

**Untersuchung von
Gold-Aluminiumoxid-Proben und
Phthalocyaninen auf Ag(100)**

Bachelorarbeit

angefertigt in der Abteilung ATMOS
des Instituts für Festkörperphysik
der Leibniz Universität Hannover

unter Anleitung von
Prof. Dr. K. Morgenstern

von
Steffen Kaufer
geboren am 25.07.1986 in Lehrte

Hannover, September 2010

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
1. Einleitung	5
2. Theoretische Grundlagen	9
2.1. Rastertunnelmikroskop	9
2.2. Rasterkraftmikroskop	10
2.3. Adsorption von Molekülen auf metallischen Oberflächen	11
2.4. Porphyrin	12
2.5. Phthalocyanin	14
3. Nanoporöses Aluminiumoxid	15
3.1. Herstellungsprozess der nanoporösen Aluminiumoxid-Proben	16
3.2. Probengeometrie	17
3.3. Verwendetes AFM	19
3.4. Übersicht über die Aluminiumoxid-Proben	19
3.5. Vermessung einer Probe aus nanoporösem Aluminiumoxid	21
4. Aluminiumoxid mit aufgedampfter Goldschicht	23
4.1. Verwendete Aluminiumoxid-Träger	23
4.2. Aufdampfprozess	24
4.3. Einflussfaktoren auf das Bedampfungsverfahren	25
4.4. Verwendetes STM	28
4.5. Vermessung der unbehandelten Saphir-Probe	29
4.6. Vermessung der ausgeheizten der Saphir-Probe	30
4.7. Optimierter Herstellungsprozess	31
5. Auftropfverfahren für Moleküle	33
5.1. Lösungsmittel und verwendete Moleküle	33
5.1.1. Toluol	33
5.1.2. Zn-mesotetraphenyl-Porphin	33
5.1.3. Mg-Phthalocyanin	34
5.2. Herstellung der Auftropflösung	34
5.3. Zusammenfassung	35

6. Phthalocyanine auf Silber (100)	37
6.1. Auswertungsverfahren	40
6.2. Bindungswinkel am Stufentyp I	42
6.2.1. Co-Phthalocyanin bei 180 K	42
6.2.2. Cu-Phthalocyanin bei 180 K und Raumtemperatur	43
6.3. Bindungswinkel am Stufentyp II	44
6.3.1. Co-Phthalocyanin bei 180 K, Raumtemperatur und 350 K . .	44
6.3.2. Cu-Phthalocyanin bei 92 K, Raumtemperatur	46
6.4. Zusammenfassung der Ergebnisse	46
7. Zusammenfassung und Ausblick	51
Abbildungsverzeichnis	53
Literaturverzeichnis	55
A. Danksagung	57
B. Selbstständigkeitserklärung	59

1. Einleitung

Die Entwicklung von Halbleitertransistoren hat in den letzten Jahrzehnten rasante Fortschritte gemacht. Der Miniaturisierung der Transistoren ist es bisher gelungen der Hypothese von Gordon Moore gerecht zu werden, wonach sich die Anzahl der Transistoren auf einem Chip alle zwei Jahre verdoppelt [1]. Folgt die Miniaturisierung weiterhin dieser als Moor'sches Gesetz bekannt gewordenen Prognose, so wird sie schon bald an fundamentale Grenzen stoßen [2]. Alternative Konzepte zur Datenverarbeitung gewinnen daher immer mehr an Interesse.

Ein vielversprechender Ansatz ist die molekulare Elektronik, in der organische Moleküle die Basis-Funktionen digitaler Elektronik - Gleichrichtung, Verstärkung und Speicherung - übernehmen sollen. Dieses Idee wurde erstmal in den 70er Jahren von Arich Aviram und Mark A. Ratner vorgestellt [3]. Sie entwickelten das Prinzip eines molekularen Schalters bestehend aus einem Molekül zwischen zwei Metall-Elektroden.

Für die Konstruktion eines Schaltkreises aus einzelnen Molekülen ist ein grundlegendes Verständnis der Wechselwirkung von Molekülen untereinander und mit den Oberflächen, auf welchen der Schaltkreis realisiert werden soll, erforderlich. So zeigt sich, dass die elektrische Leitfähigkeit von adsorbierten Molekülen stark von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängt und von benachbarten Molekülen stark beeinflusst wird[4]. Während über das Adsorptionsverhalten von Molekülen auf metallischen Oberflächen und die damit verbundenen Veränderungen in der elektronischen Struktur der Moleküle viele Veröffentlichungen vorliegen, ist die Adsorption von Molekülen auf Isolatoren noch weitestgehend unerforscht. Die elektronischen Eigenschaften von Molekülen auf Isolatoren sind aber von großer Bedeutung, möchte man mit ihnen einen elektronischen Schaltkreis auf einer Oberfläche realisieren.

Das immer größer werdende Interesse an diesen molekularen Kontakten zwischen Molekülen und Oberflächen hatte einen großen Anteil an der Gründung der NTH School for Contacts in Nanosystems, welche einen Hochschulverband aus der TU Braunschweig, TU Clausthal und der Leibniz Universität Hannover darstellt. Als Teil dieses Hochschulverbandes soll unter anderem die Wechselwirkung von metallischen Oberflächen und Isolatoren mit adsorbierten Molekülen näher untersucht werden. Dazu sollen Porphyrin-Moleküle auf einer, von goldgefüllten Poren durchsetzten, Aluminiumoxid-Probe [5] aufgebracht werden. Auf dieser Probe existiert ein definierter Grenzbereich zwischen Metall und Isolator und somit bietet sie die Möglichkeit, Moleküle in genau diesem Grenzbereich genauer zu untersuchen. An

der Leibniz Universität Hannover sollen, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Karina Morgenstern, Messungen mit einem Rastertunnelmikroskop (STM) vorgenommen werden um das Adsorptionsverhalten und vor allem die elektronische Struktur der Moleküle im Grenzbereich zwischen Isolator und Metall genauer zu vermessen.

Die Zielsetzung der Bachelorarbeit bestand darin, die nanoporösen Aluminiumoxid-Proben, die an der TU Braunschweig produziert werden, mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) zu vermessen, um die Einsetzbarkeit unter dem STM zu überprüfen. Als Vorarbeit für die Vermessung der Proben im STM sollte ein Auftropfverfahren entwickelt werden, mit welchem Moleküle per Lösungsmittel auf die Oberfläche aufgebracht werden können. Die Anwendbarkeit des Verfahrens und das Adsorptionsverhalten der Moleküle sollte ebenfalls mit dem AFM überprüft werden. Technische Probleme während der Durchführung der Arbeit führten dazu, dass diese Themenstellung der Bachelorarbeit mehrfach modifiziert werden musste.

In Kap.2, den theoretischen Grundlagen, werden zunächst die Funktionsprinzipien von STM und AFM erklärt werden. Anschliessend wird auf die Wechselwirkung von Molekülen mit metallischen Oberflächen während eines Adsorptionsprozesses eingegangen. Zum Ende des Kapitels werden wichtige Eigenschaften der Porphyrin- und Phthalocyanin-Moleküle, die auf den nanoporösen Aluminiumoxid-Proben vermessen werden sollen, erläutert.

Kap.3 beschäftigt sich mit den bereits angesprochenen nanoporösen Aluminiumoxid-Proben. Das Herstellungsverfahren wird kurz dargestellt und die Anforderungen, die für eine Vermessung der Proben unter einem STM gestellt werden müssen, definiert. Mit dem AFM wird eine Probe hinsichtlich des Porenabstandes und der Wandstärke zwischen den Poren vermessen.

Auf Grund eines technischen Defekts des AFMs, welcher das Arbeiten mit dem AFM während dem weiteren Verlauf Bachelor-Arbeit unmöglich machte, musste für die Überprüfung des Auftropfverfahrens eine alternative Probe entwickelt werden, welche mit einem STM vermessen werden kann.

In Kap.4 wird das Herstellungsverfahren dieser goldbedampften Aluminiumoxid-Proben vorgestellt. Hierbei wird eine Übersicht über die durchgeführten Präparationsversuche gegeben und ein optimierter Herstellungsprozess erarbeitet. Eine Saphir-Probe wird mit dem STM vermessen und mit Hilfe eines Ausheiz-Verfahrens auf der Nanometer-Skala geglättet.

Kap.5 beschäftigt sich mit der Entwicklung des Auftropfverfahrens. Die verwendeten Lösungsmittel und Moleküle werden vorgestellt und ein optimales Mischverhältnis bestimmt, mit dem eine Bedeckung von unter einer Monolage erreicht werden kann.

Erneute technische Probleme mit dem STM verhinderten die Überprüfung des Auftropfverfahrens auf den dafür hergestellten alternativen Proben. Da die Erkennung der Defekte von AFM und STM sowie deren Reparatur zuviel Zeit beanspruchten, konnten im Rahmen der Bachelorarbeit nicht genug Messdaten für eine eigene sta-

tistische Auswertung erarbeitet werden. Daher wurden Messdaten von Dr. Grażyna Antczak ausgewertet, die das Adsorptionsverhalten von Kupfer- und Cobalt-Phthalocyaninen auf einer Silber(100)-Oberfläche untersucht.

In Kap.6 wird das verwendete Auswertungsverfahren beschrieben und die ersten statistischen Ergebnisse erläutert. Im letzten Teil des Kapitels wird auf Grundlage der erarbeiteten Ergebnisse, ein Modell für das Bindungsverhalten der Moleküle an den Stufenkanten vorgeschlagen.

Die Bachelorarbeit schließt mit einer Zusammenfassung (Kap.7) und einem kurzen Ausblick.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Rastertunnelmikroskop

Das von Binnig und Rohrer 1981/1982 entwickelte Rastertunnelmikroskop (STM) [6, 7] basiert auf dem quantenmechanischen Tunnel-Effekt[8]. Es wird ausgenutzt, dass ein Elektron, welches in einer klassischen Betrachtung durch eine Potentialbarriere an einem bestimmten Ort eingespermt ist, quantenmechanisch die Möglichkeit besitzt, durch diese Barriere hindurchzutunneln. Bringt man eine leitende Spitze in die unmittelbare Nähe (Abstand von wenigen Å) einer leitenden Oberfläche können Elektronen die Potentialbarriere, die zwischen Spitze und Oberfläche für die Elektronen vorhanden ist, durchdringen und von der Spitze zur Oberfläche gelangen. Es fließt ein sogenannter Tunnelstrom.

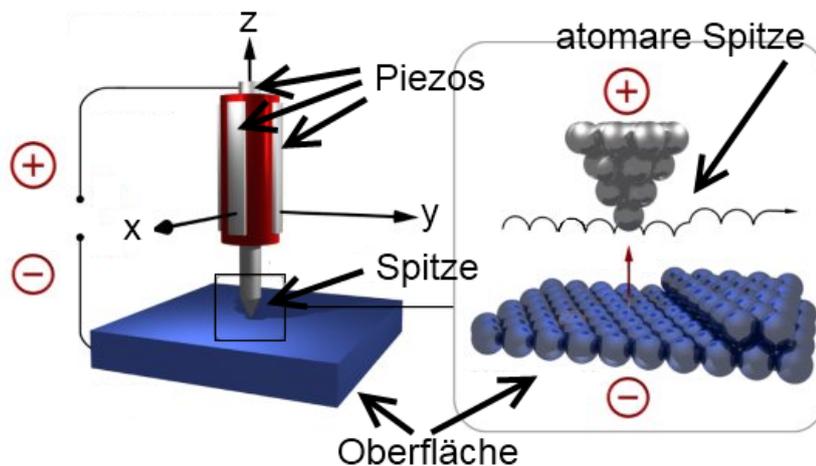


Abbildung 2.1.: Funktionsprinzip des STM, links: Aufbau der Raster-Einheit mit Piezo Kristallen, der Mess-Spitze und einer angelegte Spannung zwischen Spitze und Oberfläche, rechts: Vergrößerung der Spitze auf eine atomare Skala, zu erkennen sind der Tunnelstrom (roter Pfeil) welcher von der Oberfläche zur Spitze fließt und die Höhe der Spitze während des Raster-Verlaufs der Oberfläche (schwarze gewellte Linie), entnommen aus [9]

Die Wahrscheinlichkeit für den Tunnelprozess eines einzelnen Elektrons zwischen

Spitze und Oberfläche nimmt exponentiell mit der Breite der Potentialbarriere, ab. Ändert sich der Abstand von Spitze und Oberfläche, ändert sich also auch der Tunnelstrom zwischen den Beiden. Legt man zusätzlich eine Spannung zwischen Spitze und Oberfläche an, kann man die Potentialbarriere und damit die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozess weiter beeinflussen. Diese Änderungen können sehr genau gemessen werden und erlauben es ein Abbild der Oberfläche zu erstellen. Dazu kann ein STM im sogenannten Konstanter-Strom-Modus betrieben werden. Dabei wird der Abstand von Spitze zur Oberfläche mit einer Regelschleife so nachgeregelt, dass ein konstanter Tunnelstrom fließt. Aus dem Regelsignal des z-Piezo-Kristalls, welcher zur Höhenregelung der STM-Spitze benutzt wird, lässt sich so ein topographisches Abbild der Oberfläche berechnen. Alternativ kann das STM auch im Konstante-Höhe Modus betrieben werden, in diesem rastert die Spitze die Oberfläche in einer konstanten Höhe ab und das Oberflächenabbild ergibt sich über die gemessene Änderung im Tunnelstrom.

2.2. Rasterkraftmikroskop

Ein weiteres Rastersonden-mikroskopisches Verfahren zur Abbildung von Oberflächenstrukturen auf der Nanometer-Skala ist das AFM, welches 1986 von G.Binnig vorgestellt wurde [10]. Es basiert ebenfalls auf einer aus Piezo-Kristallen aufgebauten Raster-Einheit und einer Spitze, welche an einer biegsamen Blattfeder angebracht ist (sogenannter Cantilever). Nähert man diese Spitze an eine Oberfläche an, so wirken verschiedene Kräfte auf die Spitze. Im Nahbereich ($< 0,1\text{\AA}$) wirken repulsive Kräfte wie die Pauli-Abstoßung, während die Kräfte in größeren Abständen (mehrere Nanometer) meist einen attraktiven Charakter besitzen. Die hier wirkenden Kräfte sind van-der-Waals- und Coulomb-Kräfte. Der Zusammenhang zwischen Abstand und Kraft ergibt sich aus dem Wechselwirkungspotential von Oberfläche und Spitze [11]. Bringt man die Spitze in den repulsiven Bereich des Oberflächenpotentials, führen die einwirkenden Kräfte zu einer Verbiegung des Cantilevers. Die Auslenkung des Cantilevers kann gemessen werden. Dazu wird ein Laserstrahl auf die Rückseite des Cantilevers justiert und der reflektierte Strahl mit einem Photodetektor vermessen (s. Abb. 2.2). Verbiegt sich der Cantilever, verändert der Laserstrahl seine Position auf dem Photodetektor und aus dem resultierenden Signal kann die Höhe der Spitze so nachgeregelt werden, dass die einwirkenden Kräfte konstant gehalten werden (Kontakt-Modus). Aus dem Regelsignal lässt sich ein topographisches Bild der Oberfläche erstellen. Im Gegensatz zum STM, ist es möglich auch isolierende Oberflächen zu vermessen.

Speziell für Adsorbate auf Oberflächen bietet sich ein weiterer Betriebsmodus an, in dem die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Spitze stark verkleinert wird. Im sogenannten Nicht-Kontakt-Modus wird die Spitze in den attraktiven Bereich (Abstand

von einigen 10 Nanometern) des Oberflächenpotentials gebracht und der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz (einigen 10 kHz) zu einer Schwingung angeregt. Die einwirkenden Kräfte führen dann zu einer Amplituden- und Phasenveränderung in der Schwingung des Cantilevers. Mit dem Photodetektor kann man nun die Differenz von Amplitude und Phase des Cantilevers zum Anregungssignal bestimmen und mit dem Signal erneut eine Regelschleife aufbauen. Der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche kann dann so nachgeregelt werden, dass die Schwingung entweder eine konstante Amplitude oder eine konstante Phase erhält.

