen Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase und Si(111) 7x7-Phase, rechts: Linescan 2 über eine mit Silber bedeckte Si(111)-Stufenkante

3.2 Silberverdampfer

Bei der Präparation der Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstruktur werden die Silberatome mit einem thermischen Verdampfer auf die Si(111) 7x7-Oberfläche aufgedampft. In Abbildung 3.10 ist der Aufbau des Verdampfers schematisch dargestellt. Das zu verdampfende Material befindet sich in einem Tiegel, der von einem Filamentdraht umgeben ist. Der Draht wird elektrisch geheizt bis Elektronen durch Glühemission austreten. Durch Anlegen einer Spannung von etwa 1000V zwischen Filament und Tiegel werden die Elektronen in Richtung des Tiegels beschleunigt. Der Emissionsstrom wird gemessen und über den Heizstrom des Filaments auf 23mA eingestellt. Die aufprallenden Elektronen erwärmen den Tiegel und das Silber verdampft. Wenn sich die Verdampfungsrate stabilisiert hat, wird der Shutter des Verdampfers geöffnet und die Silberatome treffen auf die Probenoberfläche.

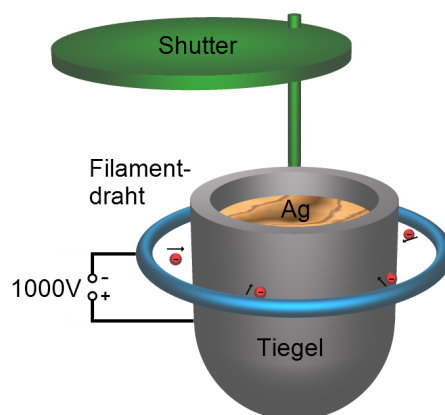


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau des Silberverdampfers

Die Schichtdicke wird während des Aufdampfens über die Frequenzverschiebung eines Schwingquarzes bestimmt. Dabei entspricht eine Frequenzdifferenz von 200Hz etwa einer Monolage Silber auf der Proberoberfläche. Wenn die gewünschte Bedeckung der Oberfläche erreicht ist, wird der Beschichtungsvorgang durch schliessen des Shutters beendet. Die Kalibrierung des Schwingquarzes kann mit dem XPS oder mit dem STM an der $\text{Ag } \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase durchgeführt werden.

3.3 Microdispenser System

In dieser Arbeit wurde ein Microdispensersystem der Firma MicroDrop Technologies verwendet, um verschiedene Nanoobjekte aus einem Lösungsmittel heraus auf den in diesem Kapitel beschriebenen Probenoberflächen zu deponieren.

3.3.1 Aufbau und Funktionsweise

Das Microdispensersystem besteht aus mehreren Komponenten: Dem Dosierkopf MD-K-130, einem Vorratsbehälter MD-V-304 und dem Steuergerät MD-E-201-H. Der in Abbildung 3.11 schematisch dargestellte Dosierkopf enthält eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von $50\mu\text{m}$, die von einem Piezoaktor umgeben ist.

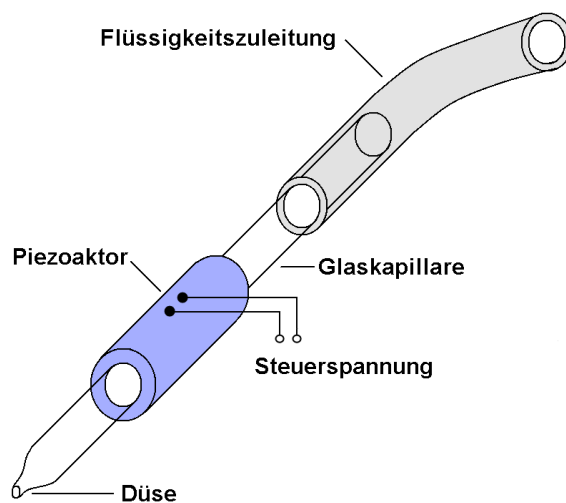


Abbildung 3.11: Aufbau des Dosierkopfes [44]

Die Kapillare wird durch einen Überdruck im Vorratsbehälter über die Teflonzuleitung mit einer Flüssigkeit befüllt. Der Piezoaktor erzeugt durch Anlegen eines Spannungsimpulses (100V , $28\mu\text{s}$) eine Druckwelle in der Kapillare. Erreicht die Druckwelle die Düse auf der Vorderseite der Kapillare wird ein Tropfen abgeschossen (siehe Abbildung 3.12). Der Flüssigkeitstropfen hat einen Durchmesser von etwa $55\mu\text{m}$ und fliegt mit einer Geschwindigkeit von 1 bis $2,5\text{m/s}$. Die abgegebene Flüssigkeitsmenge von 90pl pro Tropfen wird durch die in der Düse wirkenden Kapillarkräfte aus dem Vorratsbehälter selbsttätig nachgesaugt. Das Steuergerät ermöglicht einen Einzeltropfenbetrieb oder einen Dauerbetrieb mit stufenlos verstellbarer Tropfenrate.

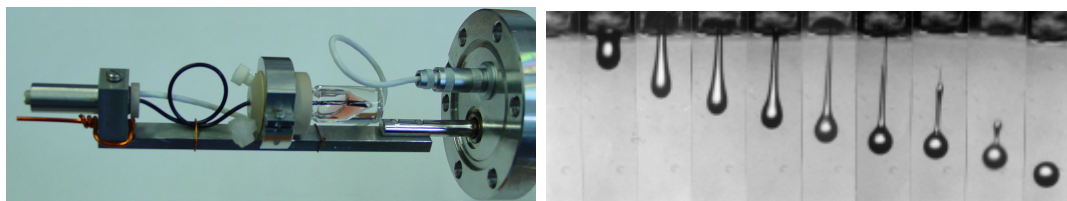


Abbildung 3.12: Foto des Microdispensersystems auf der Haltevorrichtung, Fotoserie eines Einzeltropfens beim Austritt aus dem Microdispensersystem [44]

Um den Dosiervorgang unter möglichst sauberen Umgebungsbedingungen durchführen zu können, ist das Microdispensersystem in einem abtrennbaren Bereich an der Schleuse der ESCA/STM-UHV-Anlage installiert worden. Dazu wurde die in Abbildung 3.12 gezeigte Haltevorrichtung, auf der Dosierkopf und Vorratsbehälter hintereinander angeordnet sind, konstruiert. Das Microdispensersystem kann so mit einer Lineardurchführung durch ein Handventil mit 40mm Innendurchmesser vor der Probe positioniert werden. Der Dosiervorgang wird in einer Argon-Atmosphäre bei Normaldruck durchgeführt, da das Microdispensersystem nicht im Vakuum betrieben werden kann. Der Bereich der UHV-Anlage in dem sich die Probe befindet, wird über ein Feindosierventil mit Argon geflutet. Die Position der Tropfen auf der Probenoberfläche kann während des Dosiervorganges mit einem OPMI1 Operationsmikroskop der Firma Zeiss überprüft werden [45]. Nach dem Beschuss wird der Teil der UHV-Anlage in dem sich die Probe befindet wieder evakuiert. Die Probe kann anschließend mit verschiedenen Methoden wie STM, LEED oder XPS untersucht werden. Der Dosiervorgang ist in Abbildung 3.13 schematisch dargestellt.

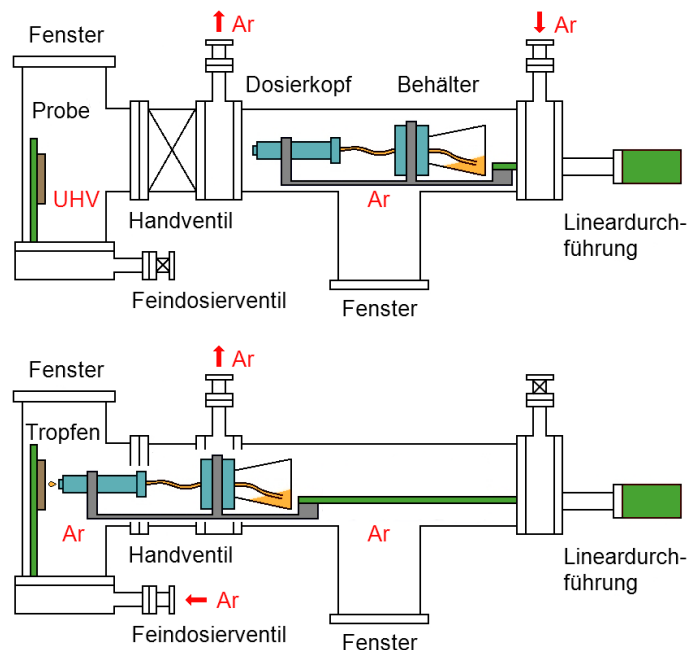


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Dosiervorgangs

Die Flüssigkeit kann über die Befüllöffnung mit einer Spritze mit Filteraufsatz und Nadel in den Vorratsbehälter eingefüllt werden. Nach einem Dosiervorgang sollte die Flüssigkeitssäule, durch Aufbauen eines Unterdruckes auf den Vorratsbehälter, aus der Kapillare zurückgezogen werden.

3.3.2 Lösungsmittel

Die Wahl des Lösungsmittels ist von den folgenden drei Faktoren abhängig: Ist das Lösungsmittel mit dem Microdispensersystem dosierbar, werden die Nanoobjekte vollständig im Lösungsmittel gelöst und wie verhält sich das Lösungsmittel auf der Probenoberfläche. Der Betrieb des Microdispensersystems wurde mit den in Tabelle 3.1 aufgeführten Lösungsmitteln getestet.

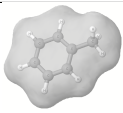
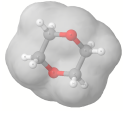

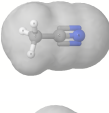
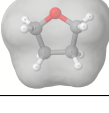
Name	Gelöste Nanoobjekte	Siedepunkt [°C]	Masse [u]	Formel	Struktur (3D)
Toluol	Ferrocen C ₆₀ Au-Cluster	111	92,1	C ₇ H ₈	
1,4-Dioxan	Ferrocen	101	88,1	C ₄ H ₈ O ₂	
Wasser	Au-Cluster	100	18,0	H ₂ O	
Acetonitril		82	41,1	C ₂ H ₃ N	
Tetrahydrofuran		64	72,1	C ₄ H ₈ O	

Tabelle 3.1: Lösungsmittel die mit dem Microdispenser System getestet wurden [22]

Das Tetrahydrofuran ist das einzige der getesteten Lösungsmittel, dass sich nicht mit dem Microdispensersystem dosieren lässt. Aufgrund des geringen Siedepunktes von 64°C verdampft es bereits in der Kapillare des Dosierkopfes.

Für diese Diplomarbeit wurden verschiedene Nanoobjekte wie C₆₀ Fullerene, Ferrocenbasierte Moleküle und Au-Cluster verwendet. In Tabelle 3.1 sind in der zweiten Spalte die Nanoobjekte angegeben, die mit den aufgeführten Lösungsmitteln verwendet wurden.

Das Verhalten von Wasser und Toluol auf der Si(111) 7x7-Probenoberfläche ist bereits Thema zahlreicher Veröffentlichungen gewesen. K. W. Self et. al. untersuchten die Adsorption und Desorption von Wassermolekülen auf Si(111) mit dem STM [46]. Die H₂O Moleküle werden unter Bildung einer Siliziumoxidlage dissoziativ adsorbiert. Bei einer Temperatur von 900 bis 1000K wird die Oxidschicht als SiO desorbiert und es entstehen Ätzgrübchen und angeraute Stufenkanten. Die Adsorption von Toluol auf

Si(111) ist von H. Tomimoto et. al. mit dem STM untersucht worden [47]. Die 7×7 -Oberflächenrekonstruktion wird durch die Adsorption von Toluol-Molekülen zerstört. In Abbildung 3.14 sind STM-Bilder der Si(111) 7×7 -Oberfläche mit 0,05ML und 2ML Toluol gezeigt.

