

Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Magnesium-Phthalocyanin auf dünnen Goldschichten

Bachelor-Arbeit von Ivan Soldo

14. Oktober 2015

Betreut durch Prof. Dr. Karina Morgenstern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theorie	4
2.1	Rastertunnelmikroskopie	4
2.1.1	Tunneleffekt & Tunnelstrom	4
2.1.2	Piezoeffekt	5
2.1.3	Messprinzip des STMs	6
2.2	Das Präparat	7
2.2.1	Gold und Gold auf Mica	7
2.2.2	Mica-Substrat	8
2.2.3	Magnesium-Phthalocyanin	9
3	Versuchsaufbau und Experimentelles	10
3.1	DI-STM	10
3.2	Verdampfer	11
3.3	Probenpräparation	12
3.3.1	Goldbeschichtung von Mica	12
3.3.2	Flame-Annealing des Au/Mica-Substrats	12
3.3.3	Deposition von Magnesium-Phthalocyanin	12
4	Messergebnisse und Diskussion	15
4.1	Charakterisierung der Goldstrukturen auf Mica	15
4.2	Au/Mica nach Flame-Annealing	21
4.3	Strukturen von Magnesium-Phthalocyanin auf Au/Mica	24
4.3.1	Aufdampfen	24
4.3.2	Auftropfen einer MgPc-Lösung	30
4.3.3	Ablagerung der MgPc-Moleküle in einer Lösung	33
5	Zusammenfassung und Ausblick	34

1 Einleitung

Im Jahre 1981 wurde mit dem Rastertunnelmikroskop das erste Rastersondenmikroskop von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer entwickelt [1]. Dafür wurden sie bereits 1986 gemeinsam mit Ernst Ruska mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Dank dieser revolutionären Erfindung wurde die grundlegende Erforschung der Oberfläche in der Physik und in Anwendungsfeldern weit darüber hinaus ermöglicht [2]. Mittels der nun verfügbaren atomaren Auflösung im Realraum war es z.B. endlich möglich geworden, die bis dato ungeklärte Frage nach der Beschaffenheit der Si(111)-7x7-Oberflächenrekonstruktion mit einem Rasterkraftmikroskop zu beantworten [3]. Es lassen sich mittlerweile mittels rastertunnelmikroskopischer Mechanismen sogar einzelne Atome und kleine Moleküle kontrolliert manipulieren [4].

Magnesium-Phthalocyanin gehört zur Gruppe der künstlich hergestellten Metall-Phthalocyanine. Sie sind strukturell verwandt mit dem Porphyrin. Das Porphyrin stellt das Grundgerüst für viele wichtige Verbindungen wie dem Chlorophyll für die Photosynthese bei Pflanzen oder dem Hämoglobin für den Sauerstofftransport im menschlichen Körper dar. Die Phthalocyanine besitzen einen ausgeprägten aromatischen Charakter und sind deswegen äußerst photo- und thermostabil. Dies und die preisgünstig Synthese der Phthalocyanine sind der Grund für die intensive Farbigekeit der Phthalocyanine und qualifiziert sie schon seit den 30er Jahren des vorigen Jahrhunderts für den Einsatz als organische Pigmente. Im Zuge des technischen Fortschritts offenbarten sich jedoch immer wieder neue Einsatzmöglichkeiten für die Phthalocyanine. So fanden Phthalocyanine im Laufe der Jahre Verwendung in CDs, in Flüssigkristallbildschirmen und als Photoleiter in Laserdruckern [5].

Ein neues Anwendungsfeld für Phthalocyanine ist der Einsatz in organischen Solarzellen. Wichtig für den Einsatz als molekulare Elektronik ist das intermolekulare Verhalten. Auf Oberflächen adsorbierte Moleküle können langreichweitige Netze mit halbleitenden Eigenschaften bilden. In dieser Hinsicht ist Magnesium-Phthalocyanin weitgehend unbekannt in seinen Eigenschaften.