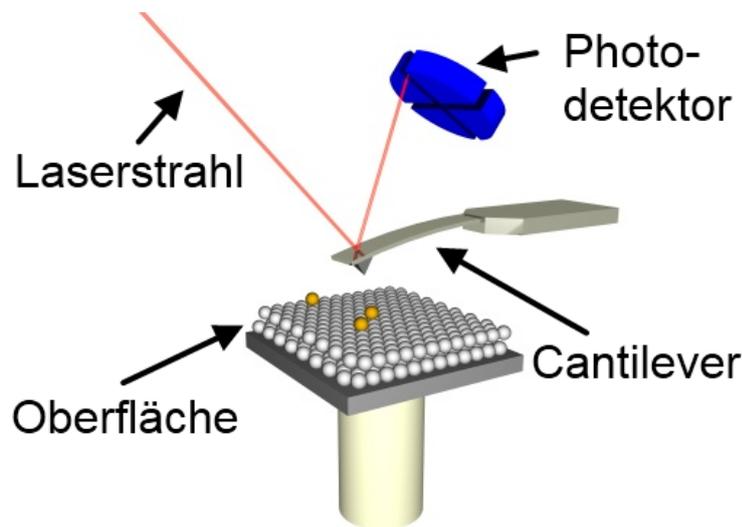


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau des AFMs mit Laser, Photodetektor, Cantilever und der vermessenen Oberfläche, entnommen aus [12]

2.3. Adsorption von Molekülen auf metallischen Oberflächen

Bei der Bindung von Molekülen auf einer metallischen Oberfläche kommt es zu einer Umstrukturierung der elektronischen Struktur von Molekül und Oberfläche. Die vollständige Behandlung der Adsorption würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen, sodass hier nur ein kurzer Einblick in die auftretenden Wechselwirkungen gegeben werden soll.

Bei der Annäherung eines Moleküls an eine metallische Oberfläche kommt es zunächst zu einer Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Orbitalen des Moleküls, wel-

che dem Metall zugewandt sind und den Elektronen an der metallischen Oberfläche. Die Orbitale des Moleküls werden räumlich neu angeordnet. Diese Neuordnung der Orbitale innerhalb des Moleküls führt zu einer Verschiebung der energetischen Niveaus.

Wird das Molekül noch näher an das Metall herangeführt, kommt es in einen Bereich, in welchem die Wellenfunktionen der Metall-Elektronen mit den Orbitalen des Moleküls überlappen. Dies führt zu einer weiteren Verschiebung der Orbitale auf Grund der Pauli-Abstoßung. Zusätzlich werden durch den Überlapp aber auch die energetischen Zustände innerhalb des Moleküls verbreitert. Abhängig von der Stärke der Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Molekül kann diese energetische Verschiebung und gleichzeitige Verbreiterung dazu führen, dass das LUMO (Niedrigstes unbesetztes Molekül-Orbital) oder das HOMO (höchstes besetztes Molekül-Orbital) des Moleküls in den Bereich der Fermi-Energie des Metalls gelangen. Kommt es dazu, dass ein Teil des verbreiterten Molekül-Orbitals das Fermi-Niveau des Metalls schneidet, führt dies zu einem Ladungstransfer zwischen Molekül und Metall. Die Richtung des Ladungstransfers hängt dann davon ab, ob es sich bei dem Orbital des Moleküls um das HOMO oder das LUMO handelt. Im ersten Fall würde es zu einem Ladungstransfer vom Molekül zum Metall kommen, im zweiten Fall vom Metall zum Molekül. Dieser Ladungsaustausch verursacht, durch die neue Elektronenverteilung in den Orbitalen des Moleküls, erneut eine Änderung in der Lage der energetischen Niveaus. Er führt außerdem durch die Polarisierung von Metall und Molekül zu einer verstärkten Bindung.

2.4. Porphyrin

Porphyrin ist ein chemisch-organischer Farbstoff, welcher aus vier Pyrrol-Ringen besteht, die über vier Methinbrücken (-CH=) zyklisch miteinander verknüpft sind. Die Atome des Makrozyklus werden von 1 bis 24 durchnummeriert. Im Allgemeinen werden die Positionen 5,10,15 und 20 als meso-Positionen (C_m), die Positionen 2,3,7,8,12,13,17 und 18 als β -Positionen (C_β) und die Positionen 1,4,6,9,11,14,16 und 19 als α -Positionen (C_α), bezeichnet (s. Abb. 2.3). Den Grundkörper, mit zwei Wasserstoffatomen an den Positionen 21 und 23, bezeichnet man als freie Porphyrin-Base. Ein Porphyrin kann als zweizähliger Ligand, ein Metallion in seinem Zentrum aufnehmen [13].

Ein Porphyrin-Ring ist ein planares, vollständig konjugiertes π -Elektronensystem. Er besitzt insgesamt 22 π -Elektronen, davon sind aber nur 18 zyklisch delokalisiert. Damit erfüllt das Porphyrinsystem die $(4n+2)$ -Hückel-Regel und ist mit den vorher beschriebenen Eigenschaften aromatisch. Zwischen Porphyrinen in Lösungsmitteln liegen starke π - π -Wechselwirkungen vor. Diese Wechselwirkungen unter den Porphyrinen führen in einem Lösungsmittel zu einer Aggregation der Moleküle und erklären

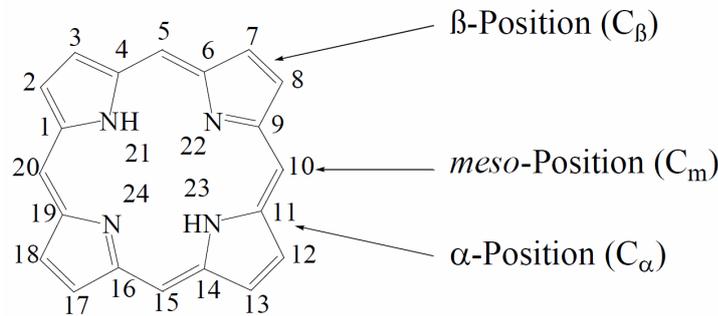


Abbildung 2.3.: Porphyrin-Molekül mit Kennzeichnung der drei Arten von Bindungspositionen und Nomenklatur nach [14]

damit die mäßige Löslichkeit vieler Porphyrine. Sie lösen im Vergleich zu anderen organischen Verbindungen schlecht in unpolaren organischen Lösungsmitteln.[13] Porphyrine weisen weiterhin eine hohe thermische Stabilität auf. Der Schmelzpunkt liegt bei über 250°C. Die Absorptionseigenschaften von Porphyrin-Molekülen sind von großem Interesse. Porphyrin-Moleküle besitzen zwei starke Absorptionsbanden, die Soret-Bande bei ca. 400 nm und die Q-Bande bei 600 nm. Die Entstehung dieser Absorptionsbanden kann mit dem Vier-Orbital-Modell von Goutermann erklärt werden[15, 16, 17]. Die Übergänge, welche die Absorptionsbanden verursachen, entsprechen demnach bei den Porphyrinen π - π^* -Übergängen. Die Absorptionseigenschaften von Porphyrin-Molekülen hängen dabei stark von den gebundenen Metall-Ionen im Zentrum und den Seitengruppen des Moleküls ab[18].

Porphyrin-Moleküle sind an sehr vielen biologischen Prozessen beteiligt, weshalb ihnen eine große biologische Bedeutung zukommt. Zu den bekanntesten Porphyrin-Molekülen gehören das Häm, ein Porphyrin-Molekül mit einem zentralen zweiwertigen Eisen-Ion, welches zusammen mit verschiedenen Eiweißen (Globine) das Hämoglobin bildet und im menschlichen Organismus für den Transport des Sauerstoffs verantwortlich ist. Ein weiteres sehr bekanntes Porphyrin-basiertes Molekül ist das Chlorophyll, welches eine tragende Rolle bei der Photosynthese übernimmt, indem es Licht absorbiert und in chemische Bindungsenergie umwandelt. Beim Chlorophyll handelt es sich um ein Porphyrin-Molekül mit einem im Zentrum gebundenen zweiwertigen Magnesium-Ion. Die große biologische Bedeutung und ihre flexiblen Absorptionseigenschaften machen Porphyrin-Moleküle sehr interessant für verschiedene Anwendungsgebiete. So gibt es für die Anwendung von Porphyrin-Molekülen viele Konzepte, angefangen bei Farbstoff-Solar-Zellen [19] bis hin zum Einsatz in der Krebs-Therapie [20].

2.5. Phthalocyanin

Das planare, 42 π -Elektronen enthaltende, vollständig konjugierte Ringsystem des Phthalocyanins stellt ebenfalls ein aromatisches System dar. Phthalocyanine sind eng mit Porphyrin-Molekülen verwandt. In Abb.2.4 kann man die Verwandtschaft

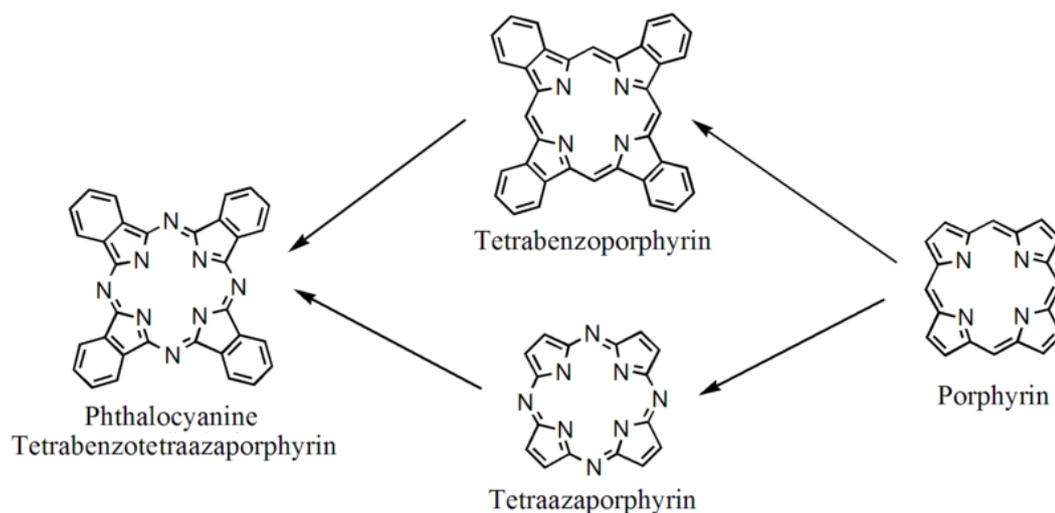


Abbildung 2.4.: Verwandtschaft von Porphyrin und Phthalocyanin

der Moleküle genau nachvollziehen. Links ist ein Phthalocyanin-Molekül erkennen. An jeden der vier Pyrrol-Ringe sind Benzol-Ringe gebunden. Ausserdem wurden die Methin-Brücken, welche im Porphyrin die Bindung der Pyrrole übernehmen durch Stickstoffbrücken (Aza-Brücken) ersetzt. Zwischenstufen bei denen nur die Methin-Brücken durch Aza-Brücken ersetzt werden oder vier Benzolringe hinzugefügt werden nennt man Tetraazaporphyrin oder Tetrabenzoporphyrin.

Phthalocyanine weisen wie die Porphyrine zwei starke Absorptionsbanden, die Soret- und die Q-Bande, auf. Im Fall der Phthalocyanine sind zusätzlich zu den π - π^* -Übergängen n - π^* -Übergänge an der Bildung dieser Absorptionsbanden beteiligt[21]. Die Absorptionseigenschaften sind auch hier variabel, da Phthalocyanine ebenfalls Metall-Ionen in ihrem Zentrum binden können. Mit 600°C besitzen Phthalocyanine einen sehr viel höheren Schmelzpunkt als die Porphyrine. Sie lösen sich, ähnlich wie Porphyrine, sehr schlecht in organischen Lösungsmitteln. Auch hier kann das Lösungsverhalten stark beeinflusst werden, wenn das Molekül zusätzliche Seitengruppen besitzt.

3. Nanoporöses Aluminiumoxid

Um die Wechselwirkungen, die bei der Adsorption von Molekülen auf einer Metall-Oberfläche auftreten (s.Abschn.2.3), genauer zu untersuchen, ist es interessant Moleküle zu vermessen, welche sich im Grenzbereich zwischen einer Metall- und einer Isolator-Oberfläche befinden. Die einzige Möglichkeit die Energieniveaus eines Einzel-Moleküls auf einer Oberfläche zu vermessen, besteht derzeit in Spektroskopieverfahren mit dem STM. Die in Braunschweig hergestellte Aluminiumoxid-Probe

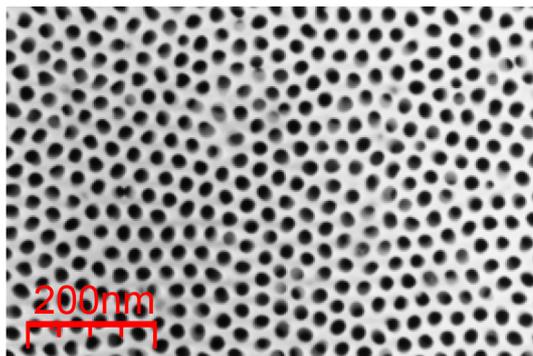


Abbildung 3.1.: SEM-Bild aus [5]: Nanoporöses Aluminiumoxid mit einem Porenabstand von 25 nm und einem Porendurchmesser von 30 nm, die Poren auf diesem Bild besitzen keine Goldfüllung

(s.Abb.3.1) enthält Poren mit einem Durchmesser in der Größenordnung 30–100 nm. Diese Poren können mit einer Goldfüllung versehen werden und als galvanischer Kontakt für eine STM-Messung genutzt werden. Die Probe bietet danach einen präzise definierten Grenzbereich zwischen Isolator und Metall, welcher eine interessante Möglichkeit bietet die elektronischen Struktur von Molekülen zu untersuchen. Eine Vermessung eines Einzelmoleküls in solch einem Grenzbereich mit dem STM konnte bisher noch nicht erfolgreich durchgeführt werden.

3. Nanoporöses Aluminiumoxid

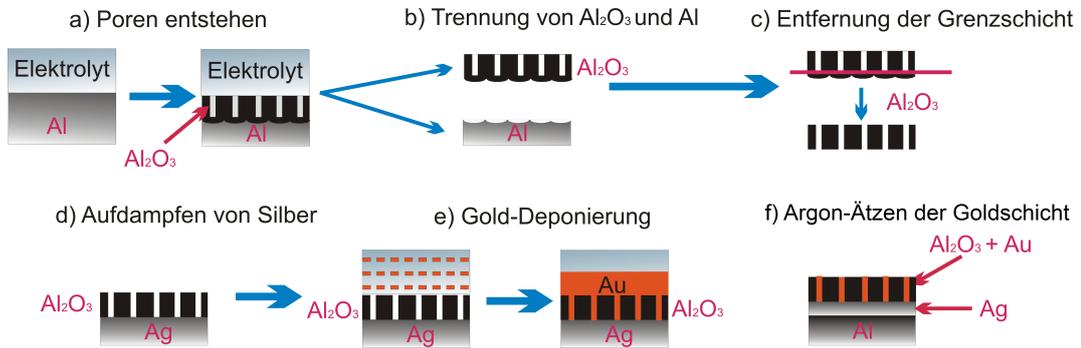


Abbildung 3.2.: Herstellungsprozess des nanoporösen Aluminiumoxids mit Goldfüllung in den Poren, Al=Aluminium, Ag=Silber, Au=Gold, Al₂O₃=Aluminiumoxid, a)-f): siehe Text)

3.1. Herstellungsprozess der nanoporösen Aluminiumoxid-Proben

Zur Herstellung der Probe wird eine hoch reine (99.99%) Aluminium-Folie mit einer Stärke von 200 nm verwendet, welche zunächst bei 400°C für drei Stunden ausgeheilt wird. Die Folie wird in einer Mischung aus Perchlor-Säure (HClO₄) und Ethanol (C₂H₅OH) poliert, um eine glatte Oberfläche zu erhalten. Zuletzt wird die Folie mit destilliertem Wasser gereinigt.