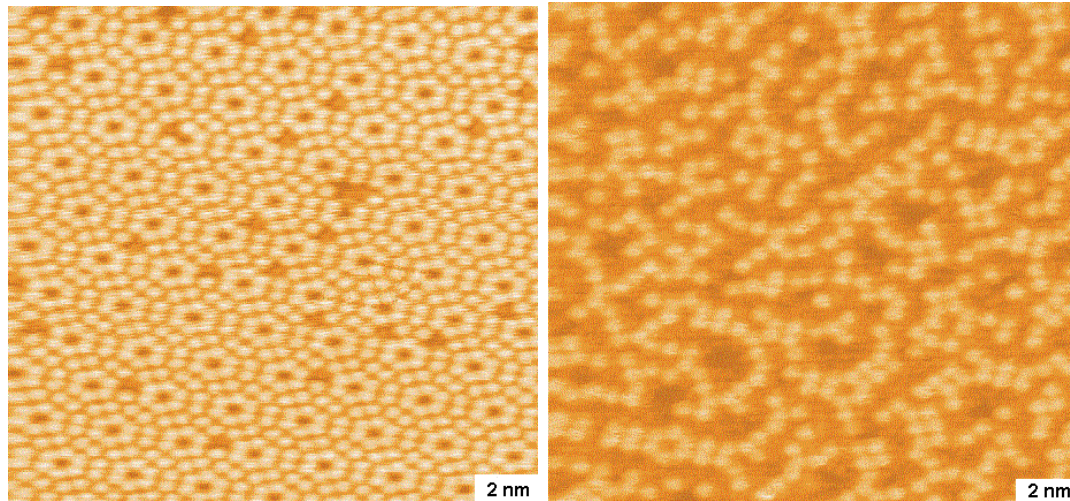


Abbildung 3.14: STM 2D-Bilder der Si(111) 7×7 -Oberfläche mit 0,05ML (Links) und 2,0ML (Rechts) Toluol (Grösse: $18 \times 18\text{nm}$; Tunnelparameter: $+0,8\text{V}$ bei $0,1\text{nA}$) Bilder aus [47] entnommen

Die Desorption von Toluol auf Si(111) wurde von K. T. Leung et. al. mit Thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) untersucht [48]. Dabei sind Desorptionspeaks bei 370K und 420K ermittelt worden. Zum Desorptionsverhalten von Toluol und Wasser auf Si(111) werden Messergebnisse im folgenden Kapitel vorgestellt. Auf das Verhalten der anderen angegebenen Lösungsmittel, auf den verwendeten Oberflächen, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

4 Adsorption von Goldclustern auf definierten Oberflächen

Die Deposition von Goldclustern, auf die im vorigen Kapitel vorgestellten Oberflächen, wird durch Injektion von Goldkolloid-Lösung mit dem Microdispensersystem realisiert. Dafür wurden zwei verschiedene Goldkolloid-Lösungen von der Firma Sigma-Aldrich verwendet. Die wichtigsten Eigenschaften und die Zusammensetzungen dieser Lösungen mit den Produktbezeichnungen 54349 und G1402 sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Produktbezeichnung	Clustergröße	Zusammensetzung	Lagerung
54349	3 - 6nm	> 99,9% Toluol < 0,1% Gold Chloride	RT
G1402	5nm	≤ 99,92% Wasser ≤ 0,01 Gold ≤ 0,07 Stabilisatoren	2 - 8°C

Tabelle 4.1: Eigenschaften der Goldkolloid-Lösungen [49]

Die Herstellung der Lösungen wird in den von Sigma-Aldrich angegebenen Referenzen [50] und [51] beschrieben. Um Informationen über die Größe, die Struktur und die chemische Zusammensetzung eines Tropfens auf der Oberfläche zu erhalten, sind verschiedene Messungen durchgeführt worden. Weiterhin konnten einzelne Cluster mit dem STM abgebildet werden. Die Ergebnisse der Messungen werden in diesem Kapitel diskutiert.

4.1 Deposition von Goldclustern auf der Si(111)-Oberfläche

Das Verhalten der verwendeten Lösungsmittel auf der Si(111) 7x7-Oberfläche ist bereits in mehreren Veröffentlichungen beschrieben worden [46], [48], [47]. Außerdem erfordert die Präparation der Si(111) 7x7-Fläche im Vergleich zu den anderen beiden verwendeten Oberflächen den geringsten Aufwand. Deshalb ist ein grosser Teil der Messungen für diese Diplomarbeit auf dieser Oberfläche durchgeführt worden.

4.1.1 Bestimmung der Größe eines Einzeltropfens auf der Probenoberfläche

Ein einzelner, mit dem Microdispensersystem erzeugter Tropfen, hat während der Flugphase einen Durchmesser von $55\mu\text{m}$. Wenn der Tropfen auf die Oberfläche auftrifft, wird

eine bestimmte Fläche mit Flüssigkeit benetzt. Um den Durchmesser dieser Tropfenfläche zu bestimmen, sind mehrere Einzeltropfen der G1402 Kolloid-Lösung mit dem SEM vermessen worden. In Abbildung 4.1 ist eine SEM-Aufnahme einer Einzeltropfenfläche dargestellt. Der grüne Kreis markiert den Umfang der benetzten Fläche.

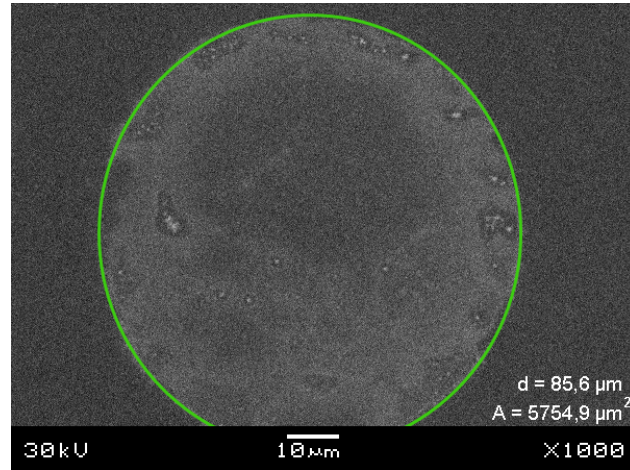


Abbildung 4.1: SEM-Bild eines Einzeltropfens auf der Probenoberfläche

Als Ergebnis dieser Messreihe kann für die Tropfenfläche eines Einzeltropfens ein Durchmesser von 80 bis $120\mu\text{m}$ angegeben werden. Die SEM-Aufnahmen zeigen weiterhin, dass die Goldcluster innerhalb der Tropfenfläche nicht homogen verteilt sind. Dabei sind große Clusterhaufen im Randbereich und kleine Clusterhaufen im inneren Bereich der Tropfenfläche zu erkennen. Ein Ausschnitt aus einer Tropfenfläche eines Einzeltropfens ist im SEM-Bild in Abbildung 4.2 dargestellt. Darauf ist ein großer Clusterhaufen rot und ein kleiner Clusterhaufen blau umrandet. Für die Durchmesser der großen Clusterhaufen konnte aus den SEM-Aufnahmen ein Mittelwert von $0,40 \pm 0,08\mu\text{m}$ bestimmt werden. Der Durchmesser der kleinen Clusterhaufen konnte aus den SEM-Messungen nicht bestimmt werden.

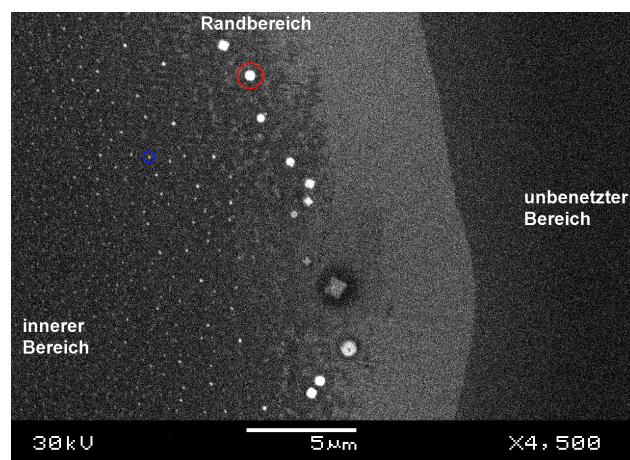


Abbildung 4.2: SEM-Aufnahme eines Ausschnittes aus einer Einzeltropfenfläche

4.1.2 Abschätzung der Goldkonzentration in der Tropfenfläche

Die Goldkonzentration in einem, mit dem Microdispensersystem erzeugten Tropfen ist durch die Zusammensetzung der verwendeten Kolloid-Lösung gegeben (siehe Tabelle 4.1). Um den Zusammenhang zwischen der Goldkonzentration in der Tropfenfläche und der Goldkonzentration der Kolloid-Lösung zu untersuchen, sind Tropfenflächen der 54349 Kolloid-Lösung mit dem AFM und dem STM abgebildet worden. Dabei erlauben die maximalen Messbereiche der verwendeten Mikroskope nur die Aufnahme von Ausschnitten aus einer Tropfenfläche. Der Durchmesser der gesamten Fläche kann aus dem Verlauf des Tropfenrandes in den AFM-Aufnahmen abgeschätzt werden (siehe Abbildung 4.3). Für die untersuchte Tropfenfläche konnte ein Durchmesser von etwa $200\mu\text{m}$ bestimmt werden.

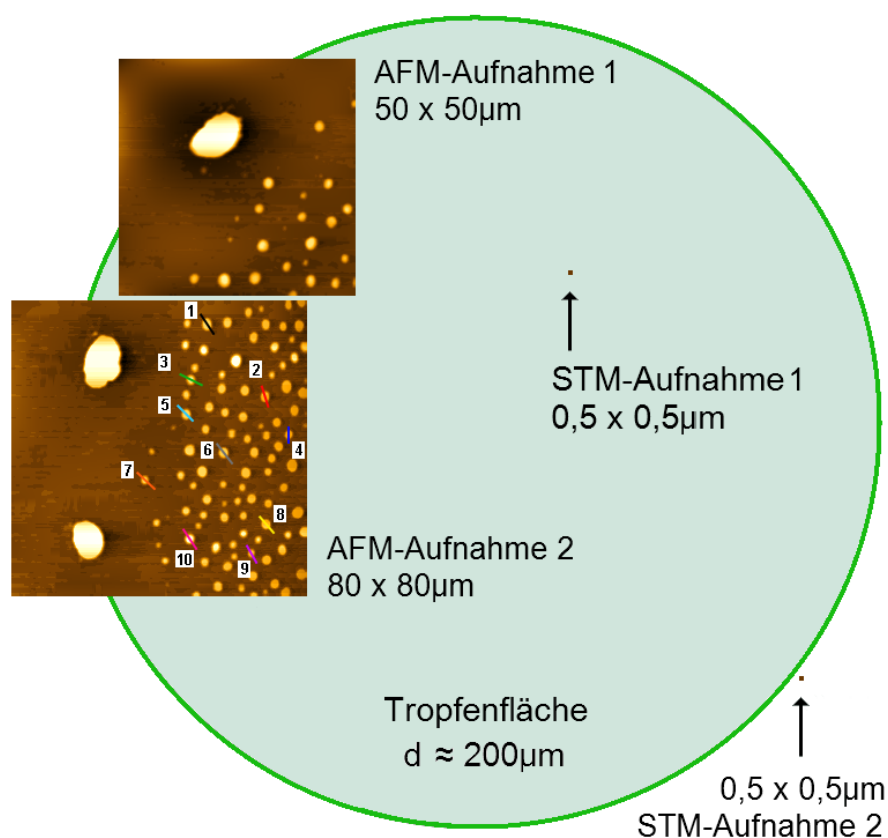


Abbildung 4.3: Abschätzung der Tropfenfläche mit zwei AFM 2D-Aufnahmen, die Nummerierung der markierten kleineren Clusternhaufen in Aufnahme 2 entspricht den Linescans in Abbildung 4.4

In den AFM-Aufnahmen in Abbildung 4.3 sind wie im SEM-Bild in Abbildung 4.2 große und kleine Clusterhaufen zu erkennen. Für die Höhen der kleinen Clusterhaufen konnte aus den in Abbildung 4.4 dargestellten Linescans ein Mittelwert von $0,13 \pm 0,02\mu\text{m}$ bestimmt werden. Die Höhe der großen Clusterhaufen beträgt im Mittel $0,52\mu\text{m}$. Damit liegt die Höhe der großen Clusterhaufen für die 54349 Kolloid-Lösung etwas über dem, aus den SEM-Aufnahmen bestimmten, Durchmesser für die G1402 Kolloid-Lösung.

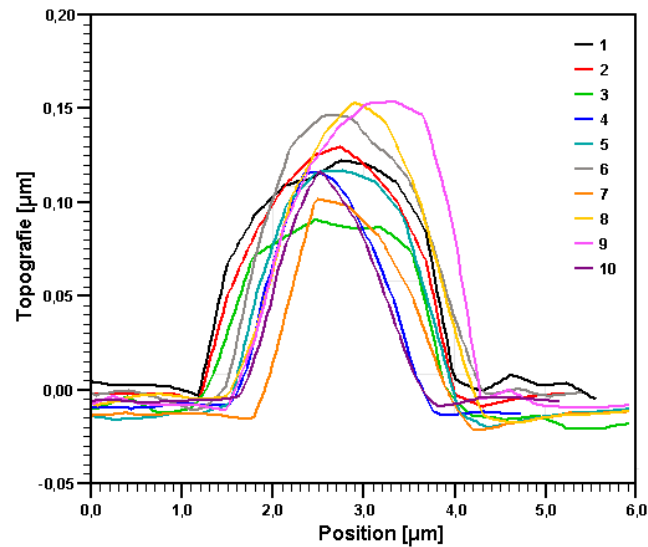


Abbildung 4.4: Linescans von kleinen Clusterhaufen aus AFM-Aufnahme 2

Neben den Clusterhaufen wird die Probe in der Tropfenfläche von einzelnen Goldclustern bedeckt. Diese haben einen Durchmesser von wenigen Nanometern und können mit den in Abbildung 4.3 maßstabsgetreu eingezeichneten STM-Aufnahmen abgebildet werden. Dabei wurde die Aufnahme 1 im inneren der Tropfenfläche und die Aufnahme 2 am Rand der Tropfenfläche aufgenommen. In Abbildung 4.5 sind die beiden STM 2D-Aufnahmen dargestellt. Aufnahme 2 zeigt die sauberen Terrassen der Si(111)-Oberfläche auf denen links unten einige einzelne Goldcluster zu erkennen sind. In Aufnahme 1 sind die Terrassen fast vollständig mit einzelnen Goldclustern bedeckt und nur die Stufenkanten sind noch erkennbar.