Diese Arbeit soll dazu dienen, Magnesium-Phthalocyanin auf Oberflächen zu charakterisieren. Gold dient dabei als einfaches, bekanntes, inertes und leitfähiges Substrat. Dazu werden die Magnesium-Phthalocyanine im Hinblick auf ihr intermolekulares Verhalten zueinander untersucht. Es soll an Hand von Untersuchungen der Höhen festgestellt werden, inwiefern Magnesium-Phthalocyanine sich auf der Goldoberfläche selbstorganisieren. Geprüft werden soll, ob es bevorzugt zur Bildung hoher Molekülaggregate oder eher zu flachen Molekülschichten auf der Goldfläche kommt.

2 Theorie

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (kurz: STM¹) lässt sich unter dem Oberbegriff Rastersondenmikroskop (kurz: SPM²) zusammenfassen. Grundlegendes Prinzip eines SPMs ist das Nutzen einer abstandsabhängigen Wechselwirkung zwischen einer Sonde, deren Apex idealerweise aus einem Atom besteht, und einer zu untersuchenden festen Probenoberfläche. Der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche hängt von der zu untersuchenden Wechselwirkung ab. Die Spitze wird rasterförmig über die Oberfläche gesteuert. Mittels einer Rückkopplungsschleife wird die Wechselwirkung auf einem konstanten Soll-Wert gehalten. Treten nun von diesem Soll-Wert abweichende Ist-Werte auf, korrigiert die Rückkopplungsschleife den Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche, um den Soll-Wert wieder zu erhalten. Die aus diesem Regelsignal entstehende orts aufgelöste Distribution der Wechselwirkung lässt sich u.a. als Topographie der Probenoberfläche interpretieren.

2.1.1 Tunneleffekt & Tunnelstrom

Die beim STM genutzte Wechselwirkung zur Untersuchung der Topographie einer Oberfläche ist der Tunnelstrom. Dieser wird durch den quantenmechanischen Tunneleffekt verursacht.

Der Tunneleffekt tritt bei Elementarteilchen wie zum Beispiel Elektronen auf. Nach den Regeln der klassischen Mechanik ist es für ein Teilchen mit der Energie E nicht möglich, eine Potentialbarriere der Energie $V_0 > E$ zu überwinden. Das Teilchen würde an einer solchen Barriere komplett reflektiert werden. Allerdings konnte mit Hilfe von Experimenten und der Quantenmechanik gezeigt werden, dass eine Transmission von solchen Teilchen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit stattfindet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit solcher Teilchen wird durch das Amplitudenquadrat von Wellenfunktionen beschrieben. Diese wird als Lösung der Schrödingergleichung erhalten. Abbildung.1 zeigt den vereinfachten Fall einer eindimensionalen, rechteckigen Potentialbarriere. In der Potentialbarriere nimmt die Amplitude mit der Breite L der Barriere exponentiell ab. Im Bereich $Ort > L$ ist die Amplitude nicht null. Außerdem bleibt die Energie des Teilchens bleibt erhalten.

Bei endlichen Potentialbarrieren gilt für die Transmission T eines Teilchens die Näherungsformel [6]:

$$T = 16 \cdot \frac{E}{V_0} \cdot \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) \cdot \exp\left(\frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \cdot (-2L)\right) \quad (1)$$