Die Zustände der Probe während des Herstellungsprozess sind in Abb.3.2 skizziert. Um die poröse Struktur der Oberfläche zu erreichen wird die Aluminium-Probe in einem elektrochemischen Prozess als Anode benutzt. Als Kathode wird eine Platin-Elektrode verwendet und bei dem verwendeten Elektrolyt handelt es sich um verdünnte Oxal-Säure. Während diesem elektrochemischen Prozess wird das Aluminium auf der dem Elektrolyt zugewandten Seite oxidiert und in der Oxid-Schicht bilden sich Poren (s.Abb.3.2 a)). Der Durchmesser dieser Poren ist abhängig von der Temperatur und der angelegter Spannung während des elektrochemischen Prozesses und liegt im Nanometer-Bereich.

Nach diesem ersten elektrochemischen Prozess wird die Aluminiumoxid-Schicht in einer Lösung aus Chromsäure (H₂CrO₄) und Phosphorsäure (H₃PO₄) von der Aluminiumschicht abgelöst (s.Abb. 3.2 b)). Damit die Poren das Aluminiumoxid komplett durchdringen, wird die Probe nun einem weiteren elektrochemischen Prozess unterzogen, der in seinem Ablauf dem ersten entspricht und die Grenzschicht aus Aluminiumoxid auf der noch geschlossenen Seite ebenfalls durchdringt (s.Abb. 3.2 c)). Die Deponierung der Goldfüllung in den Poren erfolgt nun ebenfalls elektrochemisch. Dazu wird auf eine Seite des nun porösen Aluminiumoxids eine dünne Silberschicht

aufgedampft (s. Abb. 3.2 d)), welche dann als Elektrode verwendet werden kann. Als Elektrolyt wird eine Lösung aus Säure und Gold verwendet und als Kathode erneut eine Platin-Elektrode eingesetzt. Legt man nun eine Spannung an, sammelt sich das Gold an der Anode und die Poren füllen sich mit Gold (s. Abb. 3.2 e)).

Da der elektrochemische Prozess nicht so genau kontrolliert werden kann, dass die Goldfüllung exakt bis zur Oberkante der Poren reicht, bleibt in dem Bereich, indem die Poren mit Gold aufgefüllt werden, eine ca. 200 nm hohe Goldschicht auf dem Aluminium-Oxid zurück. Diese muss zum Abschluss des Herstellungsverfahrens mittels Argon-Ätzens (s. Abb. 3.2 f)) von der Oberfläche entfernt werden. Um der sehr dünnen Aluminiumoxid-Schicht mehr Stabilität zu verleihen, wird sie nach dem Ätz-Prozess in einem letzten Schritt mit Silberkleber auf einem stabilen metallischen Träger befestigt.

3.2. Probengeometrie

Die Vermessung einer Probe, welche zu einem Anteil von 50 Prozent aus einem Isolator besteht, ist trotz mit Gold aufgefüllter Poren nicht trivial. Denn alleine ein Annähern der STM-Spitze auf einem Isolator würde im Allgemeinen zu einem Zusammenstoß von Spitze und Probe führen.

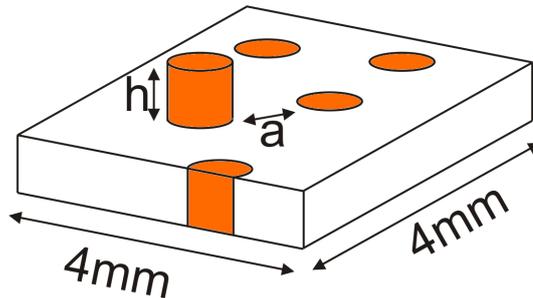


Abbildung 3.3.: Goldgefüllte Poren im Aluminiumoxid mit Porenabstand a und Höhendifferenz h zwischen Goldfüllung und Aluminiumoxid

Es liegen jedoch Erfahrungswerte darüber vor, dass Isolatoren mit einer Schichtdicke bis zu 2,5 nm durchtunnelt werden können [22]. Die Vermessung von Molekülen im Grenzbereich zwischen Isolator und Metallfüllung der Poren könnte daher möglich werden, wenn die Abstände der einzelnen Poren zueinander 10 nm nicht überschreiten.

Für eine Vermessung von Einzelmolekülen mit dem STM auf den nanoporösen Proben, müssen daher bestimmte Anforderungen an die Probengeometrie gestellt werden. In Abb. 3.3 sind diese Anforderungen verdeutlicht: Der Abstand a zwischen

3. Nanoporöses Aluminiumoxid

zwei benachbarten Poren sollte eine Größe von 10 nm nicht überschreiten. Es darf zusätzlich kein großer Höhenunterschied h (mehrere nm) zwischen der Goldfüllung der Poren und der Aluminiumoxid-Oberfläche bestehen. Ein zu großer Höhenunterschied würde dazu führen, dass sich die Moleküle nicht mehr im Grenzbereich aufhalten könnten, sondern entweder auf der Goldfüllung oder der Isolator-Oberfläche adsorbieren. Zusätzlich führen große Höhendifferenzen im Raster-Bereich zu einem erhöhten Rauschen, das durch den erhöhten Regel-Bereich des z-Piezoes verursacht wird. Um die Justierung der STM-Spitze über der Probe auch in einer schlecht einsehbaren Vakuumkammer zu erleichtern, sollte die Probe eine Größe von mindestens $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ besitzen.

3.3. Verwendetes AFM

Zur Vermessung der nanoporösen Aluminiumoxid-Proben wurde ein AFM der Marke Anatec (s. Abb. 3.4) verwendet. Zur Entkopplung von mechanischen Schwingungen steht das AFM zunächst auf einem vibrationsdämpfenden Tisch. Zusätzlich ist das komplette AFM elastisch zwischen drei Metallstäben aufgehängt. Zur akustischen Entkopplung dient eine Glasglocke, welche nach dem Justieren des Cantilevers über das AFM gestellt wird. Für die Messungen an den nanoporösen Aluminiumoxid-Proben wurde das AFM im Nicht-Kontakt-Modus (s. Abschn. 2.2) betrieben. Dadurch soll eine Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen und der Spitze des AFMs vermieden werden. Es wurde ein NiC-Aibs15 Cantilever der Marke Mikro Mesch verwendet.

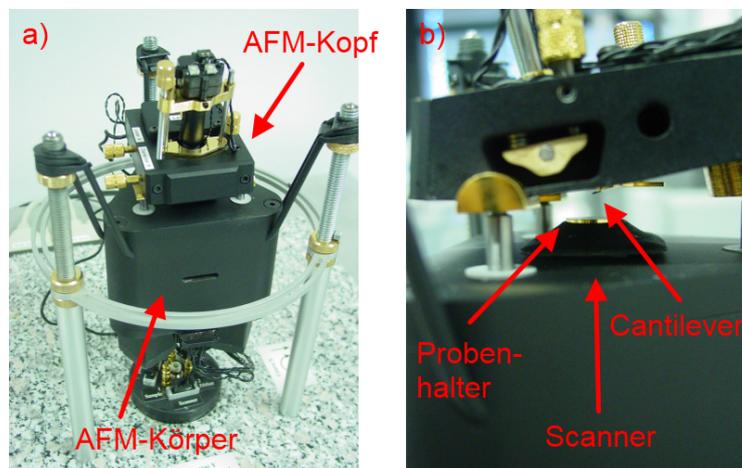


Abbildung 3.4.: a) Bild des kompletten AFMs, Im AFM-Kopf befinden sich Laser und Photodetektor, sowie der Cantilever, während im AFM-Körper der Scanner mit den Piezo-Kristallen eingebaut ist b) Seitenansicht unter dem AFM-Kopf mit Blick auf den Cantilever und den Probenhalter, auf welchem die Proben positioniert werden

3.4. Übersicht über die Aluminiumoxid-Proben

Die drei nanoporösen Aluminiumoxid-Proben, die während der Arbeit zur Verfügung standen sind in Abb. 3.5 gezeigt. Probe A wurde nicht wie in Abschn.3.1 beschrieben hergestellt. Die Aluminiumoxid-Schicht wurde hier direkt auf einem Siliziumträger gewachsen. Der rechte, bläuliche Bereich der Probe besteht aus leeren Poren, während im linken Bereich der Probe ein goldener Halbkreis zu erkennen ist. Unter

3. Nanoporöses Aluminiumoxid

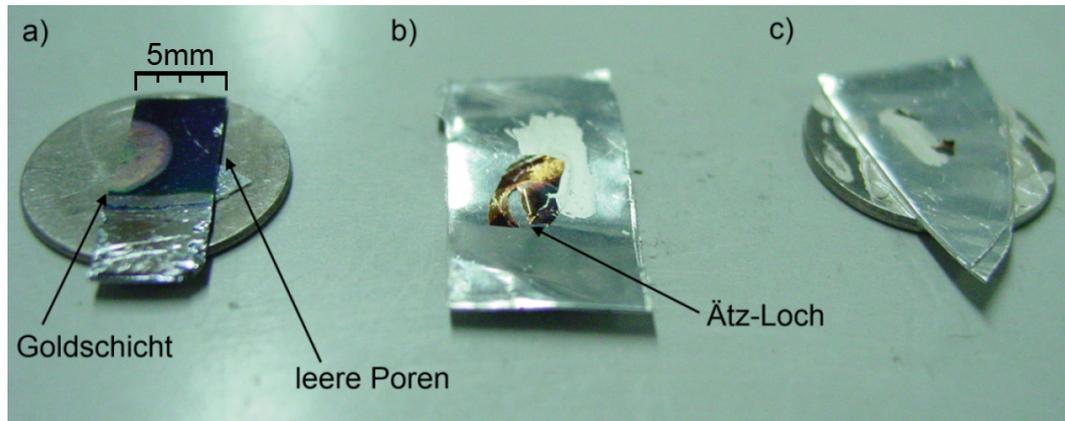


Abbildung 3.5.: a) Probe A: nanoporöses Aluminiumoxid auf Siliziumträger mit Goldschicht über den gefüllten Poren (goldener Halbkreis) und leeren Poren (bläulicher Bereich), b) Probe B: nanoporöses Aluminiumoxid auf einem Aluminium-Träger mit goldgefüllten Poren um das Ätz-Loch herum, c) Probe C: Bruchstück der Probe B

dieser Goldschicht befinden sich gefüllte Poren. Probe B wurde so hergestellt wie in Abschn.3.1 beschrieben. Die Poren dieser Probe sind mit Gold gefüllt und die Goldschicht wurde in der Mitte der Probe mit einem Ätzverfahren entfernt. Da der Ätzvorgang nicht genau kontrolliert werden konnte, ist in der Mitte der Probe ein Loch entstanden. Dadurch können nur im Randbereich des Ätzlochs gefüllte Goldporen gefunden werden. Als Träger wurde eine Aluminium-Folie verwendet. Probe C ist ein Bruchstück von Probe B, welches sich beim Ätzvorgang von der Probe gelöst hatte.

3.5. Vermessung einer Probe aus nanoporösem Aluminiumoxid

Eine Justierung unter dem Cantilever des AFMs wird bei den Proben B und C, auf Grund des kleinen Bereiches in welchem überhaupt Poren vorgefunden werden können, stark erschwert. Da die Probe A eine große Fläche bietet, auf der sich Poren befinden, wird mit der Messung dieser Probe begonnen, obwohl sich dort nur ungefüllte Poren vermessen lassen.

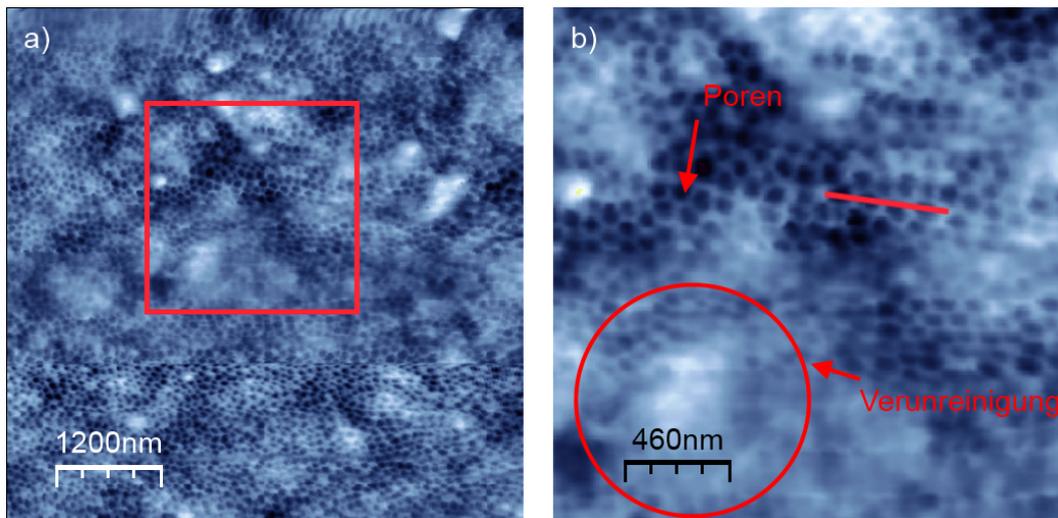


Abbildung 3.6.: a) Übersichtsbild, $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$, b) Vergrößerung des Bildausschnitts aus a) $2,3\ \mu\text{m} \times 2,3\ \mu\text{m}$, Richtung des Höhenprofils (rote Linie), Resonanzfrequenz des Cantilevers: $k_0 = 340\ \text{kHz}$

Abb.3.6 a) zeigt ein Übersichtsbild der Oberfläche. Die weißlichen Erhöhungen im Bild zeigen Verunreinigungen auf der Oberfläche, die man genauer erkennen kann, wenn man sich eine Vergrößerung (s. Abb.3.6 b)) ansieht. Hier kann man deutlich den Unterschied zwischen den dunkel dargestellten Poren in der Oberfläche und den Verunreinigungen erkennen. Die Verunreinigungen finden sich auf der gesamten Probenoberfläche. Sie weisen eine Höhendifferenz von $10 - 20\ \text{nm}$ zur eigentlichen Aluminiumoxid-Schicht auf und beeinflussen die Messungen aus zwei Gründen sehr stark: Zunächst wird der Höhenbereich, über welchen das AFM die Piezos nachregeln muss, erhöht. Dies führt zu einem erhöhten Rauschen während der Messungen. Während des Rastern der Oberfläche werden die Verunreinigungen zusätzlich durch die Wechselwirkung mit dem Cantilever über die Probe verteilt. Ob die Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess, der Lagerung an Luft, oder den Reinigungsmethoden, denen die Probe unterzogen wurde, entstammen, lässt sich nicht

abschliessend aufklären.

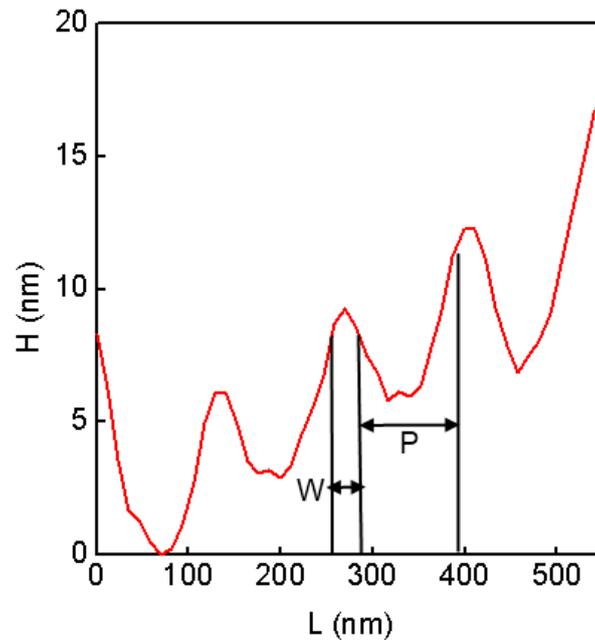


Abbildung 3.7.: Höhenprofil zu Abb.3.2 b), H = Höhe, L = Länge, P = Porendurchmesser, W = Wandstärke

In dem Höhenprofil (s.Abb.3.7) über die vermessene Strecke aus Abb.3.6 b), erkennt man fünf Maxima, welche jeweils die Aluminiumoxid-Wand zwischen den Poren entsprechen. Die Minima dazwischen, entsprechen den Nanoporen selbst, wobei die Tiefe der Poren nicht als korrekt erachtet werden kann, da die Messung hier nur die Spitzengeometrie des Cantilevers abbildet. Aus dem Höhenprofil erhält man eine Abschätzung der Abmessungen von Wandstärke W und Porendurchmesser P. Für die Wandstärke findet sich ein Wert von $W = 25$ nm während sich für den Porendurchmesser ein Wert von $P = 100$ nm ergibt. Da die Wandstärke damit deutlich über dem geforderten Wert von 10 nm liegt, könnte sie aller Wahrscheinlichkeit nach nicht unter einem STM vermessen werden, selbst wenn die Poren im vermessenen Bereich mit Gold gefüllten wären.