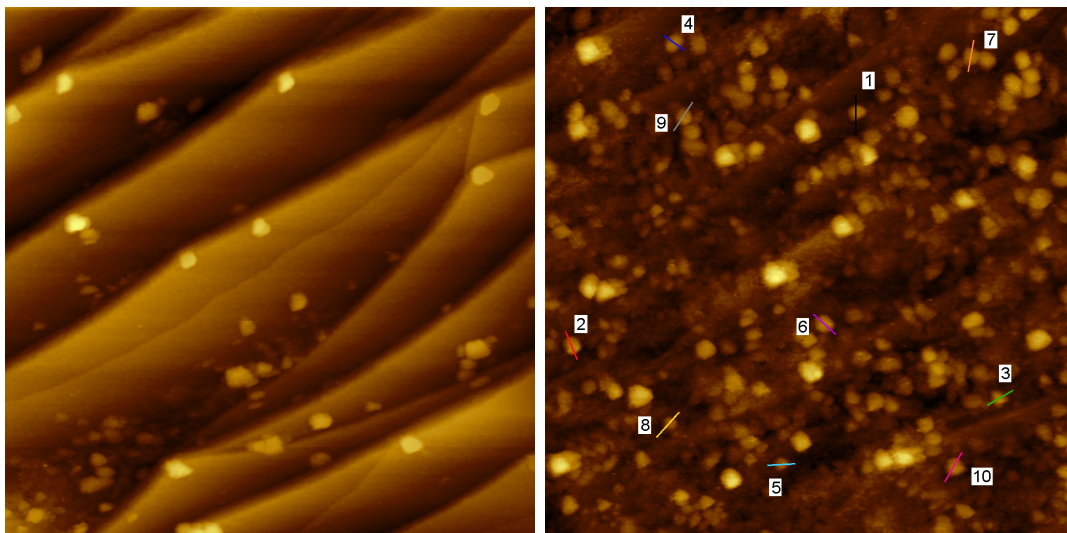


Abbildung 4.5: STM 2D-Aufnahmen außerhalb (links) und innerhalb (rechts) der Tropfenfläche (Größe: 500 x 500nm; Tunnelparameter: +2V bei 0,5nA)

Für die Höhen der einzelnen Cluster konnte aus den in Abbildung 4.6 dargestellten Linescans ein Mittelwert von $3,37 \pm 0,21\text{nm}$ bestimmt werden. Die Positionierung der STM-Spitze, innerhalb eines Tropfens in einem Bereich ohne kleine Clusterhaufen, erforderte zahlreiche Versuche.

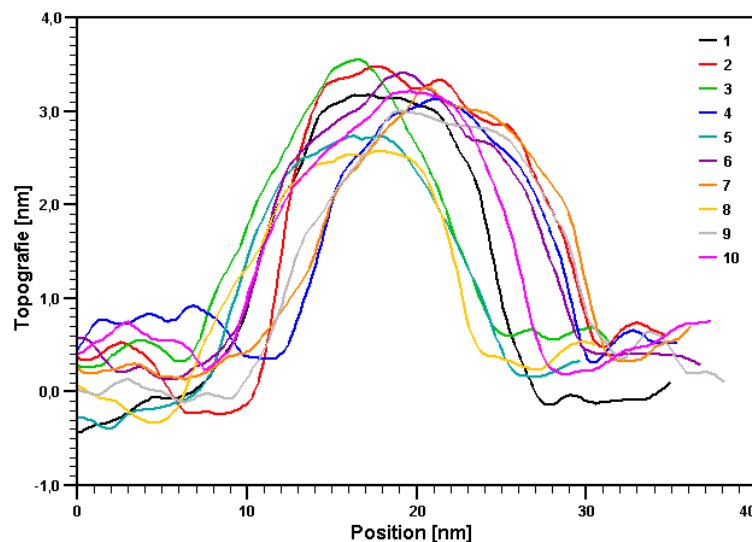


Abbildung 4.6: Linescans von einzelnen Goldclustern aus STM-Aufnahme 2

Für die Abschätzung der Goldkonzentration in der Tropfenfläche werden die großen Clusterhaufen mit einem Volumen von $0,07\mu\text{m}^3$, die kleinen Clusterhaufen mit einem Volumen von $1,1 \cdot 10^{-3}\mu\text{m}^3$ und die einzelnen Cluster mit einem Volumen von $2,0 \cdot 10^{-8}\mu\text{m}^3$ berücksichtigt. Dabei wurde die Geometrie der Clusterhaufen und der einzelnen Cluster als kugelförmig angenommen, um das Volumen aus der Höhe zu berechnen. Die jeweilige Anzahl in der Tropfenfläche wurde aus den Ausschnittsmessungen extrapoliert und beträgt 13 für die großen Clusterhaufen, 1250 für die kleinen Clusterhaufen und $3,52 \cdot 10^9$ für die einzelnen Cluster. Durch Multiplikation der Anzahl mit dem dazugehörigen Einzelvolumen, ergibt sich ein Gesamtvolumen von $72,8\mu\text{m}^3$ in der Tropfenfläche. Das Goldvolumen, für einen mit dem Microdispensersystem erzeugten Einzeltropfen, beträgt bei Verwendung der 54349 Kolloid-Lösung $8711\mu\text{m}^3$. Der Durchmesser des untersuchten Tropfens ist mit etwa $200\mu\text{m}$ etwas zu groß für einen Einzeltropfen, so dass von einer Zwei-Tropfenfläche ausgegangen werden muss. Als Ergebnis dieser Abschätzung kann eine Adsorption von 0,4% des Goldvolumens aus der Kolloid-Lösung auf der Oberfläche festgestellt werden.

Eine Angabe einer mittleren Goldkonzentration für die gesamte Tropfenfläche ist aufgrund der inhomogenen Verteilung der Clusterhaufen nicht sinnvoll. Die Clusterhaufen entstehen durch Agglomeration von einzelnen Goldclustern. Die Bildung der großen Clusterhaufen, und die damit verbundene Erhöhung der Konzentration im Randbereich, ist durch einen nach außen gerichteten Teilchenfluss, der die gelösten Cluster zum Rand der Tropfenfläche transportiert, zu erklären. Das Lösungsmittel verdampft nur an der Tropfenoberfläche, wodurch sich der Tropfenrand zum Mittelpunkt verschieben sollte. Der Teilchenfluss verhindert diese Verkleinerung des Tropfendurchmessers während des Verdampfungsvorgangs, so dass die Krümmung der Tropfenoberfläche und

die Tropfenhöhe h abnehmen, bis der Meniskus die Probenoberfläche berührt [52]. In Abbildung 4.7 ist der Teilchenfluss schematisch dargestellt.

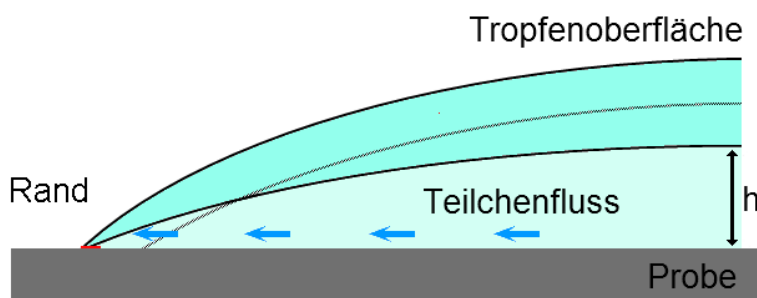


Abbildung 4.7: Schema zum Teilchentransport während der Verdampfung eines Tropfens [53]

Als Grund für die geringe Adsorption von 0,4% kann eine mögliche Abweichung der Konzentration im abgeschossenen Tropfen, von der in der Kolloid-Lösung im Tank genannt werden. Außerdem wurde bei der Extrapolation der Einzelclusteranzahl aus der STM-Aufnahme im Inneren der Tropfenfläche eine Erhöhung der Einzelclusterkonzentration im Randbereich nicht berücksichtigt. Eine gezielte Positionierung der STM-Spitze im Randbereich der Tropfenfläche, ist ohne eine Kontrolle mit einem SEM nicht möglich.

4.1.3 Chemische Analyse der Probenoberfläche nach dem Beschuss mit Goldkolloid-Lösung

Die Untersuchungsergebnisse der ersten beiden Abschnitte zeigen, dass beide Kolloid-Lösungen auf der Probenoberfläche adsorbiert werden. Um Informationen über die Elementzusammensetzung der Probenoberfläche nach dem Beschuss mit der Kolloid-Lösung zu erhalten, sind XPS-Messungen durchgeführt worden. Diese Messungen erfolgten parallel zu den im folgenden Abschnitt beschriebenen thermischen Desorptionsuntersuchungen. Dabei wird die saubere Si(111) 7x7-Oberfläche direkt nach der Präparation mit dem XPS untersucht. Anschließend injiziert man die Kolloid-Lösung mit den Microdispensersystem im Dauerbetrieb um die Probenoberfläche vollständig mit Tropfen zu bedecken. Danach wird die Probe wieder zurück ins UHV transferiert und mit dem XPS analysiert. Um die Desorption des Lösungsmittels mit dem Massenspektrometer zu untersuchen, erhitzt man die Probe. Abschließend werden nochmals XPS-Spektren aufgenommen. Eine solche Messreihe wurde mit beiden Kolloid-Lösung durchgeführt. In den Spektren, der mit der G1402 Kolloid-Lösung beschossenen Si(111) 7x7-Oberfläche, konnten Au $4f_{5/2}$ und Au $4f_{7/2}$ Peaks rechts neben dem Si 2p Peak identifiziert werden. Die kinetische Energie des Au $4f_{7/2}$ Peaks liegt bei 1402eV, die des Au $4f_{5/2}$ Peaks bei 1398eV und die des Si 2p Peaks bei 1387eV [13]. Die drei Spektren dieser Messreihe wurden mit Al K_{α} Strahlung bei einer Passenergie von 100V aufgenommen und sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

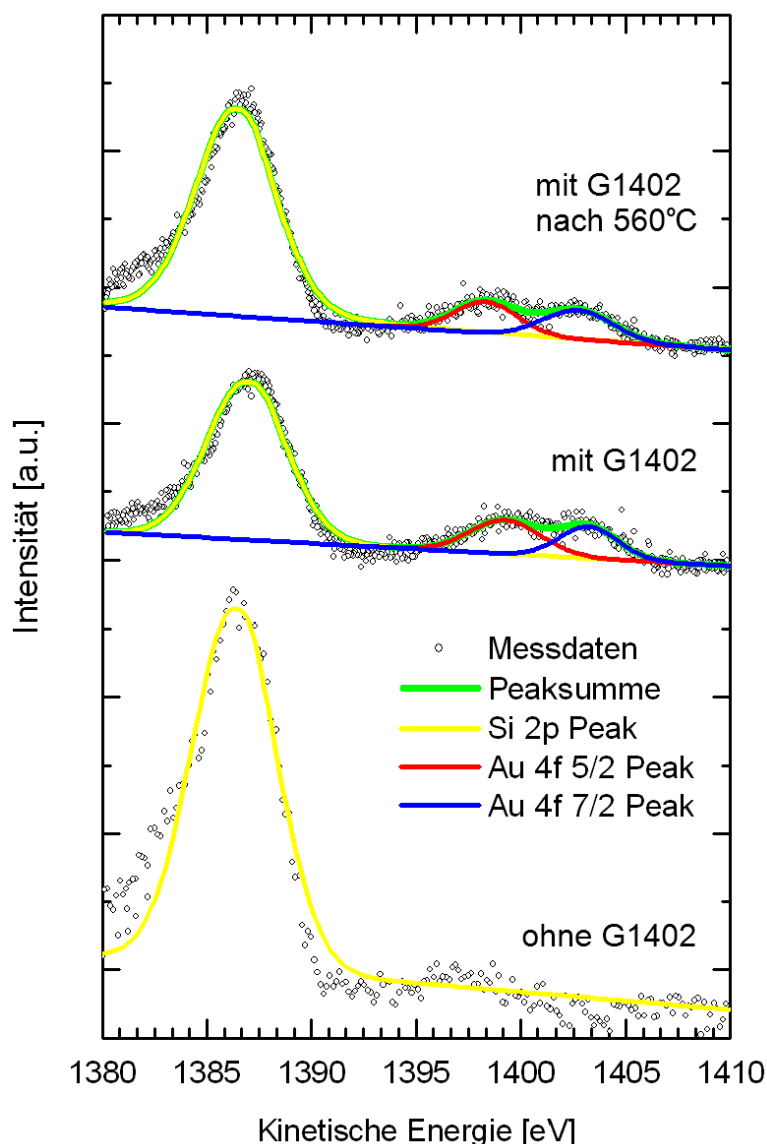


Abbildung 4.8: XPS-Spektren der Si(111) 7x7-Oberfläche nach der Präparation (unten), nach dem Beschuss mit G1402 (mitte) und nach Beschuss mit G1402 und anschließendem Erhitzen auf 560°C (oben)

Im unteren Spektrum ist nur der Si 2p Peak einer sauberen Si(111) 7x7-Oberfläche zu sehen. Das mittlere Spektrum zeigt einen, durch die adsorbierte Kolloid-Lösung gedämpften Si 2p Peak und die von den Goldclustern erzeugten Au 4f_{5/2} und Au 4f_{7/2} Peaks. Vor der Aufnahme des oberen Spektrums wurde die Probe schrittweise auf 560°C erhitzt, um das Lösungsmittel zu verdampfen. Dadurch nahm die integrale Intensität des Si 2p Peaks wieder um 17% zu. Diese Messergebnisse zeigen, dass Gold aus der G1402 Kolloid-Lösung auf der Probenoberfläche adsorbiert wird.

Nach dem Beschuss der Si(111) 7x7-Oberfläche mit der 54349 Kolloid-Lösung konnten keine Au-Peaks gemessen werden. Dies kann durch eine zu geringe Konzentration der Goldcluster auf der Probenoberfläche erklärt werden.