¹aus dem Englischen: Scanning Tunneling Microscope

²aus dem Englischen: Scanning Probe Microscope

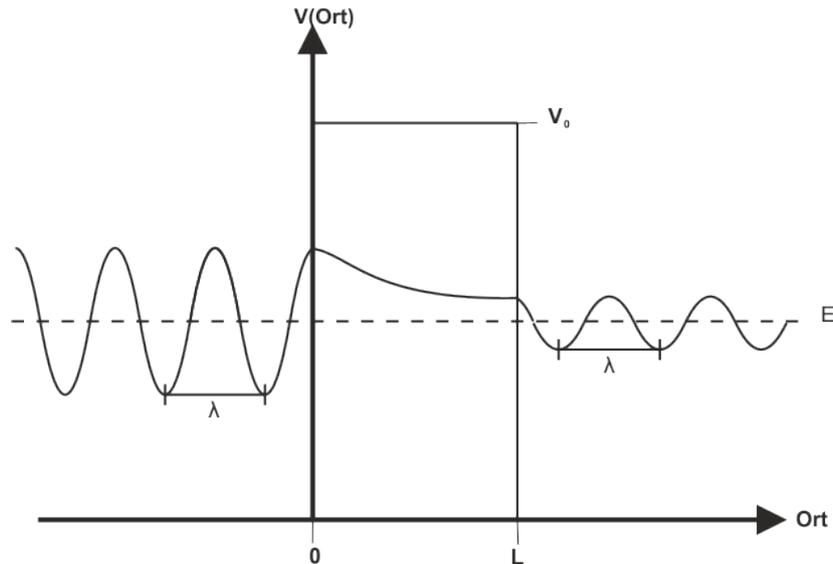


Abbildung 1: Skizze zum Tunneleffekt. Die Abbildung zeigt den Verlauf der Wellenfunktion eines Teilchens mit der Energie E an. Es ist der exponentielle Abfall der Wellenfunktion im Bereich $0 > \text{Ort} > L$ zu sehen. Nach Verlassen der Potentialbarriere hat sich die Amplitude der Wellenfunktion verringert. Die Energie des Teilchens ändert sich nicht. Dies wird durch die gleich bleibende Wellenlänge λ vor Eintritt und nach Verlassen der Barriere deutlich.

Dabei ist m die Masse des betrachteten Teilchens und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum.

Aus Gleichung (1) geht hervor, dass die Transmission eines Teilchens exponentiell mit der Breite abnimmt.

2.1.2 Piezoeffekt

Da der Tunnelstrom äußerst abstandsempfindlich reagiert (Veränderung um den Faktor 10 pro 0,1 nm), braucht es einen gut reproduzierbaren Steuerungsmechanismus zur Durchführung von exakten Versetzungen der Spitze. Dafür geeignet sind Kristalle, die den piezoelektrischen Effekt aufweisen. Wird auf diese Kristalle eine mechanische Kraft ausgeübt, kommt es zu einer Verschiebung der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte in die jeweils entgegengesetzte Richtung. Dies führt zu einer Bildung von elektrischen Dipolen (und somit Spannungen), die in der Summe ein elektrisches Feld über den gesamten Kristall erzeugen [7]. Der Vorgang wird als direkter piezoelektrischer Effekt bezeichnet.

Wird ein äußeres elektrisches Feld an den Kristall angelegt, verschieben sich ebenfalls die Ladungsschwerpunkte. Als Konsequenzen ergeben sich innere mechanische Spannungen, welche den Kristall deformieren. Dies ist als inverser oder reziproker piezoelektrischer Effekt bekannt.

Unter gleichzeitiger Ausnutzung der hohen Piezowiderstände wurde so 1992 von Tor- tense, Barret und Quate mit einem Rasterkraftmikroskop eine vertikale Auflösung von $0,1 \text{ \AA}$ erreicht [8].

2.1.3 Messprinzip des STMs

Beim STM wird als Sonde eine elektrisch leitfähige Spitze benutzt. Die Spitze wird auf wenige Angström an die ebenfalls leitfähige Probenoberfläche angenähert [9][10][11]. Zwischen Spitze und Probenoberfläche befindet sich ein Vakuum. Das Vakuum mit der Energie E_{Vak} stellt hierbei die Potentialbarriere dar. Durch die Annäherung kommt es zu einer Überlappung der Wellenfunktionen von Spitze und Probenoberfläche. Wird eine negative Tunnelspannung U_T angelegt, ergibt sich zwischen dem Fermi-Niveau der Spitze $E_{F,Spitze}$ und dem Fermi-Niveau der Probenoberfläche $E_{F,Probe}$ eine Differenz der Größe $e \cdot U_T$. Die Größe e steht hier für die Elementarladung. Wegen der Potentialdifferenz entstehen auf Seiten der Probenoberfläche im Leitungsband unbesetzte Zustände oberhalb von $E_{F,Probe}$. Elektronen können nun auf Grund des Tunneleffektes vom Leitungsband der Spitze durch das Vakuum „tunneln“ und die freien Zustände besetzen [12]. Dadurch kann der elektrische Tunnelstrom I_T fließen, ohne dass es zur Berührung von Spitze und Probenoberfläche kommt.