4. Aluminiumoxid mit aufgedampfter Goldschicht

Auf Grund technischer Probleme, welche das Arbeiten mit dem AFM verzögerten, wurde im Verlauf der Bachelorarbeit ein Herstellungsverfahren für eine alternative Probe entwickelt. Damit das Aufbringverfahren für die Moleküle per Lösungsmittel überprüft werden kann, ist es notwendig, dass die Probe unter einem STM vermessen werden kann. Um die Nähe zur ursprünglichen Probe möglichst groß zu halten, wird die Probe aus einem Aluminiumoxid-Träger und einer aufgedampften Goldschicht hergestellt. Die so erzeugte Probe wird zusätzlich mit Silberkleber auf einen metallischen Probenträger aufgebracht. Die Oberfläche wird dann durch einen Tropfen Silberkleber an der Seite des Aluminiumoxid-Trägers, mit dem metallischen Probenträger verbunden, um einen galvanischen Kontakt zu schaffen. Auf diesen Proben soll dann ebenfalls eine Grenzfläche zwischen Metall und Isolator geschaffen werden, um die Ähnlichkeit zu den nanoporösen Proben weiter zu erhöhen (s. Abb.4.1).

4.1. Verwendete Aluminiumoxid-Träger

Es werden Saphir- und Keramik-Proben verwendet, da beide Materialien aus Aluminiumoxid bestehen. Bei den verwendeten Keramikproben handelt es sich um Degussit AL23-Keramiken hergestellt von der Firma Friatec (99,7% Al_2O_3). Aus diesen werden mit einer Kristallsäge 5 mm × 5 mm große Stücke hergestellt. Anschließend werden die Proben in Petroleum-Benzin, Aceton und schließlich Isopropanol für jeweils 10 Minuten in einem Ultraschallbad gereinigt, um danach für etwa 15 min über einem Bunsenbrenner ausgeheizt zu werden. Die verwendete Saphir-Probe be-

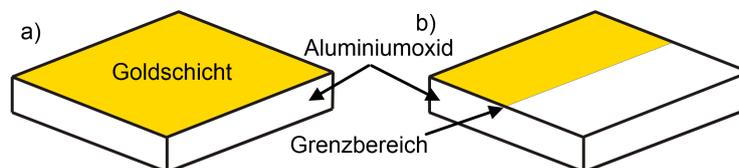


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau der Bedampfungsvorrichtung: a) Aluminiumoxid-Probe mit bedampfter Goldschicht b) Schaffung eines Grenzbereiches zwischen Isolator und Metall

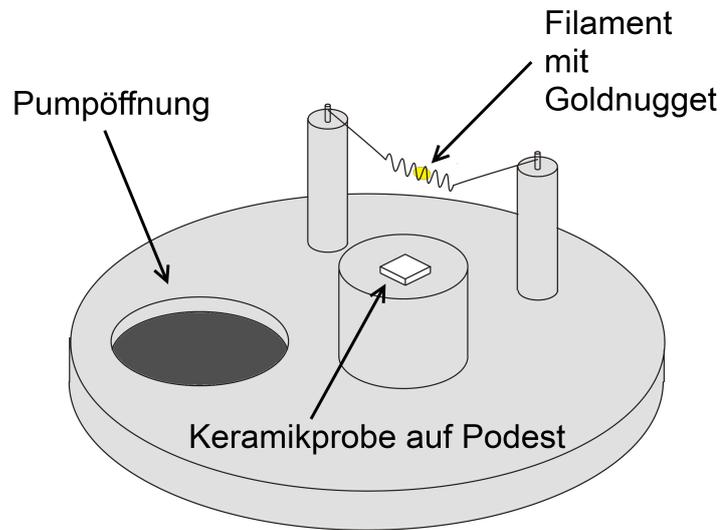


Abbildung 4.2.: Schematischer Aufbau der Bedampfvorrichtung: rechts: Keramik-Probe auf einem Podest unter einem Wolfram Filament-mit eingewickelm Goldnugget, links: Pumpöffnung

sitzt ebenfalls eine Größe von $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ und wird wie die Keramik-Probe im Ultraschallbad gesäubert, allerdings wurde auf das abschliessendes Ausheizen verzichtet.

4.2. Aufdampfprozess

Der Aufdampfprozess wird in einem Pumpstand durchgeführt. Dieser besteht aus der in Abb.4.2 dargestellten Bodenplatte und einer in der Abb.4.2 nicht gezeigten Glasglocke, welche die Bodenplatte luftdicht verschliessen kann. Auf der Bodenplatte des Pumpstandes befinden sich ein Podest und zwei erhöhte elektronische Kontakte. Zwischen ihnen ist ein Filament aus Wolfram-Draht (Durchmesser = $0,5\text{ mm}$) angebracht, in welches ein Goldnugget (Durchmesser = 3 mm) eingewickelt ist. Die Probe wird unterhalb des Filamentes auf dem Podest platziert. Nach Aufsetzen der Glasglocke wird der Pumpstand mit einer Drehschieber-Vorpumpe, sowie einer Turbopumpe auf 10^{-6} mbar evakuiert. Anschließend wird das Filament und somit das Goldnugget durch einen durchfließenden Strom erhitzt. Die maximal mögliche Stromstärke beträgt 6 A .

4.3. Einflussfaktoren auf das Bedampfungsverfahren

Es werden insgesamt sechs Präparationen auf Keramik-Oberflächen durchgeführt. Die verwendeten Aufdampfzeiten und Ströme können Tabelle 4.1 entnommen werden. Da keine Erfahrungswerte über das Aufdampfen von Gold auf Aluminiumoxid-Oberflächen vorliegen, wird sich zunächst am Aufdampfverfahren für Gold auf Siliziumoberflächen, aus dem Fortgeschrittenen-Praktikum der Arbeitsgruppe orientiert. Dort wird innerhalb kurzer Zeitintervalle mit maximaler Stromstärke aufgedampft. Betreibt man das Filament bei dieser Stromstärke glüht es weißlich und so hell, dass das Hineinsehen mit dem bloßen Auge unbedingt vermieden werden sollte.

Die Proben aus dieser Präparation (K1) weisen eine grünliche Färbung und eine sehr inhomogen bedampfte Oberfläche auf (s.Abb.4.3 a)). Mit einem Oberflächenwiderstand von $2000 \text{ M}\Omega$ sind diese Proben nicht unter dem STM zu vermessen. Betrachtet man die Proben unter dem optischen Mikroskop (s.Abb.4.3 e)), bemerkt

Präparation	Material	Aufdampf-Intervalle	Heiz-Strom	Oberflächenwiderstand
K1	Keramik	10 x 20 s	5,5 A	$2000 \text{ M}\Omega$
K2	Keramik	1 x 13,5 h	3,2 A	$2000 \text{ M}\Omega$
K3	Keramik	1 x 15 min 1 x 15 min 1 x 30 min 1 x 15 min 1 x 10 min	5,5 A 2,5 A 4,5 A 4,5 A 4,5 A	$2 - 4 \Omega$
K4	Keramik	1 x 3 h	4,5 A	200Ω
K5	Keramik	1 x 4 h 1 x 4 h	4,5 A 4,5 A	$8 - 80 \Omega$ $2 - 8 \Omega$
K6	Keramik	1 x 4 h	4,8 A	$0,3 - 2 \Omega$
S1	Saphir	1 x 4 h	4,8 A	$2 - 4 \Omega$

Tabelle 4.1.: Übersicht über die Aufdampfparameter der verschiedenen Präparationen und die gemessenen Oberflächenwiderstände, der Oberflächenwiderstand von K3 wird erst nach dem letzten Aufdampfintervall ermittelt

man Bereiche, in denen die weißliche Färbung der Keramik-Oberfläche hervortritt. Ausserdem finden sich Bereich schwärzlicher Färbung, welche auf eine sehr dünne Goldbedeckung in diesen Bereichen schließen lassen. Die schwärzliche Färbung resultiert dann aus einer diffusen Lichtstreuung der dünnen, unebenen Goldschicht. In der unteren rechten Ecke des Bildes befindet sich ein Bereich mit einer deutlich dickeren Goldbedeckung und goldener Färbung. Bedampft man mit einer geringen

4. Aluminiumoxid mit aufgedampfter Goldschicht

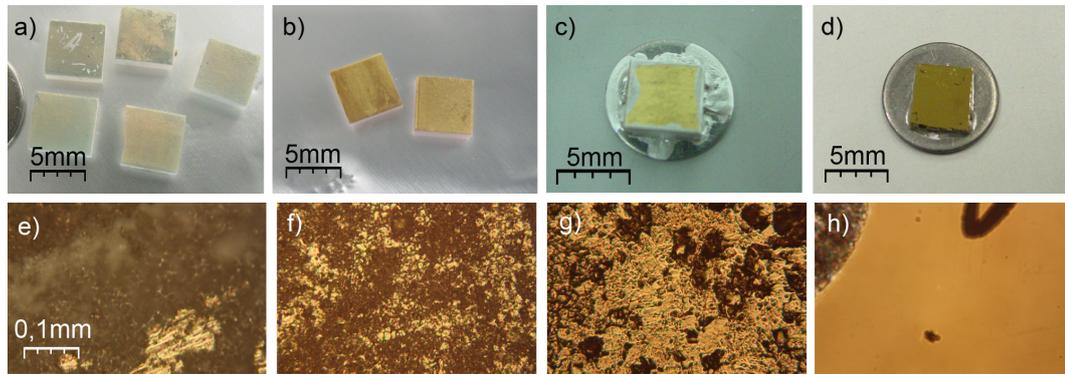


Abbildung 4.3.: a)- d) Optischer Vergleich verschiedener Präparationen: a) Präparation K1 (s. Tab. 4.1), b) Präparation K3, c) Präparation K6, d) Präparation S1, e)- h) Mikroskopische Vergrößerung um den Faktor 160: Reihenfolge wie bei a) - d)

Stromstärke von 3,2 A für einen Zeitraum von 13,5 h (Präparation K2) ergibt sich ein nahezu identisches Ergebnis.

Präparation K3 wird genutzt, um geeignete Aufdampfparameter zu ermitteln. Dazu wird bei verschiedenen Stromstärken und Zeitintervallen aufgedampft. Nach einem Zeitintervall von 30 min bei 4,5 A verändert sich die Färbung der Oberfläche deutlich. Daher wird bei dieser Stromstärke weiterbedampft. Die Proben dieser Präparation weisen eine deutlich homogenere Goldbedeckung der Oberfläche auf (s. Abb. 4.3 b)). Die linke Probe ist jedoch aufgrund ihrer anderen Position unter dem Filament nicht vollständig homogen bedampft worden. Die Proben besitzen einen Oberflächenwiderstand von 2 – 4 Ω und können unter dem STM vermessen werden. Betrachtet man diese Proben unter dem Mikroskop, findet man keine weißlichen Bereiche mehr. Die Bereiche mit goldener Färbung sind nun über den gesamten Bildbereich verteilt. Dennoch finden sich auch auf dieser Probe schwärzliche Bereiche, welche auf eine dünnere Goldbedeckung an diesen Stellen hinweisen.

Die Präparationen K4 und K5 werden bei identischen Aufdampfparametern (Druck in der Vakuumlöcke und Stromstärke) bedampft. Die Proben weisen, trotz deutlich längerer Bedampfungszeiten, einen deutlich schlechteren Oberflächenwiderstand auf. Da Stromstärke und Druck im Vergleich zur Präparation K3 nicht verändert wurden, müssen diese unterschiedlichen Ergebnisse auf unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheiten der einzelnen Proben zurückgeführt werden.

Um den Einfluß der Oberflächenstruktur genauer zu überprüfen, wird die Keramikprobe aus Präparation K6 vor dem Bedampfen für mehrere Stunden auf einer Läppmaschine geglättet. Zur weiteren Vergleichsmöglichkeit wird in diesem Präparationschritt eine Saphir-Probe (S1) mit bedampft, weshalb die Aufdampfparameter von

Präparation K6 und S1 identisch sind.

Die Keramik-Probe aus der Präparation K6 besitzt von allen hergestellten Keramik-Proben die homogenste Goldbedeckung (s. Abb. 4.3 c)). Dies bestätigt sich auch unter dem Mikroskop (s. Abb. 4.3 g)). Dort finden sich nur noch vereinzelt schwärzliche Stellen, während der Großteil des Bildes eine goldene Färbung aufweist. Der Oberflächenwiderstand dieser Keramik-Probe liegt mit $0,3 - 2 \Omega$ um den Faktor 2 unter dem Wert der Präparation K3.

Die Saphir-Probe (s. Abb. 4.3 d)), zeigt von allen Proben die glatteste Oberfläche, was sich in einer golden spiegelnden Oberfläche zeigt. Unter dem optischen Mikroskop wird der Unterschied deutlich (s. Abb. 4.3 h)). Während in der Ecke links oben der unebene Silber-Kleber zu erkennen ist, mit welchem die Probe auf Probenträger befestigt wird, ist im Bereich des aufgedampften Goldes keinerlei Unebenheit zu entdecken. Die einzigen Unregelmäßigkeiten sind die zwei Kratzer auf der Oberfläche, welche durch das Messen des Oberflächenwiderstandes verursacht wurden (schwarze Bereiche). Der Oberflächenwiderstand liegt mit $2 - 4 \Omega$ auch in dem Bereich eine Vermessung mit STM möglich ist.

4.4. Verwendetes STM

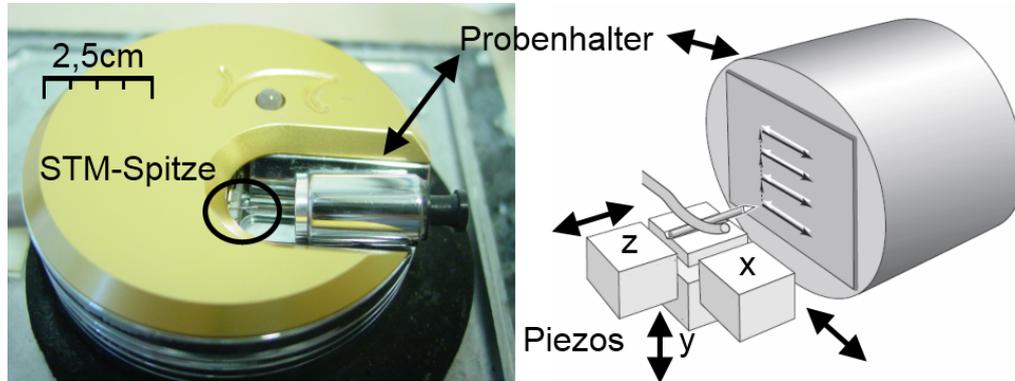


Abbildung 4.4.: Foto des STMs mit eingesetzter Spitze und Skizze des Piezoscanners

Zur Vermessung der alternativen Proben wurde ein Nanosurf EasyScan-STM verwendet. Abb.4.4 zeigt ein Foto des STMs, mit einer eingebauten Spitze und dem Probenhalter. Im rechten Teil des Bildes ist der Scanner des STMs skizziert. Er besteht aus drei Piezokristallen, von denen der Y-Piezo unter der Spitze angebracht ist, während der X-Piezo seitlich davon positioniert ist. Der Z-Piezo sitzt hinter der STM-Spitze. Durch Anlegen einer Spannung an diese Piezos kann die Spitze in alle drei Richtungen bewegt werden. Die Spitzen für das STM bestehen aus Platin-Iridium und werden mechanisch präpariert. Das STM ist zweifach von mechanischen Schwingungen entkoppelt. Zunächst steht es auf einer $15\text{ cm} \times 15\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ großen Steinplatte mit Gummifüßen. Diese steht wiederum auf einer $45\text{ cm} \times 45\text{ cm} \times 12,5\text{ cm}$ großen Steinplatte, welche mit Gummiseilen an der Decke befestigt wurde. Um das STM vor elektromagnetischen Schwingungen zu entkoppeln, wird das STM während der Messungen mit einer Metall-Kappe abgedeckt. Die Wände der Metall-Kappe sind zusätzlich mit Schaumstoff verkleidet sind, um eine Schallisolierung zu bewirken.