Mit den Messergebnissen für die G1402 Kolloid-Lösung ist eine Abschätzung der Bedeckung Θ der Probenoberfläche mit Goldclustern möglich. Die adsorbierten Goldcluster bewirken eine Abschwächung der Intensität I_S des Substratsignals. Diese kann für Bedeckungen unterhalb einer Lage mit der folgenden Formel berechnet werden [18].

$$I_S = I_S^0(1 - \Theta + \Theta e^{-\frac{d_A}{\lambda_A(E)\cos\Phi}}) \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet I_S^0 die integrale Intensität des nicht abgeschwächten Substratsignals. Für die Lagendicke d_A wird der im weiteren Verlauf dieses Kapitels auf 4,38nm bestimmte Mittelwert der Höhe von einzelnen Goldclustern verwendet. Die mittlere freie Weglänge $\lambda_A(E)$ von Elektronen, mit einer Energie von etwa 1500eV, liegt in Gold bei 1,78nm und wurde aus [54] entnommen. Der Austrittswinkel Φ der detektierten Elektronen ist bei dem verwendeten XPS-Aufbau senkrecht zur Probenoberfläche, so dass der Cosinus-Term 1 ergibt. Löst man die Gleichung 4.1 nach Θ auf und setzt die aus Abbildung 4.8 bestimmten integralen Intensitäten ein, kann eine Bedeckung von 0,44 Clusterlagen berechnet werden (siehe Gleichung 4.2).

$$\Theta = \frac{\frac{I_S}{I_S^0} - 1}{e^{-d_A/\lambda_A(E)} - 1} = \frac{\frac{7982,5}{13444,4} - 1}{e^{-4,37nm/1,78nm} - 1} = 0,44 \quad (4.2)$$

Bei dieser Abschätzung wurde eine Abschwächung der Intensität des Substratsignals, durch die nach dem Erhitzen der Probe noch vorhandenen Lösungsmittelrückstände, vernachlässigt. Auch die Bildung von großen und kleinen Clusterhaufen wurde nicht berücksichtigt.

Die Abschätzung setzt eine Abschwächung der Intensität des Substratsignals durch die Goldcluster voraus. Da die Höhe eines Goldclusters aber etwa 18ML Gold entspricht, muss überprüft werden, ob das gemessene Signal von der gesamten Oberfläche oder nur von den nicht mit Goldclustern bedeckten Bereichen erzeugt wird. Um den Einfluss des Aufschichtens von Material auf die Intensität eines XPS-Signals zu untersuchen, wird die Intensität von einer vollständig mit einer Monolage Gold bedeckten Oberfläche, mit der von einer zu einem achtzehntel mit 18 Monolagen Gold bedeckten Fläche, verglichen (siehe Abbildung 4.9).

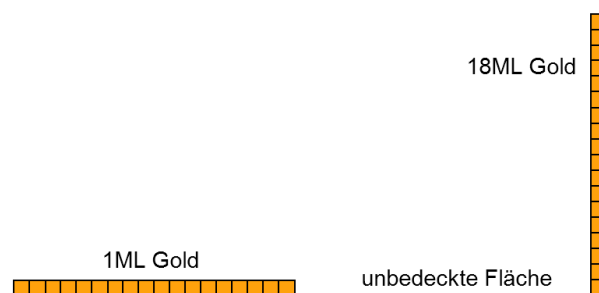


Abbildung 4.9: Schema der zwei angenommenen Verteilungen des Adsorbates auf der Probenoberfläche

Die Abschwächung der Intensität, durch eine Goldmonolage mit einer Höhe von 0,23nm, liegt bei 12%. Für die zu einem achtzehntel mit 18 Monolagen Gold bedeckte Oberfläche

kann mit Gleichung 4.1 eine Intensität von $0,95 I_S^0$ berechnet werden (siehe Gleichung 4.3).

$$I_S = I_S^0 \left(\frac{17}{18} + \frac{1}{18} e^{-18 \cdot 0,23 \text{ nm} / 1,78 \text{ nm}} \right) = 0,95 I_S^0 \quad (4.3)$$

Daraus ergibt sich eine Abschwächung von 5%. Somit hat das Aufschichten von Gold zu einem Cluster mit einer Höhe von 18ML nur einen geringen Einfluss auf das XPS-Signal und die oben durchgeführte Abschätzung zur Bestimmung der Goldbedeckung ist sinnvoll.

4.1.4 Untersuchung der thermischen Desorption von mit Kolloid-Lösung bedeckten Oberflächen

Wie bereits im vorigen Abschnitt beschrieben, wurden die XPS-Messungen mit thermischen Desorptionsuntersuchungen kombiniert. Dabei wurde die mit Kolloid-Lösung bedeckte Probe schrittweise erwärmt und nach jeder Temperaturerhöhung mit dem QMS ein Massenspektrum aufgenommen. Die Temperatur der Probe wurde durch resistives Heizen über einen elektrischen Strom in 0,2A Schritten eingestellt. In Abbildung 4.10 sind die für die 54349 Kolloid-Lösung aufgenommenen Massenspektren dargestellt.

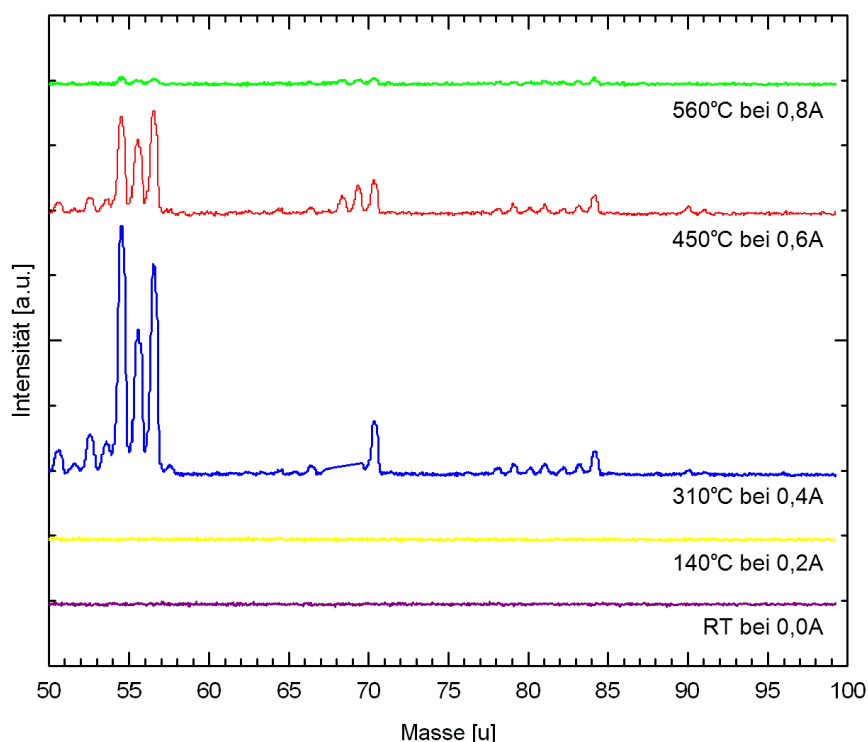


Abbildung 4.10: QMS-Spektren aufgenommen bei der thermischen Desorption von 54349 Kolloid-Lösung

In den unteren beiden Spektren ist keine Desorption des Lösungsmittels festzustellen. Erst ab einer Temperatur von 310°C sind im dritten Spektrum Desorptionspeaks

sichtbar. Dabei wird das Toluol nicht als ganzes Molekül mit einer Masse von 92u, sondern als Bruchstückionen mit verschiedenen Massen desorbiert. Eine eindeutige Zuordnung einer Summenformel zu den aufgenommenen Desorptionspeaks ist für die 54349 Kolloid-Lösung nicht möglich. An den oberen beiden Spektren ist zu erkennen, dass die Desorptionspeaks mit zunehmender Temperatur der Probe wieder abfallen. Die Abnahme der Peaks zeigt, dass der Großteil des Lösungsmittels bereits desorbiert wurde und die Probenoberfläche sauberer geworden ist. Als Ergebnis dieser Messreihe kann das Erhitzen der Probe auf 300°C nach dem Beschuss mit der 54349 Kolloid-Lösung als sinnvoller Präparationsschritt, zum Entfernen des Lösungsmittels, eingeführt werden. In Abbildung 4.11 sind die an einer mit G1402 Kolloid-Lösung bedeckten Probenoberfläche aufgenommenen Massenspektren dargestellt.

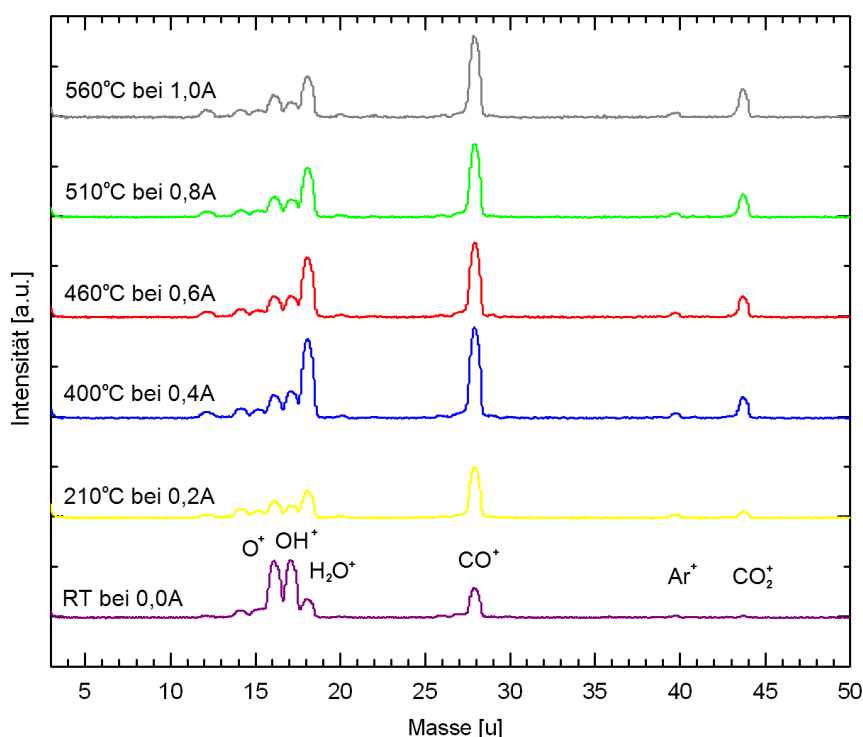


Abbildung 4.11: QMS-Spektren aufgenommen bei der thermischen Desorption von G1402 Kolloid-Lösung

Die Spektren zeigen, dass sich mit zunehmender Proben­temperatur die Desorption von H_2O , CO und CO_2 kontinuierlich erhöht. Die Identifizierung der aufgenommenen Desorptionspeaks wurde mit einer Bruchstückionentabelle aus [21] durchgeführt. Oberhalb der Masse 44 sind dabei keine Peaks zu erkennen. Für das Einsetzen der Desorption des Lösungsmittels von einer mit der G1402 Kolloid-Lösung bedeckten Probe, konnte keine Temperaturgrenze bestimmt werden. Die Zunahme der Intensität des Si 2p Peaks im XPS-Spektrum nach dem Erhitzen unterstützt die Annahme, dass ein Teil des Lösungsmittels entfernt wurde. Somit ist auch nach dem Dosieren der G1402 Kolloid-Lösung ein Erwärmen zum säubern der Probe zu empfehlen.

4.2 Deposition von Goldclustern auf der Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche

Um die STM und STS-Messergebnisse für die aus der Lösung injizierte Goldcluster mit den Ergebnissen für epitaktisch auf der Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche gewachsene Silberinseln zu vergleichen, sind die Kolloid-Lösungen auch auf dieser Oberfläche untersucht worden. Außerdem ist auf der, im Vergleich zur Si(111) 7x7-Struktur, inerten Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion eine geringere Adsorption von Lösungsmittel zu erwarten. Die unter UHV-Bedingungen erzeugten Silberinseln wurden parallel zu dieser Arbeit von J. Schmeidel untersucht.

4.2.1 Bestimmung der Höhenverteilung von einzelnen Goldclustern

Nachdem mit den XPS-Messungen eine Adsorption von Goldclustern aus der G1402 Kolloid-Lösungen auf der Si(111) 7x7-Oberfläche nachgewiesen werden konnte, ist diese Kolloid-Lösung auch für die Deposition von Goldclustern auf der Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche verwendet worden. Zur Herstellung der Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstruktur auf der Si(111) 7x7-Oberfläche wurde diese mit etwa einer Monolage Silber bedampft und anschließend für eine Minute auf 550°C erwärmt. Nachdem die Probe abgekühlt war, ist die G1402 Kolloid-Lösung mit dem Microdispensersystem im Einzeltropfenbetrieb injiziert worden. Anschließend wurde das Lösungsmittel für 48 Stunden von der Probe abgepumpt. In Abbildung 4.12 ist eine STM 2D-Aufnahme von mehreren einzelnen Goldclustern gezeigt.

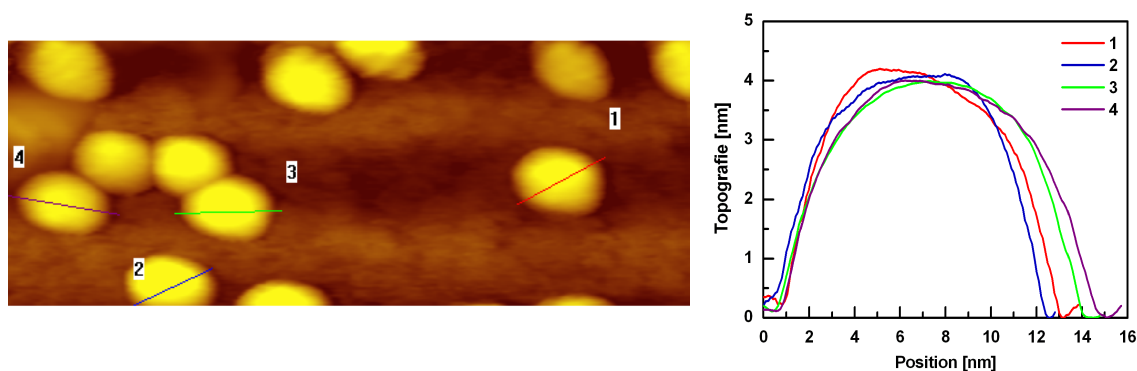


Abbildung 4.12: Links: STM 2D-Bild einzelner Goldcluster (Größe: 94 x 36nm; Tunnelparameter: +2V bei 0,5nA), rechts: Linescans von einzelnen Goldclustern

Die Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstruktur ist zwischen den Goldclustern nicht zu erkennen. Dies kann durch auf der Oberfläche adsorbiertes Lösungsmittel, aber auch durch eine nicht genügend scharfe STM-Spitze erklärt werden. Die Höhe eines einzelnen Clusters wurde aus einem Linescan über den Clustermittelpunkt bestimmt. In Abbildung 4.12 sind vier der insgesamt 50 ausgewerteten Linescans dargestellt. Für die Höhen der Goldcluster

konnte ein Mittelwert von $4,37 \pm 0,71\text{nm}$ ermittelt werden. In Abbildung 4.13 ist die relative Häufigkeitsverteilung für die vermessenen Goldcluster dargestellt.