Der Tunnelstrom I_T wird durch folgenden Ausdruck näherungsweise beschrieben werden

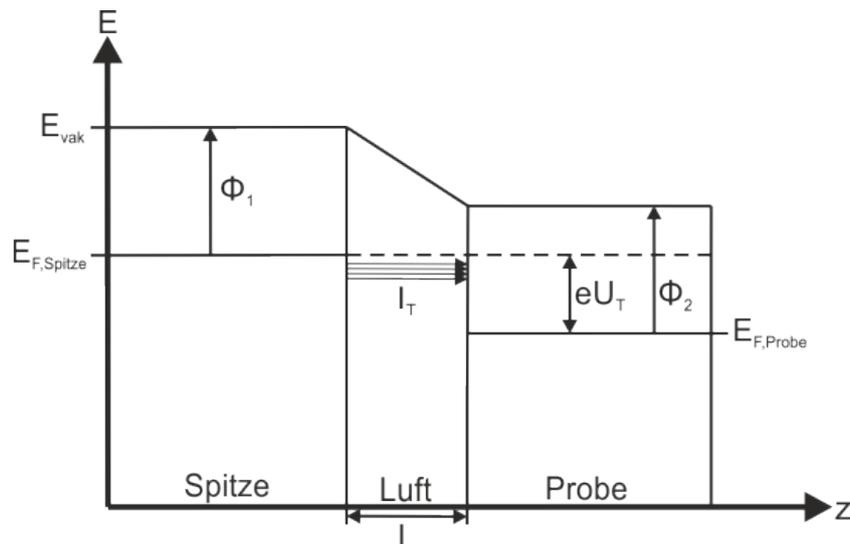


Abbildung 2: Tunnelbarriere zwischen Spitze und Probe bei angelegter Spannung. Die Probe liegt auf positivem Potential. Der Einfachheit halber wird $\Phi_1 = \Phi_2$ gesetzt.

[7]:

$$I_T \sim U_T \exp\left(-A \cdot \sqrt{\Phi_{1,2}} \cdot L\right) \quad (2)$$

Der Tunnelstrom ist demzufolge exponentiell abhängig vom Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche L sowie von der Wurzel der Höhe der Tunnelbarriere mit $A = 1.025eV^{-1/2}\text{\AA}^{-1}$). Zusätzlich besteht eine lineare Abhängigkeit von der angelegten Spannung U_T . Der Tunnelkontakt zeigt also näherungsweise ohmsches Verhalten.

Die atomare Auflösung des STMs ist ein Resultat der exponentiellen Abstandsabhängigkeit zwischen Spitze und Probenoberfläche. Der resultierende Tunnelstrom nimmt nach Gleichung (2) durch Erhöhung des Abstandes zwischen Spitze und Probe um 1\AA um den Faktor 10 ab.

Es lässt sich entweder die Spitze oder die Probe bewegen. Soll die Spitze bewegt werden, wird diese wie in Abb.3 an einem Piezoscanner fixiert. Der Piezoscanner als Steuerungsmechanismus ermöglicht es, die Spitze sowohl lateral (in P_x -, P_y -Richtung) als auch vertikal (P_z -Richtung) zu bewegen. Mit Hilfe der lateralen Bewegung wird eine bestimmte Fläche der Probenoberfläche abgerastert. Um aus der vertikalen Bewegung Informationen über die Beschaffenheit der Probentopographie zu erhalten, kann das STM auf zwei Arten betrieben werden:

Konstant-Strom-Modus: Bei dem Konstant-Strom-Modus wird der Tunnelstrom beim Abrastern konstant gehalten. Eine Steuerelektronik reguliert die Piezospaltung U_{Piezo} und somit den Abstand zwischen Spitze und Probe, damit bei Topographieänderungen der Tunnelstrom auf dem Sollwert bleibt. Aus diesem Regelsignal entsteht das Höhenprofil der Probe.