4.5. Vermessung der unbehandelten Saphir-Probe

Auf Grund der optisch sehr homogenen, ebenen Goldverteilung auf der Saphir-Probe, bietet diese Probe die besten Voraussetzungen, um ein Aufbringverfahren der Moleküle per Lösungsmittel zu überprüfen. Daher wird mit den ersten STM-Messungen auf dieser Probe begonnen. Ein besonderes Augenmerk muss dabei auf die Rauigkeit der Oberflächenstruktur gelegt werden, da zu große Höhenunterschiede eine Auflösung von Molekülen stark beeinflussen können.

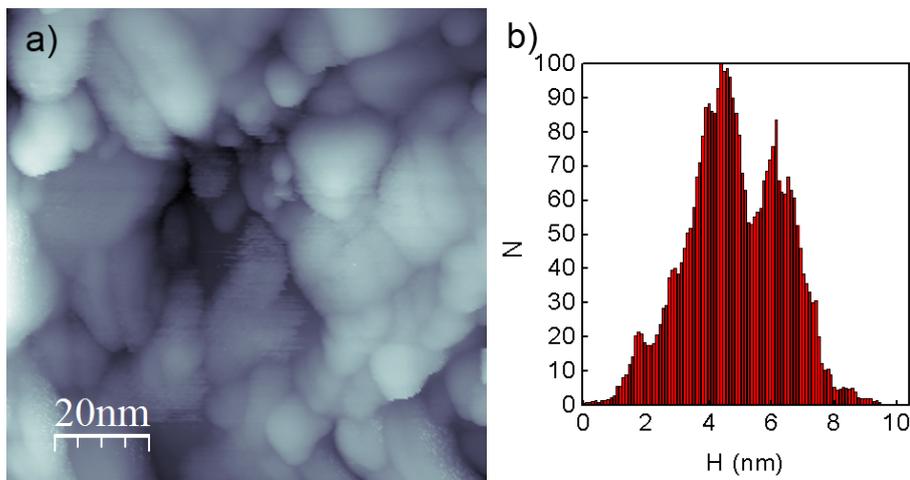


Abbildung 4.5.: a) STM-Bild der unausgeheizten Probe, $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, $I=501 \text{ pA}$, $U=0,25 \text{ V}$ b) Histogramm: N = normierte (s.Text) Anzahl der Bildpunkte H = Höhe

In Abb. 4.5 a) ist ein STM-Bild der Probenoberfläche zu erkennen. Die vermessenen Strukturen besitzen Höhen bis zu 10 nm. Um einen genaueren Einblick in die Rauigkeit der Oberfläche zu erhalten kann ein Höhenhistogramm (s.Abb.4.5 b)) des Bildes erstellt werden. Das Histogramm gibt hierbei an wieviele Bildpunkte des STM-Bildes die selbe Höhe besitzen. Um einen Vergleich unter Bildern mit verschiedener Auflösung zu ermöglichen, wird das Histogramm so normiert, dass der Höhe mit den meisten Bildpunkten ein Wert von 100 zugewiesen wird. Das Histogramm zeigt drei Maxima bei 2 nm, 5 nm und 7 nm. Fittet man eine Normal-Verteilung in das Histogramm, erhält man eine Halbwertsbreite von 4,07 nm. Diese Unebenheiten in der Oberfläche könnten eine Überprüfung des Auftropfverfahrens für die Moleküle erschweren, da sie den Regel-Bereich der Piezos erhöhen und somit zu einem verstärkten Rauschen führen.

4.6. Vermessung der ausgeheizten der Saphir-Probe

Zur Verringerung der Unebenheiten auf der Oberfläche der Probe wird sie einem Ausheizprozess unterzogen. Dabei wird der Goldoberfläche gezielt Wärme zugeführt, welche dann zu einer Rekonstruktion der Gold-Oberfläche führt[23, 24]. Da für diese Rekonstruktion eine hohe Wärmezufuhr erbracht werden muss, wird ein sogenanntes Flame-Annealing eingesetzt. Die Probe wird dabei mehrmals durch den heißesten Teil der Flamme eines Bunsenbrenners gezogen. Geheizt wird für einen Zeitraum von 20 Sekunden, bei einer Frequenz von 1 Hz. Die Probe wird dann erneut unter dem STM vermessen.

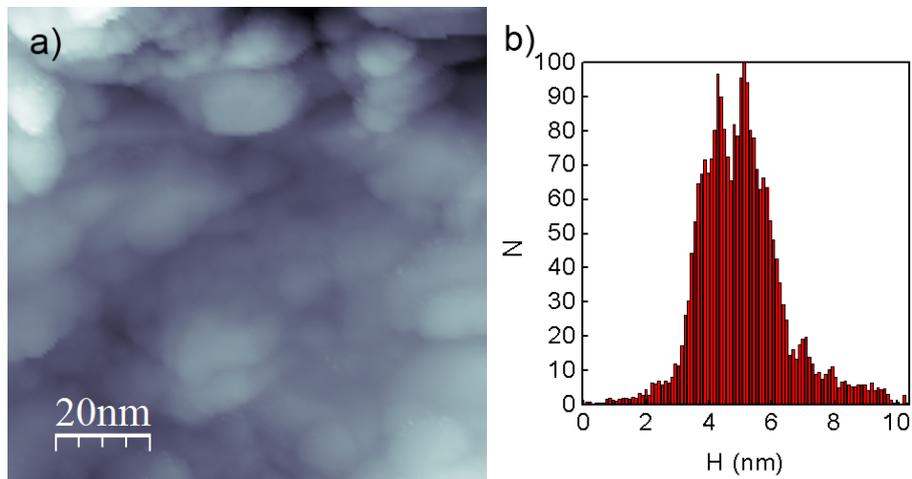


Abbildung 4.6.: a) STM-Bild der ausgeheizten Probe, $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, $I=501 \text{ pA}$, $U=0,2 \text{ V}$ b) Histogramm: N = normierte Anzahl der Bildpunkte H = Höhe

Das STM-Bild (s.Abb.4.6 a)) zeigt, dass sich die Oberflächenstruktur verändert hat. Die Goldcluster auf der Oberfläche sind deutlich abgeflacht. Dieser erste Eindruck bestätigt sich auch wenn man das Histogramm dieses STM-Bilds betrachtet (s.Abb.4.6 b)). Es finden sich nur noch zwei dicht beieinanderliegende Maxima bei $4,5 \text{ nm}$ und $5,5 \text{ nm}$. Der erneute Fit einer Normal-Verteilung bestätigt, dass sich die Unebenheiten auf der Oberfläche verringert haben, die Halbwertsbreite ist auf $2,465 \text{ nm}$ abgefallen. Das Ausheizen der Probe über dem Bunsenbrenner hat sich als geeignet erwiesen die Struktur der, auf die Saphir-Oberfläche aufgedampften, Goldschicht zu glätten.

4.7. Optimierter Herstellungsprozess

Nach den durchgeführten Präparationen lassen sich folgenden Erkenntnisse zusammenfassen:

- Die besten Aufdampfergebnisse werden bei einer Stromstärke von 4,5 – 4,8 A und einer ungefähren Bedampfungszeit von 4 Stunden erreicht.
- Die raue Oberfläche der Keramiken sorgt für eine inhomogene Verteilung des Goldes auf deren Oberfläche. Daher sind Keramiken zum Bedampfen in ihrem Rohzustand ungeeignet. Möchte man dennoch Keramik-Proben mit Gold bedampfen, sollte man sie vorher einem geeigneten Glättungs-Verfahren unterziehen.
- Die besten Aufdampfergebnisse werden auf der Saphir-Oberfläche erreicht.
- Um die Goldstrukturen auf der Nanometer-Skala zu glätten, können die Proben mit Hilfe eines Bunsenbrenners ausgeheizt werden.

5. Auftropfverfahren für Moleküle

Nachdem in Kap.4 der Herstellungsprozess der alternativen Proben vorgestellt wurde, wird nun das Auftropfverfahren für Moleküle auf Oberflächen entwickelt. In dem angestrebten Auftropfverfahren sollen die Moleküle zunächst in einem Lösungsmittel gelöst, und anschließend mit diesem zusammen auf die Oberfläche der Probe aufgetropft werden. Das Lösungsmittel soll anschließend verdampfen und die Moleküle auf der Oberfläche zurückbleiben. Ein aufwändigeres Aufdampfen der Moleküle in einer Vakuumkammer kann durch solch ein Verfahren vermieden werden.

5.1. Lösungsmittel und verwendete Moleküle

Für das Auftropfverfahren ist es von Vorteil, wenn das Lösungsmittel bei Raumtemperatur einen möglichst hohen Dampfdruck aufweist, da der Verdampfungsprozess dann weniger Zeit in Anspruch nimmt. Als Lösungsmittel für Porphyrin-Moleküle bieten sich n-Heptan, Pyridin und Toluol an. Auf Grund der simplen Struktur und der guten Verfügbarkeit wurde sich für Toluol entschieden. Da die Synthese der reinen Porphyrin-Moleküle (ohne Seitengruppen) mit zentralem Magnesium- oder Zink-Atom äußerst zeitaufwendig (4-6 Wochen) ist und die Synthese überhaupt nur von sehr wenigen kommerziellen Anbietern durchgeführt werden kann, wurden für die ersten Tests des Auftropfverfahrens zunächst zwei Moleküle bestellt, von denen man ein planares Adsorptionsverhalten erwartet und welche innerhalb einer kurzen Zeitspanne verfügbar waren. Die Wahl fiel auf die Porphyrin-basierten Moleküle Mg-Phthalocyanine und Zn-mesotetraphenyl-Porphin.

5.1.1. Toluol

Toluol C_7H_8 (s.Abb.5.1 a)) besitzt bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von 29 hPa und ist ein bekanntes Lösungsmittel für Porphyrin-Moleküle [15, 25].

Toluol besteht aus einem Benzol-Ring mit einer Methyl-Gruppe. Es besitzt eine molare Masse von 92,14 u und ein Dipolmoment von $1,43 \cdot 10^{-30}$ Cm.

5.1.2. Zn-mesotetraphenyl-Porphin

Bei dem Zn-mesotetraphenyl-Porphin-Molekül $C_{44}H_{28}N_4Zn$ (Abb.5.1 b)) handelt es sich um ein Porphyrin-Molekül mit einem zentralen Zink-Atom. Zusätzlich befinden

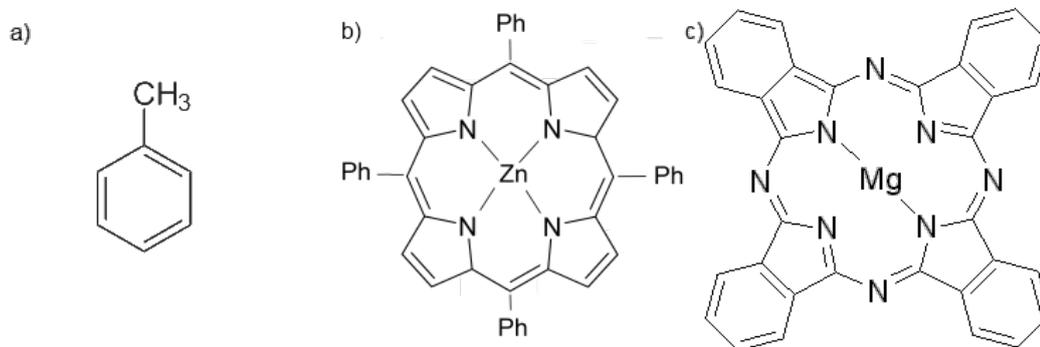


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der verwendeten Moleküle: a) Toluol b) Zn-mesotetraphenyl-Porphin, c) Mg-Phthalocyanin

sich an den meso-Bindungspositionen jeweils ein Phenyl-Ring. Diese Moleküle waren bei dem Hersteller Alfa Aesar schnell verfügbar und weisen eine Reinheit von 97% auf. Die Bestandteile der restlichen 3% sind dem Hersteller nicht bekannt. Die molare Masse des Moleküls liegt bei 689.1 u. Die Moleküle werden in pulverform geliefert und weisen eine lila Färbung auf.

5.1.3. Mg-Phthalocyanin

Magnesium-Phthalocyanine ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{MgN}_8$) (s. Abb. 5.1 c)) sind eng mit den Porphyrinen verwandt (s. Abschn. 2.5). Die Mg-Phthalocyanine wurden von der Firma Sigma-Aldrich in Pulverform geliefert und besitzen eine Reinheit von 90%. Über die restlichen 10% konnten vom Hersteller keine Angaben gemacht werden. Mg-Phthalocyanine adsorbieren planar auf Oberflächen[26]. Die molare Masse ist mit 536.83 u etwas geringer als die der Zn-mesotetraphenyl-Porphine. Die Mg-Phthalocyanine weisen eine dunkel-bläuliche Färbung auf.

5.2. Herstellung der Auftropflösung

Porphyrin Moleküle lassen sich generell nur sehr schlecht in Flüssigkeiten lösen (s.Abschn.2.4). So erwartet man für reine Porphyrin-Moleküle in Pyridin eine Löslichkeit von 10^{-5} mol pro l. Dies entspricht einem ungefähren Mischverhältnis von 0,6 mg pro l. Die Löslichkeiten von Molekülen mit Seitengruppen können jedoch davon abweichen (s.Abschn. 2.4).

Daher müssen Stoffmengen der Moleküle im mg-Bereich abgewogen werden und der Einsatz einer Analysewaage mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 0,1$ mg wird unerlässlich. Trotz dieser sehr genauen Waage ist es sehr schwierig eine gewünschte Stoffmenge genau abzuwiegen, da die Stoffmengen im mg-Bereich sehr klein werden.

Die Moleküle werden zunächst in Gefäßen mit einem Volumen von 40 ml abgewogen, um im nächsten Schritt zusätzlich Toluol in dieses Gefäß einzufüllen und einen Teil der Moleküle zu lösen. Die gelösten Moleküle werden dann samt Toluol in ein größeres Gefäß umgefüllt. Diese Schritte werden drei bis vier Mal wiederholt, um möglichst alle Moleküle aus dem kleineren Gefäß in das größere zu überführen.

Anschließend werden die Lösungen für einige Stunden in ein Ultraschallbad gestellt, um eine homogene Verteilung der Moleküle im Toluol zu erreichen. Die Verwendung eines Rührfisches, die zunächst angedacht war, stellte sich im Verlauf der Arbeit als schlechtere Variante heraus. Das Toluol zersetzt das Teflon, welches den Magnet-Rührer schützen soll. Ein weiterer Nachteil ist die Gefahr einer möglichen Verunreinigung, die beim Verwenden des Rührfisches auftreten kann.

Das Ziel des Auftropfverfahrens ist die Vermessung von Einzelmolekülen im Grenzbereich zwischen Metall und Isolator. Daher sollte das Auftropfverfahren derart konzipiert sein, dass man eine Bedeckung von unter einer Monolage der Moleküle auf der Oberfläche erhält. Es muss also ermittelt werden, wieviel Moleküle mit einem Tropfen der Lösung auf die Oberfläche aufgebracht werden. Da die Überprüfung des Auftropfverfahrens auf den alternativen Proben überprüft werden soll, wird sich um das richtige Mischverhältnis zu bestimmen auf die Eigenschaften dieser Proben bezogen. So werden zunächst folgende Annahmen getroffen, um das richtige Mischverhältnis zu bestimmen:

- Die Fläche eines Moleküls wird mit 1 nm^2 abgeschätzt
- Die Oberfläche der Proben beträgt $0,5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm} = 0,25 \cdot 10^{15} \text{ nm}^2$. Daraus ergibt sich, mit der vorherigen Annahme, unmittelbar die Anzahl der Moleküle, die für eine Bedeckung von einer Monolage (ML) notwendig ist
- Keine Moleküle gehen im Mischprozess verloren
- Die Moleküle im Lösungsmittel verteilen sich nach dem Auftropfen homogen über die gesamte Oberfläche

Mit einer Kapillarpipette lassen sich reproduzierbar eine Flüssigkeitsmenge von 10 μl aufnehmen und auftropfen. Löst man 0,18 mg Zn-mesotetraphenyl-Porphin in 100 ml Toluol auf, erhält man pro Tropfen eine Bedeckung von 8 Monolagen. Wird die Lösung um den Faktor 10 verdünnt erhält man 0,8 ML pro Tropfen, was genau in dem gewünschten Bereich liegt.