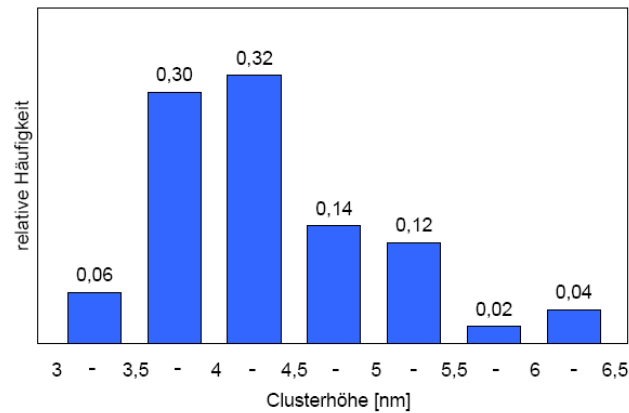


Abbildung 4.13: Relative Häufigkeit der Höhe von einzelnen Goldclustern

4.2.2 Spektroskopie an einzelnen Goldclustern

Neben den STM-Messungen konnten auch erste STS-Messungen an den Goldclustern durchgeführt werden. Dabei wurde die STM-Spitze über einem einzelnen freiliegenden Goldcluster positioniert um abwechselnd drei STS-Spektren und ein STM-Bild aufzunehmen. Das STM-Bild dient zur Kontrolle, ob sich der Goldcluster nach der STS-Messung noch direkt unter der STM-Spitze befindet. In Abbildung 4.14 ist eine aus mehreren STS-Messungen gemittelte und anschließend geglättete I-V-Kurve eines einzelnen Goldclusters dargestellt.

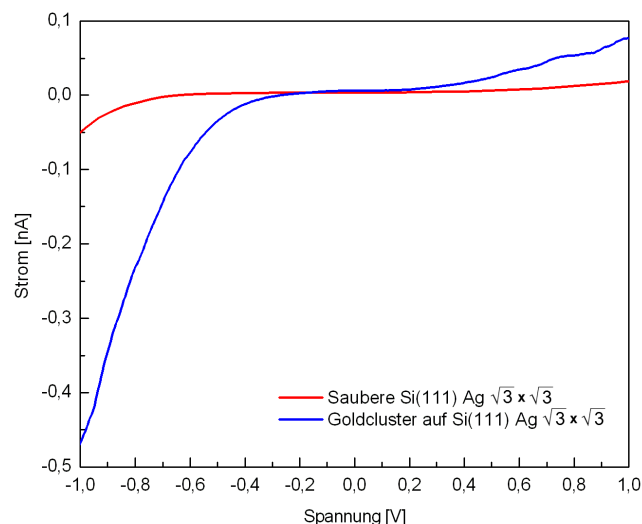


Abbildung 4.14: I-V-Kurve eines einzelnen Goldclusters im Vergleich mit einer I-V-Kurve der sauberen Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Fläche

Im Vergleich mit einer ebenfalls in Abbildung 4.14 dargestellten I-V-Kurve der sauberen Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche ist bei der I-V-Kurve des Goldclusters eine kleinere Bandlücke zu erkennen. Die saubere Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion erzeugt einen ungefüllten Oberflächenzustand, der durch die Adsorption von zusätzlichen Ag- oder Au-Atomen dotiert werden kann. Dabei sind sehr hohe Dotierungen erreichbar, so dass die Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche metallisch werden kann. Mit dieser von F. J. Himpsel et. al. in [55] beschriebenen Eigenschaft der Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion ist eine Verkleinerung der Bandlücke durch die Adsorption von Goldclustern zu erklären.

Die von J. Schmeidel auf der Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche epitaktisch erzeugten Silberinseln sind ebenfalls mit STM und STS untersucht worden. In Abbildung 4.15 ist eine STM 2D-Aufnahme eines einzelnen Goldclusters mit einer Höhe von 4,2nm und ein STM 2D-Bild einer epitaktisch erzeugten Silberinsel mit einer Fläche von 12nm² gezeigt.

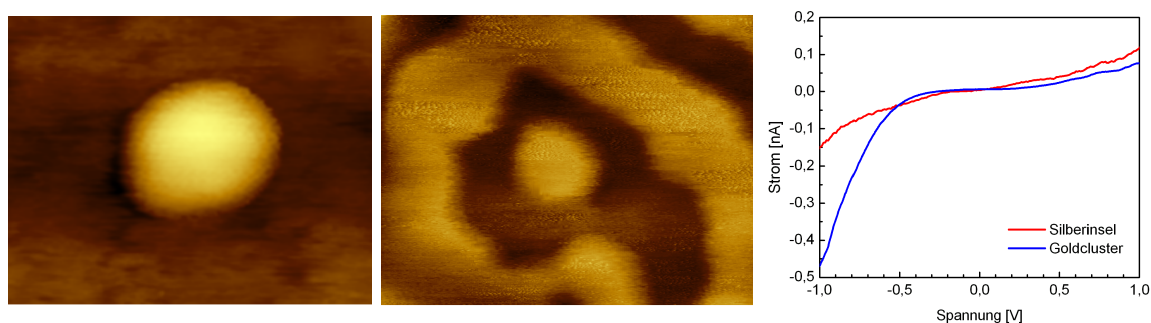


Abbildung 4.15: Links: STM 2D-Bild eines einzelnen Goldclusters (Größe: 30 x 20nm; Tunnelparameter: +2V bei 0,5nA), mitte: STM 2D-Bild einer Silberinsel (Größe: 30 x 20nm; Tunnelparameter: +1,5V bei 0,5nA), rechts: I-V-Kurve eines einzelnen Goldclusters im Vergleich mit einer I-V-Kurve einer epitaktisch erzeugten Silberinsel

Im Vergleich mit der I-V-Kurve des Clusters zeigt die, auf der Silberinsel aufgenommene I-V-Kurve, einen metallischeren Verlauf mit einer kleineren Bandlücke (siehe Abbildung 4.15). Somit wird der Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberflächenzustand durch die epitaktisch erzeugten Silberinseln stärker dotiert, als durch die Adsorption der Goldcluster. Eine Silberinsel bildet auf der Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Fläche mit der darüber positionierten STM-Spitze eine Doppeltunnelstruktur. Diese ist schematisch in Abbildung 4.16 dargestellt.

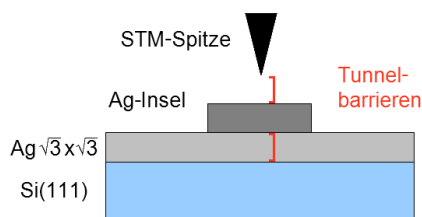


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der Doppeltunnelstruktur

Die erste Tunnelbarriere ist durch den Tunnelkontakt zwischen der STM-Spitze und der Silberinsel gegeben. Die zweite Barriere wird durch die Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Monolage zwischen der Silberinsel und dem Siliziumsubstrat erzeugt. In der in Abbildung 4.17 gezeigten Ableitung (dI/dV), der an einer Silberinsel aufgenommene I-V-Kurve, sind mehrere Peaks zu erkennen.

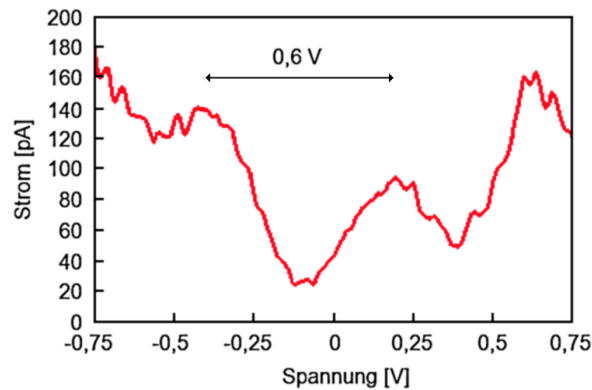


Abbildung 4.17: Ableitung der in Abbildung 4.15 gezeigten I-V-Kurve einer Silberinsel

Diese haben einen Abstand von 0,6V und können mit dem Coulomb-Blockade-Effekt erklärt werden [56]. Dieser Effekt beschreibt eine Unterdrückung oder ein zeitliches Korrelieren der Tunnelprozesse einzelner Elektronen innerhalb einer Doppeltunnelstruktur mit hinreichend kleinen Kapazitäten. Der Abstand der Peaks ΔV ist abhängig von der Elementarladung e und der Kapazität C der Silberinsel, welche durch die Fläche A der Insel und die Höhe d der Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Monolage abgeschätzt werden kann.

$$\Delta V = \frac{e}{C} \approx \frac{e \cdot d}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A} \quad (4.4)$$

Der mit Gleichung 4.4 abgeschätzte Peakabstand für die untersuchte Silberinsel mit einer Fläche von 12nm^2 liegt mit $0,1\text{V}$ in der gleichen Größenordnung wie der gemessene Abstand. An den auf der Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche deponierten Goldclustern konnte ein Coulomb-Blockade-Effekt noch nicht untersucht werden, da eine reproduzierbare Bestimmung der LDOS, aus den im Rahmen dieser Diplomarbeit aufgenommenen STS-Spektren, nicht möglich war.

4.3 Deposition von Goldclustern auf der Si(557)-Oberfläche

Mit dem STM konnte weder auf der Si(111) 7×7 - noch auf der Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Fläche in den nicht mit Goldclustern bedeckten Bereichen die Oberflächenrekonstruktion aufgelöst werden. Um zu zeigen, dass die $3,03\text{nm}$ breiten Si(111)-Miniterrassen zwischen den Goldclustern zu erkennen sind, wurde die G1402 Kolloid-Lösung auf die Si(557)-Oberfläche injiziert.

4.3.1 Spektroskopie an einzelnen Clustern

In Abbildung 4.18 ist eine STM 2D-Aufnahme eines einzelnen Goldclusters mit einem Linescan senkrecht zu den Si(557)-Stufenkanten gezeigt. Aus dem Linescan neben dem Goldcluster kann für die im STM-Bild deutlich erkennbaren Si(111)-Miniterrassen eine Breite von etwa 3nm bestimmt werden.

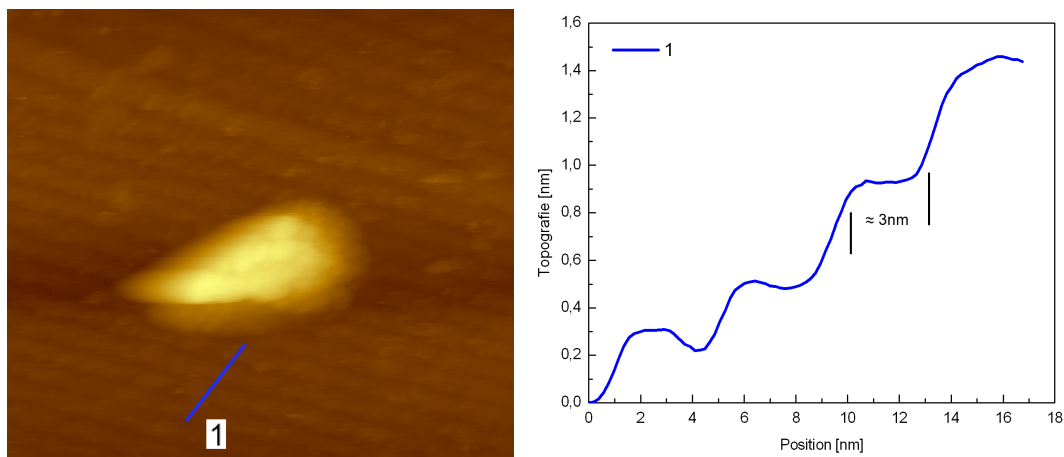


Abbildung 4.18: Links: STM 2D-Bild eines einzelnen Goldclusters (Größe: 90 x 80nm; Tunnelparameter: +2V bei 0,25nA), rechts: Linescan über mehrere Si(557)-Terrassen

An dem in Abbildung 4.18 gezeigten Goldcluster sind ebenfalls STS-Messungen durchgeführt worden. In Abbildung 4.19 ist eine aus mehreren STS-Messungen gemittelte I-V-Kurve zusammen mit einer I-V-Kurve einer sauberen Siliziumoberfläche dargestellt.

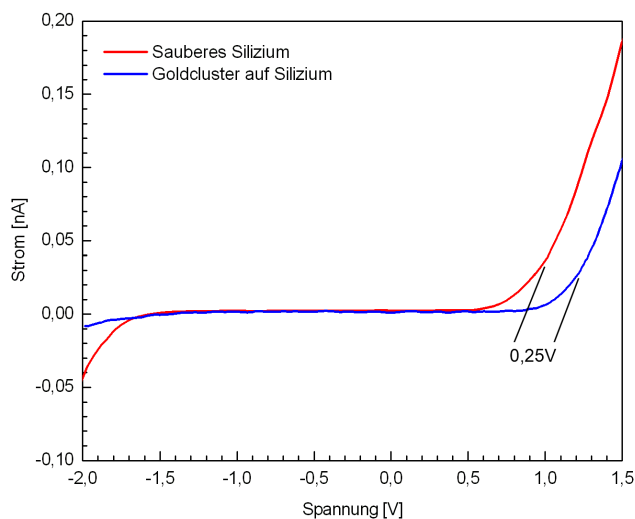


Abbildung 4.19: I-V-Kurve eines einzelnen Goldclusters im Vergleich mit einer I-V-Kurve der sauberen Si(557)

Beim Vergleich der beiden I-V-Kurven kann für positive Spannungen eine Vergrößerung der Bandlücke von 0,25V durch die Adsorption des Goldclusters festgestellt werden. An der Grenzfläche zwischen der n-dotierten Siliziumoberfläche und dem metallischen Goldcluster bildet sich eine Schottky-Barriere aus [57]. In Abbildung 4.20 ist das Energiediagramm für eine STS-Messung an einem Goldcluster dargestellt.