Konstant-Höhen-Modus: In diesem Modus wird die Höhe der Spitze konstant gehalten. Die Informationen über Probentopographie werden aus der Änderung des Tunnelstroms erlangt.

STM-Bilder sind letztendlich Abbildungen der lokalen elektronischen Zustandsdichten [10]. Folglich können Spitzen- und Oberflächenartefakte Strukturen vortäuschen, die nicht existieren. Es ist also wichtig, mit einer möglichst feinen Spitze zu arbeiten. Der Betrieb eines STMs im Vakuum minimiert die Wahrscheinlichkeit von unerwünschten Kontaminationen der Oberfläche.

2.2 Das Präparat

2.2.1 Gold und Gold auf Mica

Gold (chemisches Symbol Au) ist ein Übergangsmetall der zwölften Gruppe und hat die Kernladungszahl 79. Es lässt sich aufgrund seiner Eigenschaft als chemisch inerte Substanz und seiner gut untersuchten Struktur hervorragend als Substrat für STM-Messungen verwenden. Metallisches Gold kristallisiert im kubischen Gittersystem. Mathematisch beschreiben lässt sich die Position der Gold-Atome mit dem kubisch-flächenzentriertem Bravais-Gitter (kurz: fcc³). Dabei belegen Au-Atome die Ecken und Flächenzentren der kubischen Elementarzelle, was einer dichtesten Kugelpackung entspricht. Die

³aus dem Englischen: face centered cubic

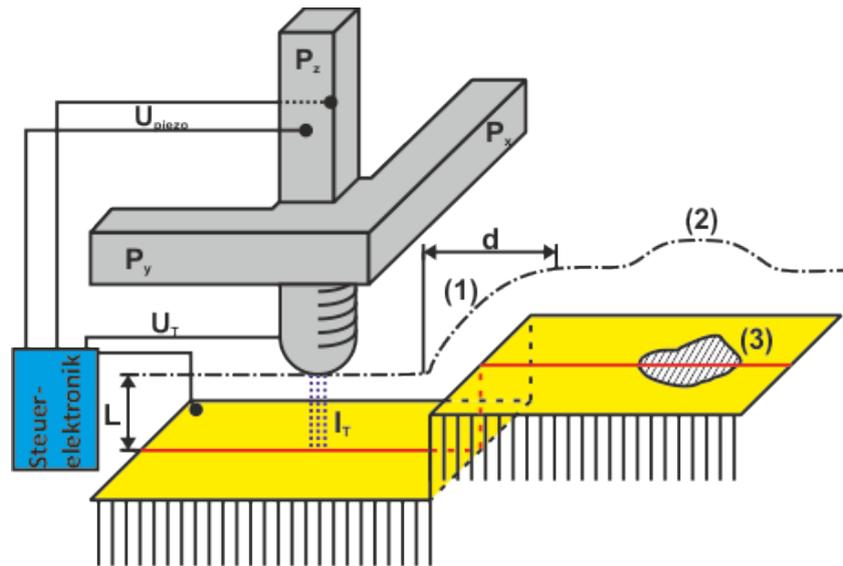


Abbildung 3: Messprinzip des STMs im Konstant-Strom-Modus. Die Regelung des Piezoscanners in Richtung P_z liefert die Oberflächentopographie. Die Größe d gibt die Breite einer Stufenkante an, die im Höhenlinien-Scan (1) wegen einer groben Spitze verschmiert und nicht wie eine scharfe Stufe erscheint. Die erhöhte Oberflächenstruktur (2) wird durch eine Kontamination (3) vorgetäuscht. Die Abbildung ist dem Bild 1 aus [1] nachempfunden.