5.3. Zusammenfassung

Das Toluol scheint dafür geeignet zu sein, die verwendeten Moleküle zu lösen. So konnten Lösungen mit beiden Molekülarten hergestellt werden. Tests an Keramik-

5. Auftropfverfahren für Moleküle

Oberflächen, auf welche mehrere Tropfen einer unverdünnten Lösung (5,9 mg Mg-Phthalocyanin in 100 ml Toluol) aufgetropft werden, zeigen, dass nach dem Verdampfen des Toluols eine Verfärbung der Oberfläche auftritt. Dies lässt darauf schliessen, dass die Moleküle tatsächlich auf der Oberfläche zurückbleiben.

Die Löslichkeiten der Mg-Phthalocyanine konnte auf unter $8,7 \cdot 10^{-6}$ mol pro 100 ml (5,9 mg pro 100 ml) eingegrenzt werden. Bei einem solchen Mischverhältnis erhält man eine übersättigte Lösung, welche man an den Moleküle erkennt, welche sich auf dem Boden des Mischgefäßes absetzen. Die Löslichkeit der Zn-mesotetraphenyl-Porphine liegt im Bereich von $3,35 \cdot 10^{-6}$ mol pro 100 ml (1,8 mg pro 100 ml). Bei diesem Mischverhältnis lagern sich keine sichtbaren Mengen der Moleküle am Boden des Gefäßes ab. Für das Mischverfahren sollte das Ultraschallbad dem Rührfisch vorgezogen werden, da es möglichen Verunreinigungen, welche beim Eintauchen oder Entfernen des Rührfisches entstehen könnten, vorbeugt. Um den Schritt einer weiteren Verdünnung der aufgesetzter Lösungen zu vermeiden, wäre es außerdem sinnvoll mit noch kleineren Pipetten ($\text{Vol} \leq 1 \mu\text{l}$) zu arbeiten. Um eine endgültige Aussage darüber zu treffen, ob ein Aufbringen der Moleküle auf diesem Weg durchführbar ist und ob die Struktur der Moleküle das Auftropfverfahren unbeschadet übersteht, sollte das Verfahren mit dem STM oder AFM überprüft werden.

6. Phthalocyanine auf Silber (100)

In Kap.6 wird das Adsorptionsverhalten von Phthalocyaninen auf einer Silber (100)-Oberfläche untersucht. Eine Silber(100)-Oberfläche besitzt eine quadratische Oberflächenstruktur und der Abstand zum nächsten Nachbarn beträgt $d = 0,289$ nm. Auf der Oberfläche gibt es zwei wichtige Richtungen, die $\langle 110 \rangle$ - und die $\langle 100 \rangle$ -Richtung (s.Abb.6.1). Es werden STM-Bilder von unterschiedlichen Molekül-Präpa-

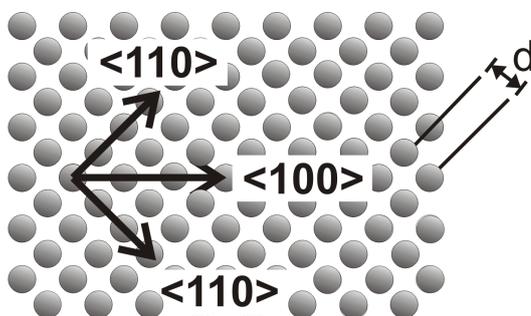


Abbildung 6.1.: Silber(100)-Oberfläche mit Skizzierung der $\langle 110 \rangle$ -Richtung und der $\langle 100 \rangle$ -Richtung der Oberfläche, d = Abstand nächster Nachbarn

rationen auf dieser Oberfläche analysiert. Die Präparationen (s.Tab.6.1) unterscheiden sich sowohl in den aufgebrachtten Molekülen, es wurden Co-Phthalocyanine (Co-Pc) und Cu-Phthalocyanine (Cu-Pc) aufgebracht, als auch in unterschiedlichen Präparationstemperaturen T_P .

Präparation	Moleküle	T_P
Co 1	Co-Phthalocyanine	180 K
Co 2	Co-Phthalocyanine	RT
Co 3	Co-Phthalocyanine	350 K
Cu 1	Cu-Phthalocyanine	100 K
Cu 1	Cu-Phthalocyanine	RT

Tabelle 6.1.: Übersicht über die untersuchten Präparationen mit den jeweiligen Präparationstemperaturen T_P

Die Bilder wurden in einem schnell rasternden selbst entworfenen Aarhus-Typ

STM aufgenommen, welches in einem variablen Temperatur-Bereich betrieben werden kann. Der Druck im STM beträgt bei den Messungen ca. $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Der Präparationsablauf ist in allen Fällen identisch. Die Probe wird zunächst bei 10^{-5} mbar für 1 Stunde einem Argon-Ätz-Prozess unterzogen. Im nächsten Schritt wird die Probe für sechs Minuten bei 630°C ausgeheilt. Ein erneutes Argon-Ätzen für 3 Minuten und eine weitere Ausheil-Phase (90 Sekunden) bei 530°C folgen. Danach können die Moleküle aufgedampft werden.

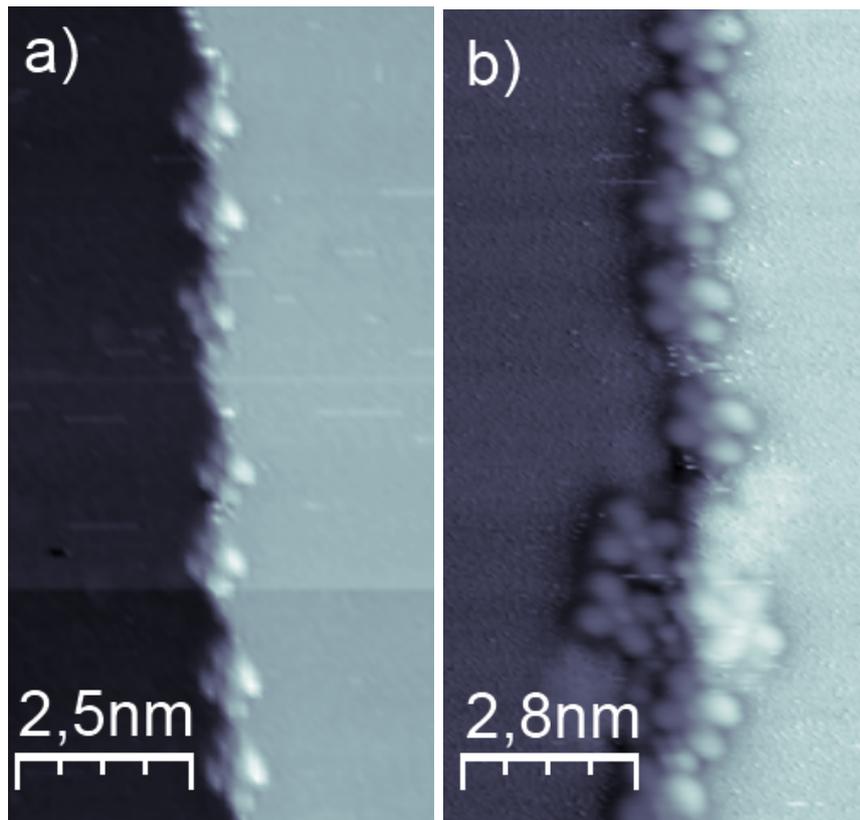


Abbildung 6.2.: a) Cu-Pcs auf Silber(100), adsorbiert an einer Stufenkante, $12,5 \text{ nm} \times 24,2 \text{ nm}$, $I=400 \text{ pA}$ $U=0,092 \text{ V}$ b) Co-Pcs auf Silber(100), $7,4 \text{ nm} \times 14,9 \text{ nm}$, $I=70 \text{ pA}$, $U=0,441 \text{ V}$

In den STM-Bildern aus Abb.6.2 kann man sowohl Cu-Pc (a), als auch Co-Pc (b) erkennen, welche an eine Stufenkante gebunden sind. Im Fall der Cu-Pc kann das zentrale Kupfer-Atom nicht abgebildet werden. Dementsprechend werden einer Gruppe aus vier Erhebungen im STM-Bild jeweils ein Molekül zugeordnet. Die Erhebungen entsprechen den Benzolgruppen des Moleküls (s. Abschn.2.5).

Bei den Co-Pc kann das zentrale Cobalt-Atom abgebildet werden. Das Molekül be-

steht hier also aus vier großen Erhebungen, welche wieder den Benzolgruppen zugeordnet werden können und einer kleineren Erhebung in der Mitte, welche dem Co-Atom zugeordnet wird. Die Moleküle können nur abgebildet werden, wenn sie an eine Stufenkante gebunden sind. Ansonsten bewegen sie sich so schnell über die Oberfläche, dass sie eine Abbildung nicht möglich ist.

Im Verlauf des folgenden Kapitels soll anhand der vorliegenden Messdaten den Einfluss der Präparationstemperatur auf das Bindungsverhalten der Moleküle untersucht werden. Speziell wird hierbei der Bindungswinkel der Moleküle zur Richtung der Stufenkante ausgewertet.

6.1. Auswertungsverfahren

Bei der statistischen Überprüfung des Bindungswinkeln von Molekülen an einer Stufenkante, muss für jedes Molekül der Winkel zwischen Bindungsachse des Moleküls und Richtung der Stufenkante vermessen werden. Dafür wird zunächst die Bindungsachse für jedes Moleküls definiert und anschließend ein Bindungswinkel im Bezug zur Stufenrichtung ausgewählt (zwei Winkel sind möglich). Die Definitionen von Bindungswinkel und Bindungsachse müssen für jedes Molekül reproduzierbar durchführbar sein. Im Fall der Phthalocyanine bietet es sich an eine der Symmetrie-Achsen des Moleküls (vier Möglichkeiten) als Bindungsachse zu wählen. Entscheidet man sich dafür eine Achse zu wählen, welche zwei Benzol-Gruppen schneidet, wird es möglich ein Verfahren anzuwenden, mit welchem konsistent für jedes Molekül eine der beiden möglichen Achsen als Bindungsachse festgelegt wird (s.Abb.6.3). Dafür

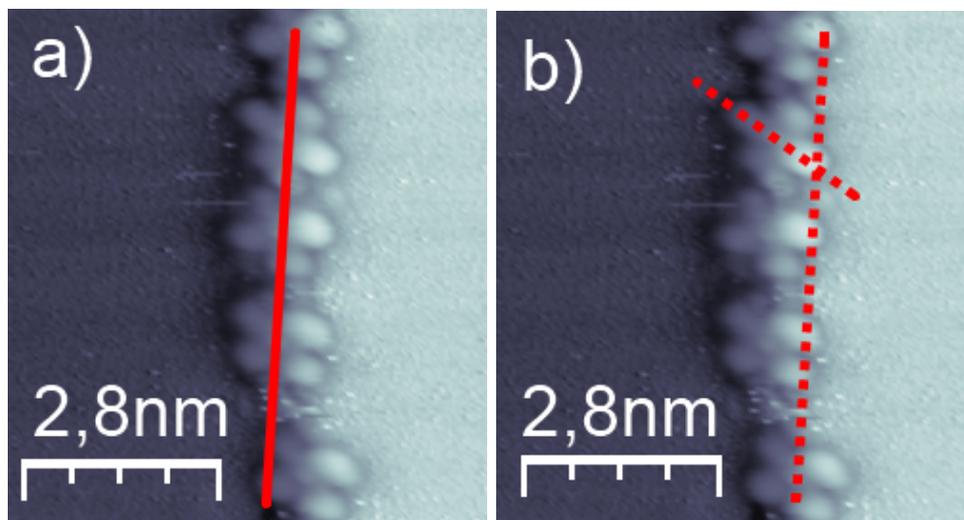


Abbildung 6.3.: a) Festlegung der globalen Stufenrichtung, b) Auswahl der Bindungsachse, Bild: Co-Pcs auf Silber(100), $7,4 \text{ nm} \times 8,3 \text{ nm}$, $I=70 \text{ pA}$, $U= 0,441 \text{ V}$

wird zunächst eine zum globalen Verlauf der Stufenkante parallel verlaufende Gerade gezogen (s.Abb.6.3 a)). Im nächsten Schritt wird der Abstand dieser Gerade zur Stufenkante vergrößert (gestrichelte Linie in Abb.6.3 b)), bis sie nur noch eine Benzol-Gruppe des Moleküls schneidet. Die Bindungsachse des Moleküls wird nun als diejenige Achse festgelegt, welche durch diese Benzol-Gruppe verläuft. Nun muss sich für einen definierten Bindungswinkel entschieden werden. Auf Grund der Symmetrie der Oberfläche sind alle Winkel über 90° zur Stufenrichtung äquivalent zu ihrem Supplementärwinkel. Die Wahl fällt deshalb stets auf den kleineren Bindungswinkel. (s.Abb.6.4 a)). Um einen Überblick über den Einfluss der Richtung der Stu-

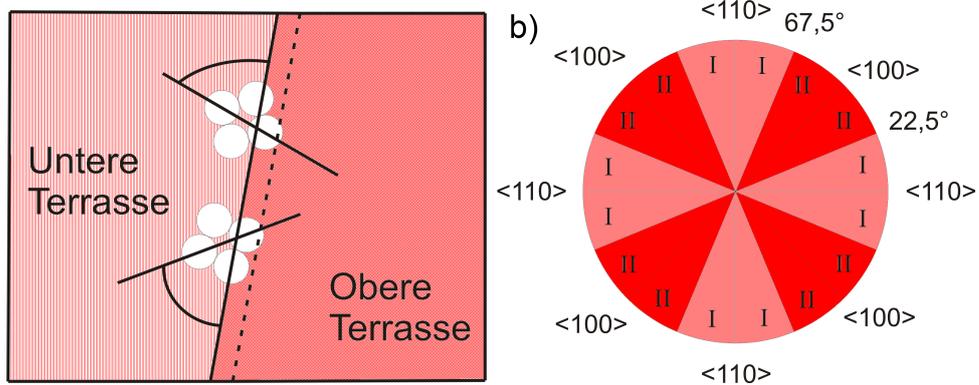


Abbildung 6.4.: a) Wahl des kleineren des Bindungswinkels b): Kategorisierung der Stufenkanten in Typ I und Typ II

fenkanten auf die Orientierung der gebunden Moleküle zu erhalten, wurde zusätzlich eine Kategorisierung der Stufen in zwei Stufentypen vorgenommen (s.Abb.6.4 b)):

- Stufentyp I : Richtung der Stufenkante hat einen Winkel zwischen 0° und $\pm 22,5^\circ$ zu einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung
- Stufentyp II : Richtung der Stufenkante hat einen Winkel zwischen 0° und $\pm 22,5^\circ$ zu einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung

6.2. Bindungswinkel am Stufentyp I

6.2.1. Co-Phthalocyanin bei 180 K

Aus den Messdaten der Co-Pc-Präparation bei 180 K konnten für den Stufentyp I 60 Moleküle ausgewertet werden. Das Histogramm (s. Abb. 6.5) listet dabei die Anzahl der Moleküle mit einem bestimmten Bindungswinkel auf. Man kann ihm einen bevorzugten Bindungswinkel von 85° entnehmen. Die Fehler bei der Bestimmung des Winkels, welche mit $\pm 5^\circ$ für die Winkel-Ungenauigkeit der STM-Messung und mit $\pm 2,5^\circ$ für den Messfehler des Auswertungsverfahrens festgelegt wurden, sind in der Breite der Histogramm-Kategorie von 10° bereits berücksichtigt. Der statistische Fehler, der sich bei einer Anzahl ausgezählter Moleküle n zu \sqrt{n} ergibt, ist in den y-Fehlerbalken markiert. Die Statistik ist für diese Präparation ausreichend um den

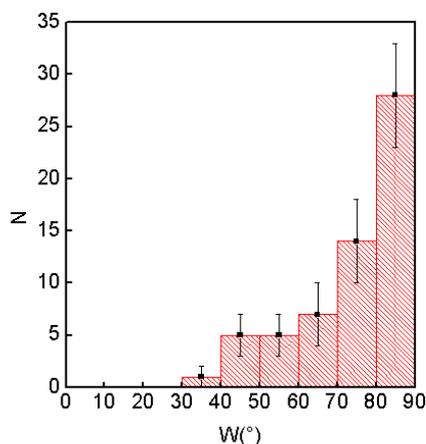


Abbildung 6.5.: Histogramm: Präparation Co-1, ($T=180$ K) für Stufentyp I, N =Anzahl der Moleküle, W =Bindungswinkel

Winkel auf $\pm 5^\circ$ einzugrenzen. In den Bildern zu den Präparationen bei Raumtemperatur und 350 K konnten für Stufentyp I nicht genug Moleküle vermessen werden, um eine statistische Auswertung zu rechtfertigen.