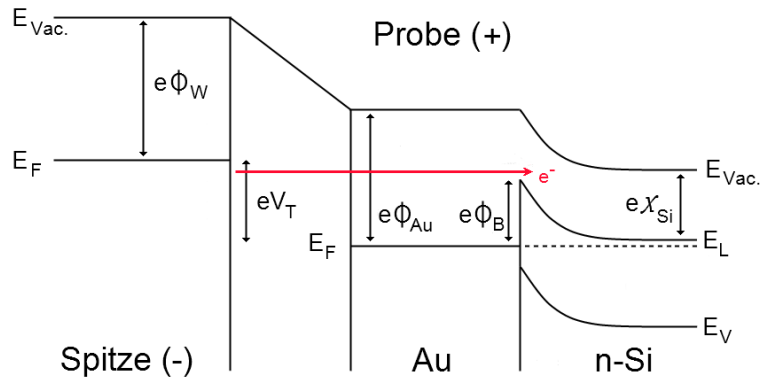


Abbildung 4.20: Energiediagramm für eine STS-Messung an einem Goldcluster

Nur Elektronen mit einer Energie eV_T , die grösser als die Barrierenhöhe Φ_B ist, können das Leitungsband des Siliziums erreichen. Die Barrierenhöhe ist in Gleichung 4.5 aus der Austrittsarbeit Φ_{Au} von Gold und der Elektronenaffinität χ_{Si} von Silizium berechnet worden.

$$\Phi_B = \Phi_{Au} - \chi_{Si} = 4,83eV - 4,05eV = 0,78eV \quad (4.5)$$

Der leitfähige Bereich der I-V-Kurve des Goldclusters beginnt bei einer Spannung von 0,85V, so dass die Zunahme der Bandlücke durch die Bandverbiegung am Schottky-Kontakt zwischen dem Goldcluster und der Si(557)-Oberfläche erklärt werden kann.

5 Adsorption von funktionalisierten Molekülen auf Oberflächen

Die Deposition von Molekülen auf der Si(111) 7×7 - und der Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche wird ebenfalls durch Injektion mit dem Microdispensersystem realisiert. Dazu müssen die in fester Form vorliegenden Moleküle in einem Lösungsmittel gelöst werden. Als Lösungsmittel werden Toluol und 1,4-Dioxan eingesetzt. Im Rahmen dieser Diplomarbeit sind C_{60} Fullerene, Ferrocen-1,1'-dithiol Moleküle (FDT) und 1,4-Bis10-[(4-tert-butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocenylethynyl-4,40-azobenzene Moleküle (*) verwendet worden. In Tabelle 5.1 ist die chemische Struktur dieser drei Moleküle dargestellt.

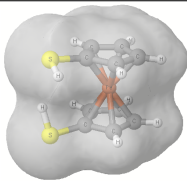
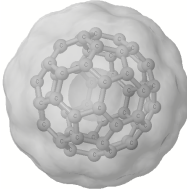
Name	Größe	Formel	Struktur (3D)
FDT	0,368nm (S-S-Abstand)	$Fe(C_5H_4SH)_2$	
C_{60}	1,01nm (Durchmesser)	C_{60}	
(*)	4,16nm (berechnete Länge)	$C_{60}H_{50}Fe_2S_2N_2$	siehe Abbildung 1.1

Tabelle 5.1: Darstellung der chemischen Struktur der verwendeten Moleküle [58], [22]

Die Ferrocen-basierten Moleküle werden in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Butenschön am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover synthetisiert [59]. Die in Toluol oder 1,4-Dioxan gelösten Ferrocen-basierten Moleküle konnten ohne Komplikationen mit dem Microdispensersystem dosiert werden. Bei der Injektion der in Toluol gelösten C_{60} Fullerene haben sich die Moleküle in der Glaskapillare des Dosierkopfes angelagert, so dass ein einwandfreier Betrieb des Microdispensersystems nicht immer möglich war. Eine Reinigung der Kapillare musste nach jedem Dosiervorgang durch wiederholtes Aufbauen eines Überdrucks mit einer Spritze durchgeführt werden.

5.1 Deposition von C₆₀ auf der Si(111)-Oberfläche

Nachdem die in Toluol gelösten Goldcluster auf der Si(111) 7x7-Fläche mit dem STM abgebildet werden konnten, sind auch die C₆₀ Fullereene auf dieser Oberfläche mit dem STM untersucht worden. Dazu wurden die ebenfalls in Toluol gelösten C₆₀ Fullereene mit dem Microdispensersystem im Dauerbetrieb auf die Probenoberfläche injiziert. Anschließend ist die Probe erhitzt worden um das Lösungsmittel zu verdampfen. In Abbildung 5.1 sind zwei STM 2D-Aufnahmen von einzelnen C₆₀ Fullerenen gezeigt.

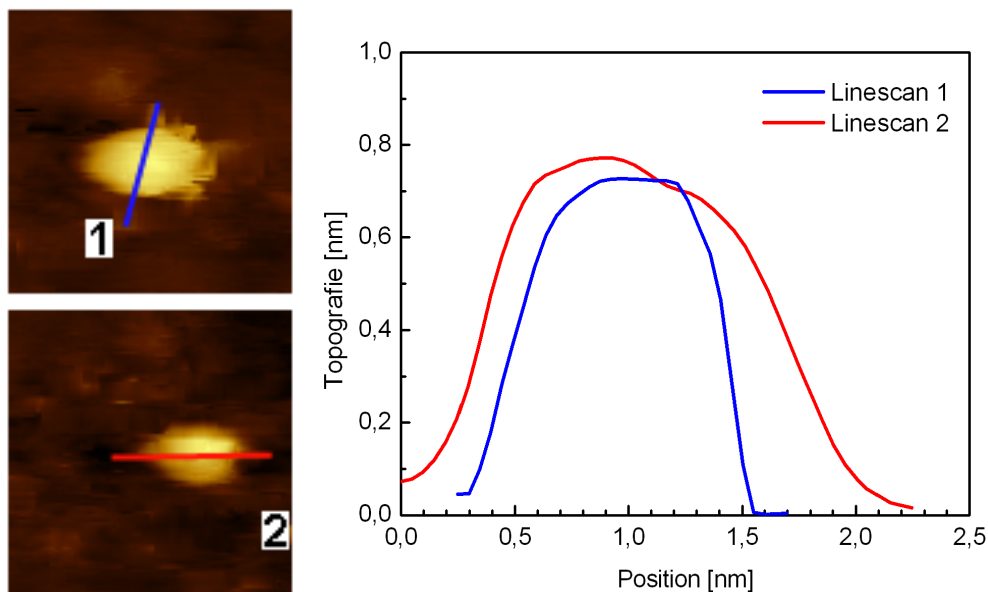


Abbildung 5.1: Links: STM 2D-Bilder von zwei einzelnen C₆₀ Molekülen (Größe: 5 x 5nm; Tunnelparameter: +2V bei 0,75nA), rechts: Linescans von den beiden C₆₀ Molekülen

Aus den Linescans in Abbildung 5.1 kann für die zwei einzelnen Moleküle eine Höhe von etwa 0,7nm ermittelt werden. Da die meisten C₆₀ Fullereene in größeren Ansammlungen aufgefunden wurden, konnten keine weiteren Höhenmessungen an einzelnen Molekülen durchgeführt werden. D. Chen et. al. geben in [60] für thermisch auf die Si(111) 7x7-Fläche aufgedampfte C₆₀ Moleküle eine Höhe von 0,5 bis 0,6nm an. Die angegebene Höhe der Moleküle wurde, wie in dieser Arbeit, mit der Si(111) 7x7-Stufenhöhe von 0,31nm kalibriert. Eine Abbildung der C₆₀ Fullereene auf der Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche konnte nicht realisiert werden. Neben den STM-Messungen sind auch XPS-Messungen an den auf die Si(111) 7x7- und die Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche injizierten C₆₀ Molekülen durchgeführt worden. Dabei ist eine Unterscheidung, ob die nach der Injektion gemessene Zunahme des C 1s Peaks durch die C₆₀ Fullereene oder von den Lösungsmittelmolekülen verursacht wird, nicht möglich.

5.2 Deposition von Ferrocen-basierten Molekülen auf der Si(111)-Oberfläche

Um die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche nach der Injektion von Ferrocen-basierten Molekülen zu untersuchen, sind für beide Moleküle XPS-Messungen durchgeführt worden. Für die in Toluol gelösten FDT Moleküle sind auf der Si(111) 7x7- und auf der Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche in den XPS-Spektren keine Fe 2p oder S 2p Peaks ersichtlich. Die gemessene Intensität des C 1s Peaks kann wie bei den C₆₀ Fullerenen auch von den Lösungsmittelmolekülen verursacht werden.

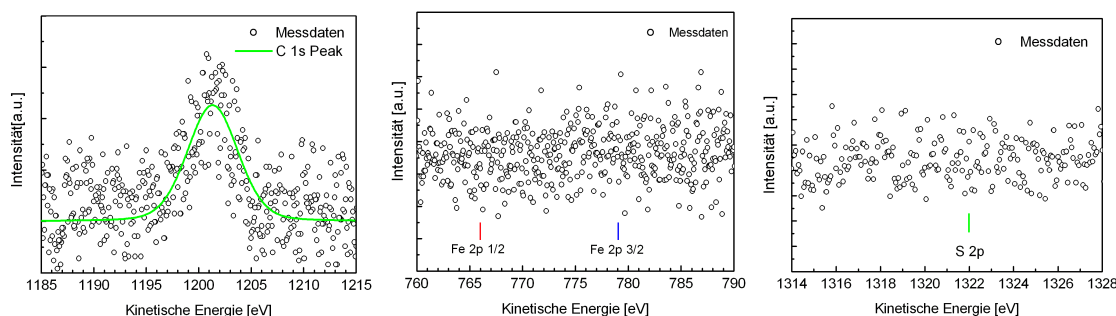


Abbildung 5.2: XPS-Spektren der Si(111) 7x7-Oberfläche nach der Injektion von FDT-Toluol-Lösung

Die in Abbildung 5.2 gezeigten XPS-Spektren sind mit Al K_{α} Strahlung bei einer Passenergie von 100V aufgenommen worden. Für die in Dioxan gelösten (*) Moleküle konnten auf der Si(111) 7x7-Oberfläche ebenfalls keine Fe 2p, S 2p oder N 1s Peaks gemessen werden. Zur Erklärung dieser Messergebnisse kann, wie bei der 54349-Kolloid-Lösung, eine zu geringe Konzentration der Ferrocen-basierten Moleküle auf der Probenoberfläche aufgeführt werden. Um zu zeigen, dass eine Identifizierung der Ferrocen-basierten Moleküle aus der stöchiometrischen Zusammensetzung der Oberfläche möglich ist, sind XPS-Messungen an nasschemisch präparierten Goldproben durchgeführt worden. Dazu wurden 12 x 12mm Borosilikatglasstücke, die mit 250nm Gold beschichtet sind, verwendet. Diese wurden für 6 Stunden in eine gesättigte FDT-Toluol-Lösung eingelegt.

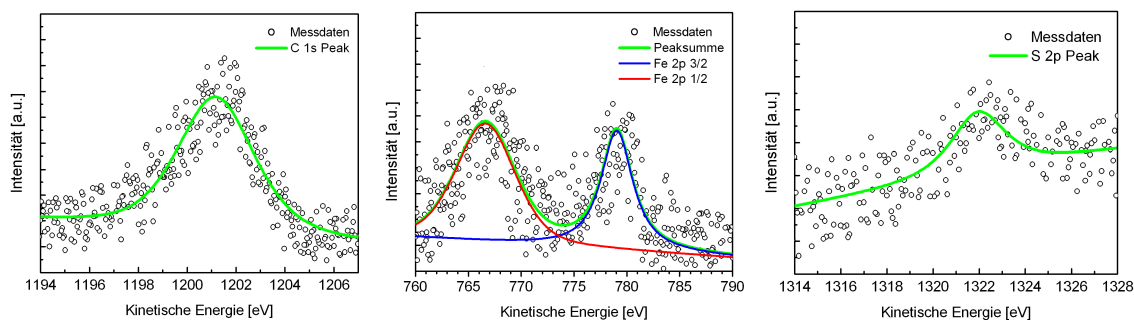


Abbildung 5.3: XPS-Spektren der in FDT-Toluol-Lösung eingelegten Goldproben

Die drei in Abbildung 5.3 gezeigten XPS-Spektren sind anschließend mit Al K_{α} Strahlung bei einer Passenergie von 80V aufgenommen worden. Aus den XPS-Spektren konnte für den C 1s Peak bei 1201eV eine integrale Intensität von 2628 bestimmt werden. Für den Fe 2p_{1/2} Peak bei 766eV und den Fe 2p_{3/2} Peak bei 779eV ergibt sich eine Gesamtintensität von 3134. Dabei ist eine Abweichung vom Intensitätsverhältnis 1:2 zwischen dem 2p_{1/2} und dem 2p_{3/2} Peak zu beobachten. Dieser Effekt ist nicht durch eine Überlagerung chemisch verschobener Fe 2p Peaks zu erklären und wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht weiter untersucht. Der bei 1322eV identifizierte S 2p Peak wurde mit einer Intensität von 421 gemessen. Mit der Gleichung 2.5 sind unter Verwendung der ASF-Tabelle aus [12] die relativen Konzentrationen von Kohlenstoff und Schwefel bezogen auf die Eisenintensität berechnet worden. Als Ergebnis kann eine stöchiometrische Zusammensetzung der Probenoberfläche für die chemischen Bestandteile des FDT-Moleküls von

$$Fe_1 C_{15,5} S_{1,5} \quad (5.1)$$

angegeben werden. Der etwas zu hohe Kohlenstoffanteil kann durch Lösungsmittelrückstände auf der Oberfläche erklärt werden.