daraus resultierende Stapelfolge ist bei Gold(111) '...ABCABC...'. In Abb.4 ist die Elementarzelle der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur des Goldes zu sehen:

Die Oberfläche des Goldkristalles wird mit der Gitterebene (111) beschrieben. Die mit den Millerschen Indizes (111) bezeichnete Ebene gibt an, dass die Fläche orthogonal zur Raumdiagonale der Elementarzelle ist. Für die (111)-Fläche des Goldes ergibt sich eine Oberfläche mit hexagonaler Symmetrie. Diese Symmetrie ähnelt der Struktur eines Kristalls, deren Atome nach der hexagonal-dichtesten Kugelpackung (kurz: hcp⁴) angeordnet sind. Allerdings würde in diesem Fall die Stapelfolge '...ABAB...' lauten. Zu beachten ist, dass Kugelpackungen keine Gitter sind. Vielmehr lassen sich Kugelpackungen mit Hilfe von Gittern beschreiben. Die Gitterkonstante von Gold beträgt 0,4065 nm [13]. Daraus ergibt sich für die (111)-Gitterebene im Goldkristall ein Nächstnachbar-Abstand von 0,288 nm. Die Höhe der Stufenkanten beträgt 0,24 nm [14].

2.2.2 Mica-Substrat

Um atomar flache Goldschichten zu erhalten, können Gold-Filme auf Muskovit ($KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$) aufgedampft werden. Bei Muskovit handelt es sich um einen Glimmer (engl.: „Mica“). Glimmer sind Schichtsilikate. Bei Muskovit spannen Al-O-Oktäeder eine Oktaederschicht

⁴aus dem Englischen: hexagonal closed packed

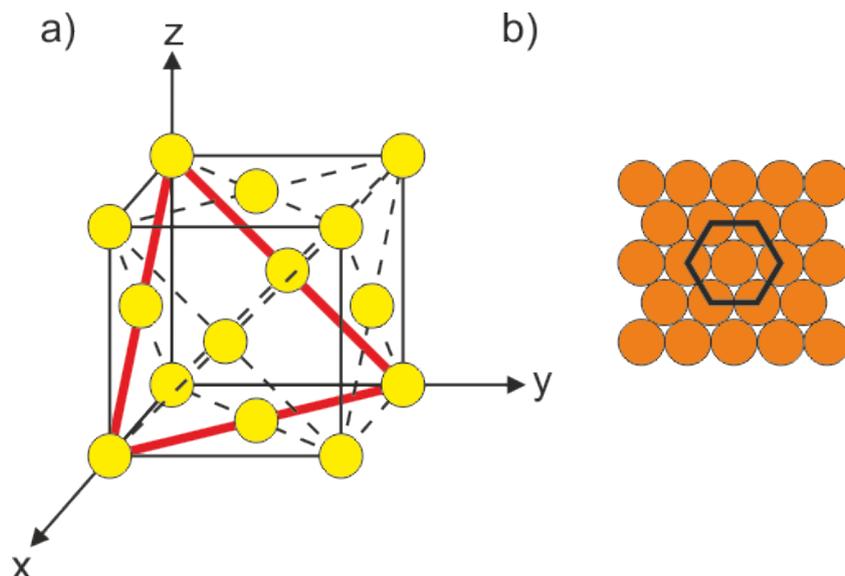


Abbildung 4: a) fcc-Bravaisgitter des kristallinen Goldes mit eingezeichneter (111)-Ebene. b) Hexagonale Symmetrie auf der (111)-Ebene des Goldkristalls

auf. Die Oktaederschicht ist auf beiden Seiten mit einer SiO_4 -Tetraederschicht verbunden (*Sandwich-Struktur*). Zwischen dieser Schichtanordnung sind Kalium-Kationen lose eingelagert.