6.2.2. Cu-Phthalocyanin bei 180 K und Raumtemperatur

Die Auswertung der Cu-Pc-Präparation bei 92 K erbrachte 49 geeignete Moleküle für den Stufentyp I. Dem Histogramm dieser Präparation (s.Abb.6.6 a)) kann ein bevorzugter Bindungswinkel bei ca. 85° entnommen werden. Die Statistik lässt hier eine genaue Eingrenzung ($\pm 5^\circ$) zu.

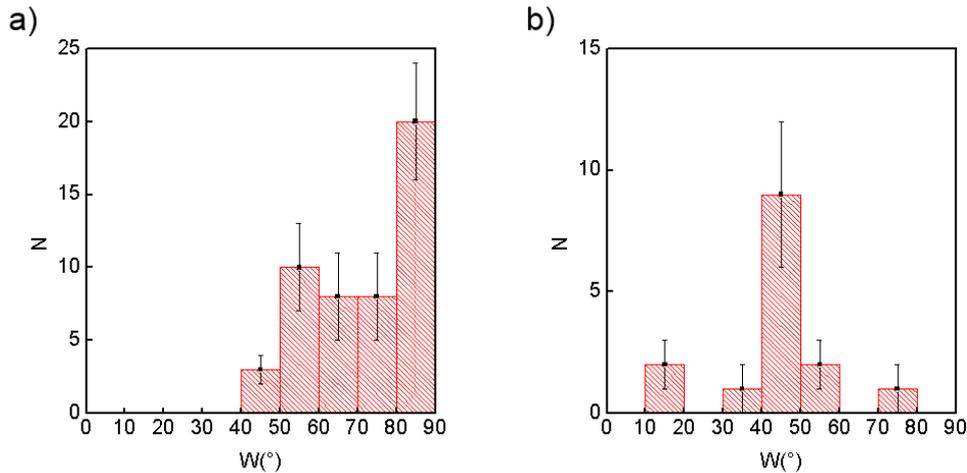


Abbildung 6.6.: Histogramm: Präparation a) Cu-1(T=92 K) und b)Cu-2(T= RT) für Stufentyp I, N=Anzahl der Moleküle, W=Bindungswinkel

In der Präparation der Cu-Pc bei Raumtemperatur konnten für den Stufentyp I nur 15 Moleküle ausgemessen werden (s.Abb.6.6 b)). Die vermessenen Moleküle zeigen einen bevorzugten Bindungswinkel von ca. 45° . Die Zahl der vermessenen Moleküle ist hier jedoch sehr gering. Der Trend, der sich aus der Auswertung dieser Präparation ableiten lässt, bedarf also einer Überprüfung mit einer größeren Anzahl an Molekülen.

6.3. Bindungswinkel am Stufentyp II

6.3.1. Co-Phthalocyanin bei 180 K, Raumtemperatur und 350 K

Aus den Messdaten der Co-Pc-Präparation bei 180 K konnten für den Stufentyp II 36 Moleküle ausgewertet werden. Dem Histogramm (s.Abb.6.7 a)) kann ein be-

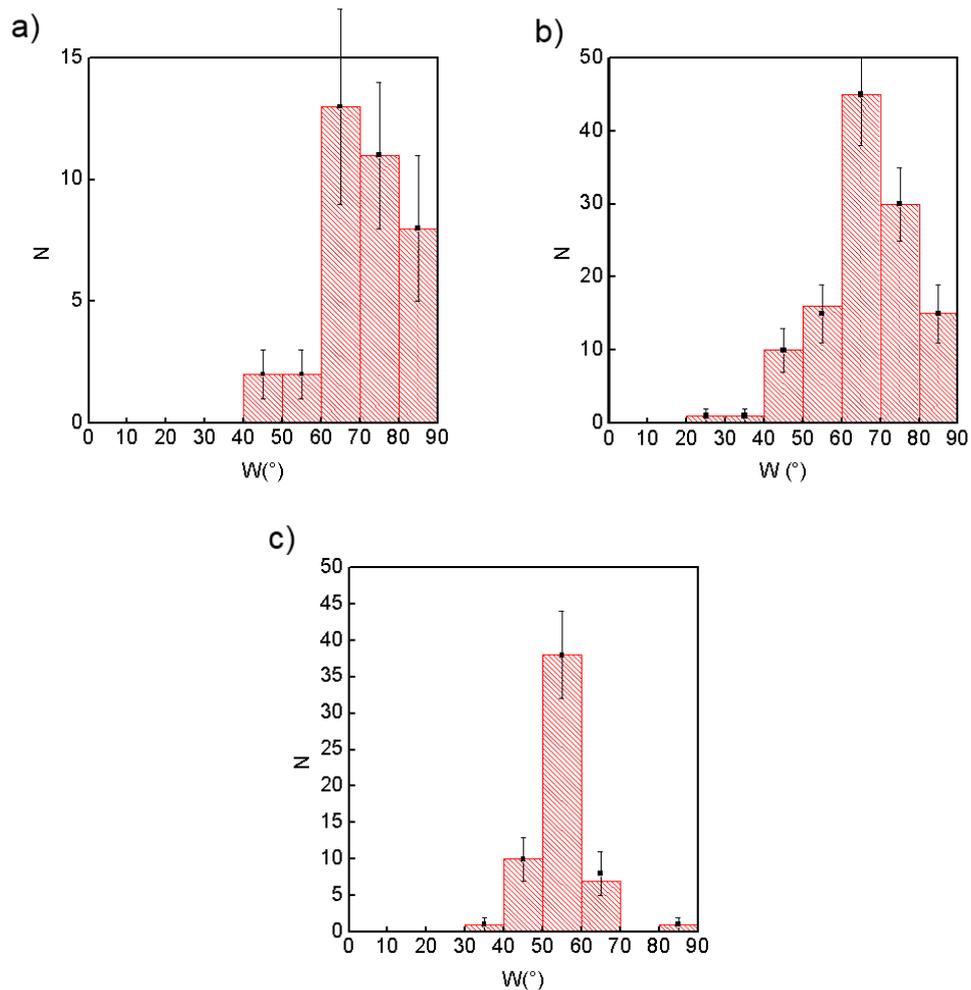


Abbildung 6.7.: Histogramm der Präparationen a) Co-1($T=180$ K) b)Co-2 ($T=RT$) c) Co-3 ($T=350$ K) für Stufentyp II, N =Anzahl der Moleküle, W =Bindungswinkel

vorzugter Bindungswinkel zwischen 75° und 85° entnommen werden. Eine genauere Einordnung ist für diese Präparation aufgrund der kleinen Zahl ausgewerter Moleküle nicht möglich. Der Fit einer Gauss-Kurve erbringt einen Winkel von 75° ,

welcher im Folgenden für diese Präparation angegeben wird.

Für die Co-Pc-Präparation bei Raumtemperatur konnte mit 118 Molekülen für den Stufentyp II, die größte Anzahl verwertbarer Moleküle gefunden werden. Die Statistik (s. Abb. 6.7 b)) zeigt einen bevorzugten Bindungswinkel im Bereich von 65° und ist auf Grund der großen Anzahl ausgewerteter Moleküle anwendbar um den Winkel auf einen Bereich $\pm 5^\circ$ festzulegen.

Die Co-Pc-Präparation bei 350 K lieferte für den Stufentyp II 57 Moleküle, die ausgewertet werden konnten. Es zeigt sich ein bevorzugter Bindungswinkel von 55° (s. Abb. 6.7 c)). Auch dieser Winkel lässt sich mit großer Genauigkeit ($\pm 5^\circ$) festlegen.

6.3.2. Cu-Phthalocyanin bei 92 K, Raumtemperatur

Die Auswertung der Cu-Pc-Präparation bei 92 K erbrachte 65 verwendbare Moleküle für den Stufentyp II. Im Histogramm (s.Abb. 6.8 a)) erkennt man einen bevorzugten Bindungswinkel von 85°. Auch hier liegt eine hinreichend gute Statistik vor um den Winkel auf ($\pm 5^\circ$) einzuzugrenzen.

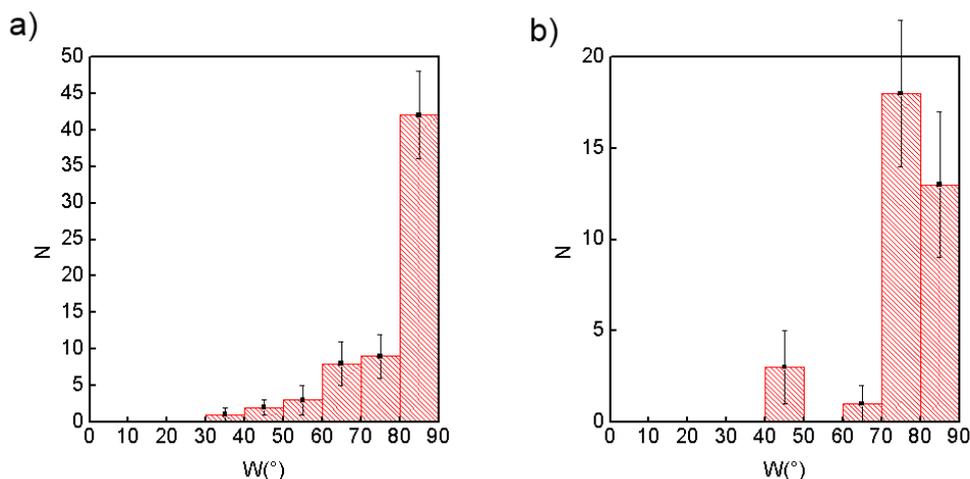


Abbildung 6.8.: Histogramm: Präparationen a) Cu-1(T=92 K) und b)Cu-2 (T=RT) für Stufentyp II, N=Anzahl der Moleküle, W=Bindungswinkel

Die Cu-Pc-Präparation bei Raumtemperatur lieferte 35 auswertbare Moleküle für den Stufentyp II(s.Abb. 6.8 b). Man findet einen bevorzugten Bindungswinkel von zwischen 70° 90° (Gauss-Fit: 78 °).

6.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Auswertungsprozess wurde neben den Bindungswinkeln der Moleküle die Anzahl der vermessenen Stufen und deren jeweiliger Stufentyp protokolliert. Daraus kann ein Verhältnis der Stufentypen zueinander, abhängig von der Präparationstemperatur, ermittelt werden (s.Tab.6.2).

Für die Präparation der Co-Phthalocyanine bei 180 K entnimmt man der Tabelle ein Verhältnis von 15:8 (Typ I : Typ II). Bei Raumtemperatur und 350 K konnten im Verlauf der Auswertung fast keine Stufen des Typs I mehr beobachtet werden. Das Verhältnis der Stufentypen zueinander liegt nun bei 3:24 für RT und 3:13 für 350 K.

Bei den Präparationen der Cu-Phthalocyanine konnte dieses Verhalten nicht festge-

stellt werden. Beide Cu-Pc-Präparationen besitzen ein ausgeglichenes Verhältnis der Stufentypen zueinander. In Tab.6.2 werden außer dem Verhältnis der Stufentypen, die Anzahl der vermessenen Moleküle für den jeweiligen Stufentyp und die bevorzugten Bindungswinkel der Präparationen dargestellt. In den Fällen in denen der Bindungswinkel nicht klar aus der Statistik zu entnehmen ist, wird das Maximum des Gauss-Fits verwendet.

Präparation	T_P	Anzahl der Moleküle		Verhältnis der Stufentypen Typ I : Typ II	Bindungswinkel	
		Typ I	Typ II		Typ I	Typ II
Co-1	180K	60	36	15 : 8	85°	75°
Co-2	RT	5	118	3 : 24		65°
Co-3	350K	6	57	3 : 13		55°
Cu-1	92K	65	49	13 : 14	75°	85°
Cu-2	RT	15	35	6 : 8	45°	78°

Tabelle 6.2.: Übersicht über die Ergebnisse des Auswertungsverfahrens für die verschiedenen Präparationen

Aus den Messdaten ergeben sich somit folgende Erkenntnisse:

Wählt man eine niedrige Präparationstemperatur verhalten sich die Co- und die Cu-Phthalocyanine ähnlich. Beide besitzen bezüglich des Stufentyps I einen Bindungswinkel im Bereich von ca. 80°. Im Bezug zur Stufenkante des Typs II adsorbieren die Moleküle ebenfalls bevorzugt in einem Winkel von ca. 80°.

Erhöht man nun die Präparationstemperatur verhalten sich die Moleküle unterschiedlich. Eine Präparationstemperatur von 300 K (RT), führt im Fall der Co-Pc zu einer Umstrukturierung der Oberfläche. Die Stufenkanten verlaufen nun noch in die $\langle 100 \rangle$ -Richtung der Oberfläche. Da die Silber-Probe vor der Präparation der Moleküle bereits auf eine Temperatur von 930 K geheizt worden ist und bei den 180 K-Präparationen der Stufentyp I noch existiert, kann die Umstrukturierung der Stufen auf der Oberfläche nur von den Molekülen verursacht worden sein.

Es zeigt sich außerdem, dass die Co-Pc-Moleküle an den Stufenkanten des Typs II bei steigender Präparationstemperatur ihren Bindungswinkel verändern. Er wechselt von 75° (180K) über 65° (RT) zu 55° (350 K). Für die unterschiedlichen Präparationen der Cu-Pc-Moleküle zeigt sich keine Umstrukturierung der Stufenkanten. Jedoch richten sich die Cu-Pc-Moleküle an den Stufenkanten des Typs I neu aus und nehmen einen Winkel von 45° an. Die Moleküle an den Stufenkanten des Typs II behalten ihren Bindungswinkel im Bereich von 90°. Ein Molekül mit einem Bindungswinkel von 45° an Stufentyp I, besitzt bezüglich der Oberflächenstruktur der

Silber(100)-Oberfläche die selbe Orientierung wie ein Molekül am Stufentyp II mit einem Bindungswinkel von 90° . Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass der bevorzugte Bindungswinkel stark von der Struktur der Oberfläche beeinflusst wird. Damit lässt sich festhalten:

- Für die Co-Pc- und Cu-Pc-Moleküle scheinen temperaturabhängige, bevorzugte Bindungswinkel bzgl. der beiden Stufentypen zu existieren.
- Die Co-Pc-Moleküle sind bei Präparationstemperaturen ab 300K in der Lage die Oberfläche in der Art umzustrukturieren, dass die Stufenkanten nun noch in die $\langle 100 \rangle$ -Richtung verlaufen. Dieser Effekt tritt bei den Cu-Pc-Molekülen nicht auf.
- Die Cu-Pc-Moleküle an der Stufenkanten des Typs I richten sich bei steigender Präparationstemperatur so aus, dass ihre Orientierung bzgl. der Silberoberfläche sich der Orientierung der Cu-Pc-Moleküle vom Stufentyp II annähert.
- Die Anzahl der gemessenen Moleküle ist für einige der Präparationen zu gering, um die zuvor geschilderten Erkenntnisse klar zu belegen, sodass eine Auswertung mit einer größeren Anzahl vermessbarer Moleküle und Stufenkanten durchgeführt werden sollte. Dabei sollte besonders auf das Verhältnis der Stufenkanten zueinander geachtet werden, um auszuschließen, dass es sich bei den gemachten Beobachtungen um lokale Effekte handelt. Weiterhin wäre es interessant, Messungen der Cu-Pc-Moleküle bei höherer Präparationstemperatur zu erhalten, um auch in diesem Temperaturbereich eine Aussage über ihr Verhalten abzuleiten.