Die Si(111) 7x7-Oberfläche ist nach der Injektion von FDT-Toluol-Lösung mit dem STM untersucht worden. In Abbildung 5.4 sind zwei STM-2D-Aufnahmen gezeigt. Die Ausschnittsaufnahme stellt den blau umrandeten Bereich in der Übersichtsaufnahme dar.

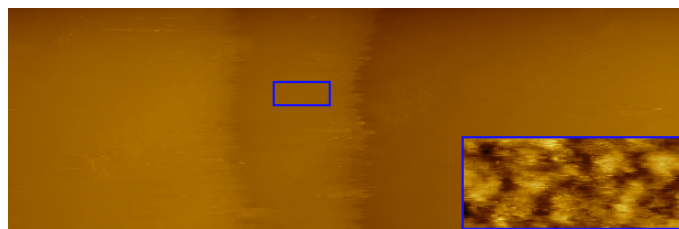


Abbildung 5.4: STM 2D-Bild einer mit FDT-Toluol-Lösung bedeckten Si(111) 7x7-Oberfläche mit 10 x 4nm Ausschnittsaufnahme (Größe: 120 x 40nm; Tunnelparameter: +2V bei 0,5nA)

Auf den aufgenommenen STM-Bildern ist die 7x7-Überstruktur nicht mehr zu erkennen. Eine Identifizierung der FDT Moleküle ist bedingt durch ihre geringe Höhe von wenigen Angström nicht möglich gewesen. Die (*) Moleküle konnten im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht mehr mit dem STM untersucht werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurde eine Injektionsmethode entwickelt mit der Nanoobjekte, wie Cluster oder Moleküle, auf verschiedenen Probenoberflächen deponiert worden sind. Um das Potential dieser Methode im Hinblick auf eine Deposition von funktionalisierten Ferrocen-basierten Molekülen zu untersuchen, wurden Goldcluster und C₆₀ Fullerene auf unter UHV-Bedingungen präparierte Oberflächen injiziert.

Eine Adsorption der Goldcluster auf der Si(111) 7x7-Oberfläche ist mit dem XPS nachgewiesen worden. Dabei wurde, für eine mit dem Microdispensersystem im Dauerbetrieb vollständig benetzte Probe, eine Bedeckung von 0,44 Clusterlagen berechnet. Aus AFM- und STM-Aufnahmen einer Tropfenfläche ist eine Adsorption von 0,4% des Goldvolumens aus der Kolloid-Lösung auf der Probenoberfläche abgeschätzt worden. Für eine Analyse der deponierten Nanoobjekte mit dem STM sind zwei Faktoren entscheidend: Eine gezielte Positionierung der STM-Spitze über einer mit dem Microdispensersystem erzeugten Tropfenfläche und eine geringe Kontamination der Probenoberfläche durch den Injektionsvorgang in der Argon-Atmosphäre und das verwendete Lösungsmittel. Um eine Positionierung der STM-Spitze innerhalb einer Tropfenfläche unter Verwendung eines OPMI1 Operationsmikroskops zu realisieren, ist die Größe und die Struktur von mit Goldkolloid-Lösung erzeugten Einzeltropfenflächen untersucht worden. Aus SEM-Aufnahmen an mehreren Einzeltropfenflächen wurden Durchmesser zwischen 80 und 120 μm bestimmt, wobei die Goldcluster innerhalb der Tropfenfläche nicht homogen verteilt sind. Die inhomogene Verteilung der Goldcluster entsteht durch einen zum Tropfenrand gerichteten Teilchenfluss. Dieser verhindert eine Verkleinerung des Tropfendurchmessers, so dass während des Verdampfungsvorgangs nur die Tropfenhöhe abnimmt. Die thermische Desorption des Lösungsmittels wurde nach der Injektion von Goldkolloid-Lösung mit dem QMS untersucht, um ein Erwärmen der Probenoberfläche als sinnvollen Präparationsschritt, zum Entfernen von Lösungsmittelrückständen, einzuführen. Eine durch die Argon-Atmosphäre bedingte Kontamination der Probe wurde mit dem LEED beobachtet und ist bei dieser Injektionsmethode anscheinend unvermeidbar. Eine Abbildung der Si(111) 7x7- und der Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion mit dem STM ist zwischen den adsorbierten Goldclustern nicht möglich. Jedoch sind die 3,03nm breiten Si(111)-Miniterrassen der Si(557)-Oberfläche auf den STM-Aufnahmen deutlich zu erkennen.

Einzelne auf der Si(111) 7x7-Oberfläche adsorbierte C₆₀ Fullerene konnten in STM-Aufnahmen identifiziert werden. Die dabei gemessene Höhe von 0,7nm stimmt mit der in [60] angegebenen Höhe für thermisch aufgedampfte C₆₀ Moleküle überein. Die aufgenommenen XPS-Spektren belegen eine Adsorption der C₆₀ Moleküle nicht eindeutig, weil die C₆₀ Fullerene, aber auch die Lösungsmittelmoleküle, die gemessene Intensität des C 1s Peaks erzeugen können.

Für die injizierten Ferrocen-basierten Moleküle liegt die Konzentration der chemischen Bestandteile auf der Probenoberfläche unterhalb der Nachweisgrenze der verwendeten

XPS-Apperatur. Dies ist durch den Vergleich mit XPS-Messungen an nasschemisch präparierten Goldproben gezeigt worden. Die injizierten Ferrocen-1,1'-dithiol Moleküle konnten aufgrund ihrer geringen Höhe mit dem STM nicht in den Lösungsmittelrückständen identifiziert werden.

Für die auf der Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberfläche adsorbierten Goldcluster ist eine Häufigkeitsverteilung der mit dem STM gemessenen Clusterhöhen bestimmt worden. Der Mittelwert der Clusterhöhen liegt für die G1402 Kolloid-Lösung bei $4,37 \pm 0,71$ nm. Außerdem wurden erste STS-Messungen an einzelnen Goldclustern durchgeführt. Die an den Clustern aufgenommenen I-V-Kurven wurden mit auf der sauberen Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion und an epitaktisch auf der Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Fläche erzeugten Silberinseln gemessenen I-V-Kurven verglichen. Dabei konnte eine Dotierung des Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Oberflächenzustandes durch die aufgedampften Silberinseln oder die aus der Lösung adsorbierten Goldcluster beobachtet werden. Der von J. Schmeidel an Silberinseln untersuchte Coulomb-Blockade-Effekt, sollte an Clustern mit hinreichend kleiner Kapazität ebenfalls nachgewiesen werden können. Dazu sind weitere STS-Messungen an einzelnen Goldclustern notwendig. Die herstellungsbedingte Varianz der Clustergröße in einer Kolloid-Lösung bietet die Möglichkeit Coulomb-Blockade-Effekte an Clustern verschiedener Größe zu vergleichen.

Das Potential der vorgestellten Injektionsmethode für eine Deposition von Nanoobjekten ist vergleichbar mit dem eines Puls-Ventils. Mit beiden Methoden ist eine Deposition von Clustern und Molekülen möglich, wobei eine Kontamination der Probenoberfläche durch Lösungsmittelmoleküle schwer zu vermeiden ist. Mit einer Electrospray Deposition Source können Cluster und Moleküle ohne eine Verunreinigung der Probe deponiert werden. Dafür werden die Nanoobjekte bei dieser Methode ionisiert, damit sie in Richtung der Probe beschleunigt und vor der Landung auf der Oberfläche wieder abgebremst werden können. Ob die in diese Arbeit verwendeten funktionalisierten Ferrocen-basierten Moleküle eine Ionisierung und das Auftreffen auf der Probenoberfläche unbeschadet überstehen, wurde noch nicht getestet.

Eine Möglichkeit diese Injektionsmethode weiter zu optimieren, liegt in der Verwendung anderer Lösungsmittel oder inerteerer Probenoberflächen. Dabei kann das Lösungsmittel nicht unabhängig von den verwendeten Nanoobjekten gewählt werden. Das Acetonitril, welches die Ferrocen-basierten Moleküle ebenfalls löst, könnte eine Alternative zu dem hauptsächlich verwendeten Toluol darstellen. Das Auffinden der Ferrocen-basierten Molekülen mit dem STM könnte durch eine Kombination der Moleküle mit der Goldkolloid-Lösung erleichtert werden. Ein an einem einzelnen Goldcluster mit bekannter Struktur adsorbiertes Molekül sollte eindeutig identifizierbar sein.

Das Ergebnis dieser Diplomarbeit ist eine Injektionsmethode, die eine Möglichkeit bietet, interessante Untersuchungen an thermisch sensitiven Nanoobjekten wie Molekülen, metallischen Clustern oder CNTs auf verschiedenen Oberflächen durchzuführen.

Literaturverzeichnis

- [1] MikT_EX: <http://www.miktex.org/>.
- [2] KOMA-Script: <http://www.dante.de/>.
- [3] T_EXnicCenter: <http://www.texniccenter.org/>.
- [4] G. E. MOORE: *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics, 38, 1965.
- [5] A. AVIRAM, M. A. RATNER: *Molecular rectifiers*. Chemical Physics Letters, 29:277–283, 1974. DOI: 10.1016/0009-2614(74)85031-1.
- [6] D. M. EIGLER, C. P. LUTZ, W. E. RUDGE: *An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope*. Nature, 352:600–603, 1991. DOI: 10.1038/352600a0.
- [7] F. MORESCO, G. MEYER, K.-H. RIEDER, H. TANG, A. GOURDON, C. JOACHIM: *Conformational Changes of Single Molecules Induced by Scanning Tunneling Microscopy Manipulation: A Route to Molecular Switching*. Physical Review Letters, 86:672 – 675, 2001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.672.
- [8] Y. TERADA, B. CHOI, S. HEIKE, M. FUJIMORI, T. HASHIZUME: *Pulse Injection of Conducting Polymers onto H-terminated Si(100) Surfaces*. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2:28–31, 2004. DOI: 10.1380/ejsnt.2004.28.
- [9] S. RAUSCHENBACH, F. L. STADLER, E. LUNEDI, N. MALINOWSKI, S. KOLTSOV, G. COSTANTINI, K. KERN: *Electrospray Ion Beam Deposition of Clusters and Biomolecules*. small, 2:540–547, 2006. DOI: 10.1002/smll.200500479.
- [10] H. HERTZ: *Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Annalen der Physik, 267:983–1000, 1887. DOI: 10.1002/andp.18872670827.
- [11] A. EINSTEIN: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik, 17:132–148, 1905. DOI: 10.1002/andp.19053220607.
- [12] C. D. WAGNER, W. M. RIGGS, L. E. DAVIS, J. F. MOULDER: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1. Auflage, 1979.
- [13] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database: <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [14] B. FEUERBACHER, R. F. WILLIS: *Photoemission and electron states at clean surfaces*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 9:169, 1976. DOI: 10.1088/0022-3719/9/2/007.

- [15] F. SCHWABL: *Quantenmechanik*. Springer-Verlag, 4. Auflage, 1993.
- [16] K. M. SCHRÖDER: *Dissertation: Defektstrukturen in ultra-dünnen Magnesiumoxidfilmen auf Silber (100)*. Shaker Verlag, 1998.
- [17] G. ERTL, J. KPPERS: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. Verlag Chemie, 2. Auflage, 1985. ISBN 3-527-26056-0.
- [18] D. BRIGGS, M. P. SEAH: *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley and Sons, 1. Auflage, 1983. ISBN 0-471-26279-X.
- [19] M. HENZLER, W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner Studienbücher, 2. Auflage, 1994. ISBN 3-519-13047-5.
- [20] W. PAUL, H. STEINWEDEL: *Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld*. Zeitschrift für Naturforschung A, 8:448–450, 1953.
- [21] BALZERS: *Betriebsanweisung QME 112 / QMS 112A*. 1986.
- [22] NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [23] PFEIFFER VACUUM GMBH: *Massenspektrometer*. 2002.
- [24] K. BLAUM: *Massenspektrometrie und Teilchenfallen*. Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2008.
- [25] M. KNOLL, E. RUSKA: *Das Elektronenmikroskop*. Zeitschrift für Physik, 78:318–339, 1932. DOI: 10.1007/BF01342199.
- [26] L. REIMER, G. PFEFFERKORN: *Raster-Elektronenmikroskopie*. Springer-Verlag, 2. Auflage, 1977. ISBN 3-540-08154-2.
- [27] J. SCHMEIDEL: *Diplomarbeit: Elektromigrationsinduzierte Ag Nanoknotakte für Molekulare Elektronik*. 2006.
- [28] C. KITTEL: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 14. Auflage, 2005. ISBN 3-486-57723-5.
- [29] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER, E. WEIBEL: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, 49:57–61, 1982. DOI: 10.1103/PhysRevLett.49.57.
- [30] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER, E. WEIBEL: *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Applied Physics Letters, 40:178–180, 1982. DOI: 10.1063/1.92999.
- [31] RHK TECHNOLOGY: *UHV 300 User's Guide*. 2005. Version 2.0.
- [32] J. BARDEEN: *Tunnelling from a many-particle point of view*. Physical Review Letters, 6:57–59, 1961. DOI: 10.1103/PhysRevLett.6.57.