Zum Abschluss sollen die gefundenen Bindungswinkel, an den jeweiligen Stufentypen schematisch dargestellt werden (s. Abb. 6.9 und Abb. 6.10). Es wird dabei angenommen, dass sich das Metall-Ion im Zentrum des Moleküls über einem vierfachen Muldenplatz der unteren Terrasse befindet. Der Winkel der Präparation Cu-2 bzgl. Stufentyp I wird als 75° dargestellt.

Die roten Gitterpunkte markieren die höhere Terrasse und die schwarze Linie die Bindungsachse des Moleküls. Hier muss betont werden, dass über die tatsächliche Position des zentralen Metall-Atoms keine weiteren Informationen vorliegen, es könnte auch auf einem on-Top-Platz, über einem Silberatom gebunden sein. Die Bilder zeigen somit nur eine der Möglichkeiten auf, wie die Moleküle an die Stufenkante binden könnten. Zur Vereinfachungen sind hier die $\langle 110 \rangle$ -Richtung als Vertreter für den Stufentyp I und die $\langle 100 \rangle$ -Richtung als Vertreter für den Stufentyp II abgebildet.

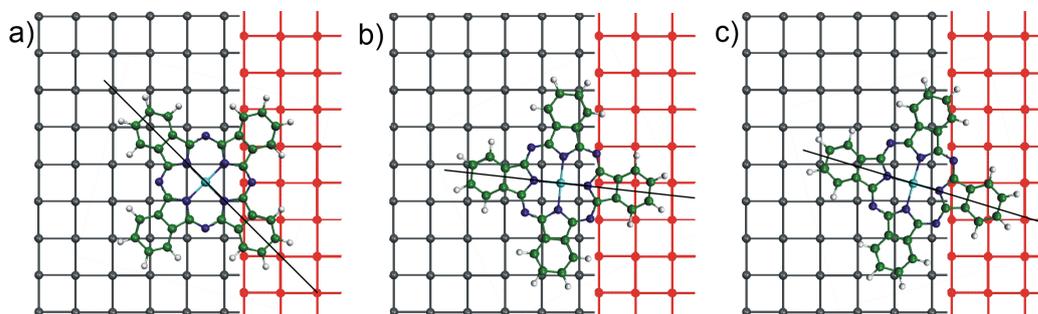


Abbildung 6.9.: Moleküle an den Stufenkanten des Typs I: a) 45° (Präparation Cu-2) , b) 85° (Präparation Co-1) und c) 75° (Präparation Cu-1)

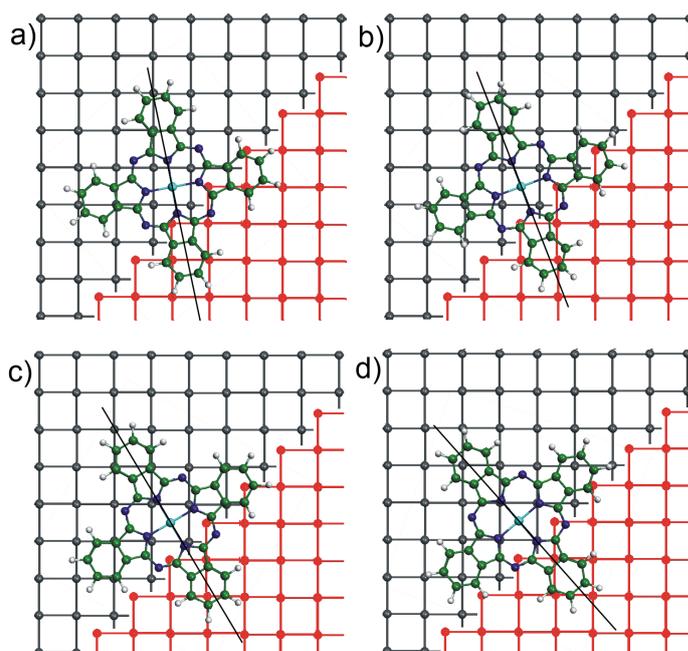


Abbildung 6.10.: Moleküle an den Stufenkanten des Typs II: a) 55° (Präparation Co-3), b) 65° (Präparation Co-2) , c) 75° (Präparationen Co-1 und Co-2) und d) 85° (Präparation Cu-1)

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Bachelorarbeit wurde eine Probe aus nanoporöses Aluminiumoxid mit dem AFM vermessen. Die Probe erwies sich, mit einem Porendurchmesser von 80 nm und einem Porenabstand von 25 nm, als ungeeignet für eine Vermessung unter dem STM.

Um das Auftropfverfahren auch mit dem STM überprüfen zu können, wurde ein Herstellungsverfahren für eine alternative Probe, bestehend aus einem Aluminiumoxid-Träger und einer aufgedampften Goldschicht, entwickelt. Die Oberfläche der produzierten Proben besaß zu große Unebenheiten um eine Auflösung von darauf aufgebraute Moleküle mit dem STM zu ermöglichen. Sie wurden daher einem Ausheiz-Prozess unterzogen. Das Ergebnis des Ausheiz-Prozesses wurde anschließend mit dem STM überprüft. Der Ausheiz-Prozess führte zu einer Rekonstruktion der Oberfläche und glättete sie dadurch auf der Nanometer-Skala.

Die Entwicklung des Auftropfverfahrens für Moleküle per Lösungsmittel wurde im Wesentlichen abgeschlossen. Die Löslichkeiten der verwendeten Moleküle im Lösungsmittel konnten abgeschätzt werden und der Mischprozess der Lösung wurde optimiert. Erste optische Tests an Keramikoberflächen deuten darauf hin, dass das Aufbringen von Molekülen auf eine Oberfläche mit dem Verfahren möglich ist.

Im weiteren Verlauf der Bachelorarbeit wurden Co- und Cu-Phthalocyanine auf einer Silber(100)- Oberfläche untersucht. Es wurde ein Auswertungsverfahren für die STM-Bilder der unterschiedlichen Präparationen entwickelt. Dieses ermöglicht es, eine statistische Auswertung der Bilder hinsichtlich des Bindungswinkels der Moleküle an zwei verschiedenen Stufentypen vorzunehmen. Durch die Auswertung wurden interessante Effekte beobachtet. So existieren für die Co-Pc- und Cu-Pc-Moleküle temperaturabhängige bevorzugte Bindungswinkel hinsichtlich der beiden Stufentypen. Die Co-Pc-Moleküle scheinen außerdem mit steigender Präparationstemperatur eine Neuordnung der Stufenkanten auf der Silberoberfläche zu verursachen. Bei den Cu-Pc-Molekülen konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden.

So eröffnen sich zum Ende der Bachelorarbeit einige Möglichkeiten für weitere Untersuchungen: Das Auftropfverfahren wurde soweit vorbereitet, dass einer abschließenden Überprüfung mit dem AFM oder STM nichts mehr im Wege steht.

Der in der Arbeit beobachtete positive Effekt des Ausheiz-Prozesses auf die Oberflächenstruktur der mit Gold bedampften Aluminiumoxid-Proben bedarf einer genaueren Untersuchung. Im Verlauf der Arbeit konnten nicht genug Messdaten ge-

sammelt werden um den Effekt zweifelsfrei zu bestätigen.

Das Verhalten der Co-Pc- und Cu-Pc-Moleküle auf der Silber(100)-Oberfläche sollte weiter untersucht werden. Da die Anzahl der ausgewerteten Moleküle in einigen Fällen zu klein ist, um die aufgezeigten Effekte zweifelsfrei zu bestätigen. Um den statistischen Fehler gering zu halten, sollte bei den nächsten Messungen vor allem darauf geachtet werden, eine große Anzahl von auswertbaren Molekülen an möglichst vielen verschiedenen Stufenkanten zu erhalten. Außerdem wäre es interessant für die Cu-Pc-Moleküle Präparationen bei höheren Temperaturen durchzuführen, um auch ihr Verhalten in diesem Temperaturbereich weiter zu erforschen.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Funktionsprinzip des STM	9
2.2. Aufbau eines AFMs	11
2.3. Porphyrin-Molekül	13
2.4. Verwandtschaft zwischen Porphyrin und Phthalocyanin	14
3.1. SEM-Bild des nanoporösen Aluminiumoxids	15
3.2. Herstellungsprozess des nanoporöses Aluminiumoxids	16
3.3. Anforderungen an die Probengeometrie des nanoporöses Alumiumoxids	17
3.4. Anfatec AFM	19
3.5. Übersicht über die nanoporösen Aluminiumoxid-Proben	20
3.6. AFM-Bild einer nanoporöse Aluminiumoxid-Probe	21
3.7. Höhenprofil aus Abb.3.6	22
4.1. Skizze zum Aufbau der goldbedampften Aluminiumoxid-Probe . . .	23
4.2. Skizze zum Aufbau der Bedampfvorrichtung	24
4.3. Hergestellte Proben und mikroskopische Vergrößerungen ihrer Ober- flächen	26
4.4. Nanosurf-STM	28
4.5. STM-Bild der unausgeheizten Probe und Histogramm der Höhenver- teilung	29
4.6. STM-Bild der ausgeheizten Probe und Histogramm der Höhenverteilung	30
5.1. Schematische Darstellung von Toluol, Mg-Phthalocyanine und Zn- mesotetraphenyl-Porphin	34
6.1. Silber(100)-Oberfläche	37
6.2. STM-Bild der Co- und Cu-Phthalocyanine auf Silber(100)	38
6.3. Bestimmung der Stufenrichtung und Festlegung Bindungsachse . . .	40
6.4. Winkelauswahl und Kategorisierung der Stufenkanten	41
6.5. Histogramm: Präparation Co-1 für Stufentyp I	42
6.6. Histogramm: Präparationen Cu-1 und Cu-2 für Stufentyp I	43
6.7. Histogramm: Präparationen Co-1, Co-2, und Co-3 für Stufentyp II .	44
6.8. Histogramm: Präparationen Cu-1 und Cu-2 für Stufentyp II	46

6.9. Skizzierung der Bindungswinkel an den Stufen der Silberoberfläche Teil 1	49
6.10. Skizzierung der Bindungswinkel an den Stufen der Silberoberfläche Teil 2	49

Literaturverzeichnis

- [1] G.E.Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics Magazine **38**, 114 (1965). 5
- [2] M. T. Bohr, *Nanotechnology Goals and Challenges for Electronic Applications*, Phys. Rev. Lett. **1**, 56 (2002). 5
- [3] M. A. Aviram, *Molecular Rectifiers*, Chem. Phys. Lett **29**, 277 (1974). 5
- [4] K. J. F. Isabel Fernandez Torrente und J. I. Pascual, *Spectroscopy of C60 single molecules: the role of screening on energy level alignment*, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 184001 (2008). 5
- [5] P. L. H D Yan, *Iron/Nickel Nanowire growth in Anodic Aluminum Oxide Templates: Transfer of Length Scales and Periodicity*, J. Phys.: Conf. Ser. **145**, 012079 (2009). 5, 15
- [6] H. R. G. Binnig, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982). 9
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982). 9
- [8] F. Schwabl, *Quantenmechanik* (Springer-Verlag, Berlin, 1998). 9
- [9] A. K. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Kiel, <http://www.ieap.uni-kiel.de/surface/ag-kipp/stm/stm.htm> (unpublished). 9
- [10] C. Q. G. Binnig, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (2003). 10
- [11] F. J. Giessibl, *Advances in atomic force Microscopy*, Rev. Mod. Phys. **75**, 949 (2003). 10
- [12] <http://marvin.iep.physik.uni-essen.de/wirbelstrom.html> (Universität Duisburg Essen, 2010). 11
- [13] A.-R. Tenea, *Synthese substituierter Porphyrine als potentielle Energiespeicher*, Dissertation, Mathematische-Naturwissenschaftliche Fakultät, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2004. 12, 13

- [14] G. P. Moss, *Nomenclature of Tetrapyrroles*, Pure Appl. Chem. **59**, 779 (1987). 13
- [15] M. Gouterman, *Spectra of porphyrins*, Journal of Molecular Spectroscopy **6**, 138 (1961). 13, 33
- [16] G. H. W. Martin Gouterman, *Spectra of porphyrins : Part II. The Four Orbital Model*, Journal of Molecular Spectroscopy **11**, 108 (1963). 13
- [17] M. G. Charles Weiss, Hiroshi Kobayashi, *Spectra of porphyrins : Part III. Self-consistent molecular orbital calculations of porphyrin and related ring systems*, Journal of Molecular Spectroscopy **16**, 415 (1965). 13
- [18] B. Roeder, D. Naether, T. Lewald, M. Braune, C. Nowak und W. Freyer, *Photophysical properties and photodynamic activity in vivo of some tetrapyrroles*, Biophysical Chemistry **35**, 303 (1990). 13
- [19] E. B. Fabrice Odobel, *Porphyrin dyes for TiO₂ sensitization*, J. Mater. Chem. **13**, 502 (2003). 13
- [20] S. B. Brown und D. Kesselt, *Cancer and Porphyrins - Photochemotherapy*, Molec. Aspects Med. **11**, 99 (1990). 13
- [21] O. Bartels, *Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften von Phthalocyanin-Molekularsiebkompositen, in der photokatalysierten Oxidation von Natriumsulfid*, Dissertation, Fachbereich Biologie/Chemie, Universität Bremen, 2003. 14
- [22] M. Mehlhorn und K. Morgenstern, *Faceting during the Transformation of Amorphous to Crystalline Ice*, Phys. Rev. Lett. **99**, 246101 (2007). 17
- [23] S. Corcoran, R. Colton, E. T. Lilleodden und W. W. Gerberich, *Anomalous plastic deformation at surfaces: Nanoindentation of gold single crystals*, Phys. Rev. B **55**, R16057 (1997). 30
- [24] I. K.M. Robinson und W. O'Gradya, *Structure of Au(100) and Au(111) single crystals surfaces prepared by flame annealing*, Surface Science **262**, 387 (1992). 30
- [25] M. Nappa und J. S. Valentine, *The Influence of Axial Ligands on Metalloporphyrin Visible Absorption Spectra. Complexes of Tetraphenylporphinatozinc*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5075 (1978). 33
- [26] G. Cory, H. Hirose und M. C. Zerner, *Calculated Structures and Electronic Absorption Spectroscopy for Magnesium Phthalocyanine and Its Anion Radical*, Inorg. Chem. **34**, 2969 (1996). 34

A. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zunächst bei Prof. Dr. Karina Morgenstern dafür bedanken, dass ich die Bachelorarbeit in ihrer Arbeitsgruppe durchführen durfte. Ich habe in dieser Zeit viel gelernt.

Bei Fatih Kalkan möchte ich mich für die gute Betreuung im Rahmen dieser Arbeit bedanken. Danke auch für die Kicker-Lehrstunden.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Grażyna Antczak dafür, dass sie mir einen Teil ihrer Messdaten zur Verfügung stellte und mich bei deren Auswertung angeleitet hat.

Dafür, dass er die Co-Korrektur meiner Arbeit übernommen hat, danke ich P.D. Dr. Christoph Tegenkamp.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe: Carsten Sprodowski, Friederike Matthaei, Christopher Zaum, Sarah Heidorn, David Krüger, Jörg Henzl, und Cord Betram für die gute ATMOSphäre in der Arbeitsgruppe.

Danke möchte ich weiterhin Hongdan Yan von der TU Braunschweig, die mir geduldig alle aufkommenden Fragen beantwortet hat.

Ein weiterer Dank geht an meine Eltern. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen: Danke dafür, dass ihr mich immer, in allem was ich tue, unterstützt!

Henning möchte ich dafür danken, dass ich mich immer auf ihn verlassen kann!

Der größte Dank geht an Nele: Danke für deine grenzenlose Geduld, das Verständnis und die Unterstützung.

B. Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln erstellt zu haben.

Hannover, 6. September 2010

(Steffen Kaufer)