- [33] J. TERSOFF, D. R. HAMANN: *Theory of the scanning tunneling microscope*. Physical Review B, 31:805–813, 1985. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.805.
- [34] H. J. GÜNTHERODT, R. WIESENDANGER: *Scanning Tunneling Microscopy 1*. Springer-Verlag, 1. Auflage, 1992. ISBN 3-540-54308-2.
- [35] J. A. STROSCIO, R. M. FEENSTRA, A. P. FEIN: *Electronic Structure of the Si(111) 2×1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, 57:2579–2582, 1986. DOI: 10.1103/PhysRevLett.57.2579.
- [36] T. BLOCK: *Dissertation: UHV-Lithographiemethoden zur Herstellung und Charakterisierung von metallischen Nanosystemen*. 2007.
- [37] A. LUCIER: *Masterarbeit: Preparation and Characterization of Tungsten Tips Suitable for Molecular Electronics Studies*. 2004.
- [38] V. G. LIFSHITS, A. A. SARANIN, A. V. ZOTOV: *Surface phases on Silicon*. John Wiley and Sons, 1. Auflage, 1994. ISBN 0-471-94846-2.
- [39] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER, E. WEIBEL: *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*. Physical Review Letters, 50:120–123, 1983. DOI: 10.1103/PhysRevLett.50.120.
- [40] K. TAKAYANAGI, Y. TANISHIRO, S. TAKAHASHI, M. TAKAHASHI: *Structure analysis of Si(111)- 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction*. Surface Science, 164:367–392, 1985. DOI: 10.1016/0039-6028(85)90753-8.
- [41] A. KIRAKOSIAN, R. BENNEWITZ, J. N. CRAIN, TH. FAUSTER, J. L. LIN, D. Y. PETROVYKH, AND F. J. HIMPSEL: *Atomically accurate Si grating with 5.73 nm period*. Applied Physics Letters, 79:1608–1610, 2001. DOI: 10.1063/1.1401788.
- [42] K. J. WAN, X. F. LIN, J. NOGAMI: *Surface reconstructions in the Ag / Si(111) system*. Physical Review B, 47:13700–13712, 1993. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.13700.
- [43] M. KATAYAMA, R. S. WILLIAMS, M. KATO, E. NOMURA, M. AONO: *Structure analysis of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R3 θ -Ag surface*. Physical Review Letters, 66:2762–2765, 1991. DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.2762.
- [44] MICRODROP TECHNOLOGIES: *Bedienungsanleitung für Standard Mikrodosiersystem*. 2004. Version 5.0.
- [45] P. HÖRENZ: *The Operating Microscope 1. optical principles, illumination systems and support systems*. Journal of Microsurgery, 1:364–369, 1980. DOI: 10.1002/micr.1902010506.
- [46] K. W. SELF, C. YAN, W. H. WEINBERG: *A scanning tunneling microscopy study of water on Si(111) 7×7 : Adsorption and oxide desorption*. Surface Science, 380:408–416, 1997. DOI: 10.1016/S0039-6028(97)00035-6.

- [47] H. TOMIMOTO, T. TAKEHARA, K. FUKAWA, R. SUMII, T. SEKITANI, K. TANAKA: *Study of benzene and toluene on Si(111) 7x7 surface by scanning tunneling microscopy*. Surface Science, 526:341350, 2003. DOI: 10.1016/j.susc.2004.06.090.
- [48] C. D. MACPHERSON, K. T. LEUNG: *Toluene interactions with the 7x7 and sputtered Si(111) surfaces: evidence of methyl-induced and oxygen-enhanced dissociation pathways*. Surface Science, 326:141–149, 1995. DOI: 10.1016/0039-6028(94)00761-6.
- [49] SIGMA-ALDRICH: *Sicherheitsdatenblätter Goldkolloid G1402 und 54349*. 2008.
- [50] J. W. SLOT, H. J. GEUZE: *A new method of preparing gold probes for multiple-labeling cytochemistry*. European Journal of Cell Biology, 38:87–93, 1985.
- [51] J. E. BEESLEY: *Colloidal Gold: A new revolution in marking cytochemistry*. Proceedings of the Royal Microscopical Society, 20:187–196, 1985.
- [52] B. RIEGER, L. R. VAN DEN DOEL, L. J. VAN VLIET: *Ring formation in nanoliter cups: Quantitative measurements of flow in micromachined wells*. Physical Review E, 68:036312.1–036312.9, 2003. DOI: 10.1103/PhysRevE.68.036312.
- [53] R. D. DEEGAN, O. BAKAJIN, T. F. DUPONT, G. HUBER, S. R. NAGEL, T. A. WITTEN: *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*. Nature, 389:827–829, 1997. DOI: 10.1038/39827.
- [54] D. R. PENN: *Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function*. Physical Review B, 35:482–486, 1987. DOI: 10.1103/PhysRevB.35.482.
- [55] J. N. CRAIN, M. C. GALLAGHER, J. L. MCCHESENEY, M. BISSEN, F. J. HIMPSEL: *Doping of a surface band on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag*. Physical Review B, 72:045312.1–045312.4, 2005. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.045312.
- [56] P. J. M. VAN BENTUM, R. T. M. SMOKERS, H. VAN KEMPEN: *Incremental Charging of Single Small Particles*. Physical Review Letters, 60:2543–2546, 1988. DOI: 10.1103/PhysRevLett.60.2543.
- [57] T. SUMIYA, T. MIURA, H. FUJINUMA, S. TANAKA: *Schottky barrier inhomogeneity at Au/Si(111) interfaces investigated using UHV ballistic electron microscopy*. Applied Surface Science, 117/118:329–333, 1997. DOI: 10.1016/S0169-4332(97)80103-1.
- [58] J. MEYER, T. BREDOW, C. TEGENKAMP, H. PFNÜR: *Thiol and thiolate bond formation of ferrocene-1,1'-dithiol to a Ag(111) surface*. Journal of Chemical Physics, 125:194705.1–194705.8, 2006. DOI: 10.1063/1.2387169.
- [59] J. MA, M. VOLLMANN, H. MENZEL, S. POHLE, H. BUTENSCHÖN: *New Molecular Wires with Two Ferrocene Hinges*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 18:41–50, 2007. DOI: 10.1007/s10904-007-9189-1.

-
- [60] D. CHEN, J. CHEN, D. SARID: *Single-monolayer ordered phases of C_{60} molecules on $Si(111) 7\times 7$ surfaces*. Physical Review B, 50:10905–10909, 1994. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.10905.

Abbildungsverzeichnis

1.1	3D-Struktur von 1,4-Bis10-[(4-tert-butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocenylethynyl-4,40-azobenzene	1
2.1	Foto der ESCA/STM-UHV-Anlage	3
2.2	Energieschema für den Photoemissionsprozess	4
2.3	Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper	5
2.4	Schema eines $KL_1L_{2,3}$ Auger-Prozesses	6
2.5	Aufbau einer Röntgenröhre	8
2.6	Schema eines Elektronenenergieanalysators	9
2.7	Aufbau eines QMS-Systems	10
2.8	Ionisation durch Elektronenstoß als Funktion der Elektronenenergie	10
2.9	Darstellung der Äquipotentiallinien in einer Paul-Falle	11
2.10	Aufbau eines LEED-Systems und Ewald-Konstruktion	12
2.11	Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops und Bild des Jeol JSM 5900	13
2.12	Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche und Energieverteilung der SE und RE	14
2.13	Aufbau einer Glühkathodenelektronenquelle	15
2.14	Schnitt durch eine magnetische Elektronenlinse	16
2.15	Aufbau eines Rasterkraftmikroskops	17
2.16	Verlauf des Lennard-Jones Potentials	18
2.17	Schema zum Constant-Height-Mode eines AFMs	18
2.18	Schema zum Constant-Force-Mode eines AFMs	19
2.19	Schema zum Non-Contact-Mode eines AFMs	19
2.20	Aufbau eines STMs und Bild des STM-Scankopfes	20
2.21	Aufbau der STM-UHV-Kammer	21
2.22	Tunneleffekt an der eindimensionalen Potentialbarriere	22
2.23	Schema der Spitzengeometrie eines STMs	23
2.24	Energiediagramme für Filled-State und Empty-State Abbildungsmodus	23
2.25	Darstellung des Energiediagramms und einer I-V-Kurve mit Ableitung dI/dV bei der Tunnelspektroskopie	24
2.26	Schema des Ätzprozesses und Bild des Spitzenätzstandes	25
2.27	Bild einer STM-Spitze und eines Spitzentransferhalters	25
3.1	Bild des XPS-Probenhalters und des STM-Probenhalters	27
3.2	STM 2D-Bild der Si(111) 7x7-Struktur und Schema des DAS-Modells	28
3.3	STM 3D-Bild der Si(111) 7x7-Struktur mit Linescans über eine Einzelstufe und entlang einer Terasse	29
3.4	STM 2D-Bild der Si(557)-Oberfläche und Si(557)-Strukturmodell	29
3.5	LEED-Bild der Si(557)-Oberfläche	30

3.6	Phasendiagramm für das Ag/Si(111) System	30
3.7	STM 2D-Bild der Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion und Schema des HTC-Modells	31
3.8	STM 3D-Bild der Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase in Koexistenz mit der Si(111) 7x7-Phase	31
3.9	Linescans über eine Domänengrenze zwischen Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase und Si(111) 7x7-Phase und über eine mit Silber bedeckte Si(111)-Stufenkante	32
3.10	Aufbau des Silberverdampfers	32
3.11	Aufbau des Dosierkopfes	33
3.12	Foto des Microdispensersystems und Fotoserie eines Einzeltropfens im Flug	34
3.13	Schematische Darstellung des Dosiervorgangs	34
3.14	STM 2D-Bilder der Si(111) 7x7-Oberfläche mit 0,05ML und 2,0ML Toluol	36
4.1	SEM-Bild eines Einzeltropfens auf der Probenoberfläche	38
4.2	SEM-Aufnahme eines Ausschnittes aus einer Einzeltropfenfläche	38
4.3	Abschätzung einer Tropfenfläche mit zwei AFM 2D-Aufnahmen	39
4.4	Linescans von kleinen Clusterhaufen	40
4.5	STM 2D-Aufnahmen außerhalb und innerhalb einer Tropfenfläche	40
4.6	Linescans von einzelnen Goldclustern	41
4.7	Schema des Teilchentransportes bei der Verdampfung eines Tropfens	42
4.8	XPS-Spektren der Si(111) 7x7-Oberfläche vor und nach dem Beschuss mit G1402 Kolloid-Lösung	43
4.9	Schema der zwei angenommenen Verteilungen des Adsorbates auf der Probenoberfläche	44
4.10	QMS-Spektren aufgenommen bei der thermischen Desorption von 54349 Kolloid-Lösung	45
4.11	QMS-Spektren aufgenommen bei der thermischen Desorption von G1402 Kolloid-Lösung	46
4.12	STM 2D-Bild und Linescans einzelner Goldcluster	47
4.13	Relative Häufigkeit der Höhe von einzelnen Goldclustern	48
4.14	I-V-Kurve eines einzelnen Goldclusters im Vergleich mit einer I-V-Kurve der sauberen Si(111) Ag $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Fläche	48
4.15	STM 2D-Bilder eines einzelnen Goldclusters und einer Silberinsel mit I-V-Kurven	49
4.16	Schematische Darstellung der Doppeltunnelstruktur	49
4.17	Ableitung der in Abbildung 4.15 gezeigten I-V-Kurve einer Silberinsel	50
4.18	STM 2D-Bild eines einzelnen Goldclusters und Linescan über mehrere Si(557)-Terrassen	51
4.19	I-V-Kurve eines einzelnen Goldclusters im Vergleich mit einer I-V-Kurve der sauberen Si(557)	51
4.20	Energiediagramm für eine STS-Messung an einem Goldcluster	52
5.1	STM 2D-Bilder und Linescans von einzelnen C ₆₀ Molekülen	54
5.2	XPS-Spektren der Si(111) 7x7-Oberfläche nach der Injektion von FDT- Toluol-Lösung	55
5.3	XPS-Spektren der in FDT-Toluol-Lösung eingelegten Goldproben	55

5.4	STM 2D-Bild der Si(111) 7x7-Oberfläche nach Injektion von FDT-Toluol-Lösung	56
-----	---	----

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Herbert Pfnür und Herrn Priv. Doz. Dr. Christoph Tegenkamp bedanken, dass Sie mir ermöglicht haben diese Arbeit am Institut für Festkörperphysik anzufertigen. Insbesondere Herrn Priv.-Doz. Dr. Christoph Tegenkamp danke ich für die zahlreichen Anregungen und die Diskussion meiner Messergebnisse.

Dipl.-Phys. Jędrzej Schmeidel möchte ich für die Einarbeitung in die zahlreichen verwendeten Untersuchungsmethoden und die umfangreiche Betreuung während dieser Arbeit danken. Ohne das sehr gute Arbeitsklima im Labor wäre eine Diplomarbeit in diesem Umfang nicht möglich gewesen.

Dr. Tammo Block danke ich für eine tolle Zusammenarbeit bei der Betreuung des Elektronik Praktikums und für seinen guten Rat, der mir bei vielen Fragen weitergeholfen hat.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Pfnür für Ihre Unterstützung in einer sehr freundlichen Arbeitsatmosphäre bedanken. Vielen Dank auch an die Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt für die Herstellung zahlreicher Komponenten in meinem Versuchsaufbau.

Ein herzliches Dankeschön gilt meiner Mutter, die mich während des gesamten Studiums unterstützt hat.

Meiner Freundin Anika Cordes danke ich besonders für die aufbauenden Worte und das Verständnis für mein zeitaufwändiges Studium.