Untersuchungen haben gezeigt, dass bei Verwendung von Mica als Substrat das Gold epitaktisch wächst. Dabei bilden die Gold-Filme (111)-Oberflächen auf den (100)-Spaltflächen des Micas [15]. Im Gegensatz zur Verwendung von Gold-Einkristallen ist das Herstellen von Goldschichten auf Mica wesentlich günstiger und einfacher auszuführen.

2.2.3 Magnesium-Phthalocyanin

Magnesium-Phthalocyanin ($C_{32}H_{16}MgN_8$, Kurzschreibweise: *MgPc*) ist eine Verbindung mit einer molaren Masse von $536,68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und gehört zur Gruppe der makrozyklischen Metall-Phthalocyanine (Kurzschreibweise: *MPc*). Das Zentralatom M ist umgeben von einem Liganden Pc. Die künstlichen MPc sind strukturell verwandt mit dem Porphyrin-Molekül (siehe Abbildung 5). Wie in Abb.5 ersichtlich besitzen MPc eine Ringstruktur, bei der sich Stickstoffe und Kohlenstoffe abwechseln. Vier Benzopyrroleinheiten werden über Stickstoffbrücken miteinander verbunden.

Bei Raumtemperatur liegt MgPc als kristalliner Feststoff mit dunkelblauer Farbe vor. Mit einer Schmelztemperatur ab ca. 500°C zeigt das MgPc wie alle MPc eine außergewöhnliche thermische Stabilität für organische Moleküle. Des Weiteren ist MgPc inert gegen Oxidation in Luftatmosphäre [16]. Dies ermöglicht die Untersuchung dieser Moleküle mittels STM ohne Arbeiten im Ultrahoch-Vakuum. MgPc hat 18 zyklisch delokalisierte π -Elektronen und ist somit nach der Hückelschen $(4n+2)$ -Regel ein Aromat. Es ist wie alle Verbindungen der MPc unlöslich in Wasser, schlecht löslich in den meisten or-

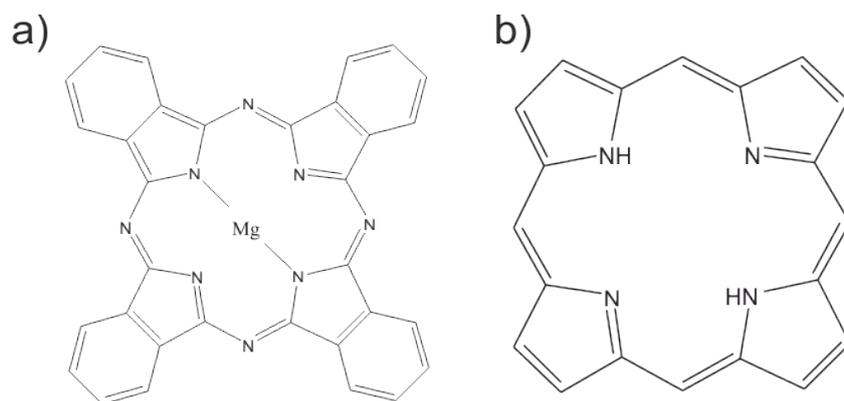


Abbildung 5: Molekül-Strukturen. a) Magnesium-Phthalocyanin b) Porphyrin

ganischen Lösemitteln und löslich in Säuren [17]. Für dünne aufgedampfte MgPc-Filme ergibt sich eine Bandlücke von 2,6 eV [18].

3 Versuchsaufbau und Experimentelles

3.1 DI-STM

Sämtliche Bildaufnahmen wurden mit einem Multimode SPM der Firma Digital Instruments durchgeführt. Durch die Verwendung eines STM-Multimode-Messkopfes kann das Mikroskop als STM benutzt werden. In dem Messkopf befindet sich ein Spannungsverstärker für den Tunnelstrom. Die Spitze ist im Messkopf fest fixiert. Als Spitze wird ein Pt/Ir-Draht mit einem Durchmesser von 0,25 mm verwendet. Unter dem Messkopf im Probenstisch befindet sich der Piezoscanner, mit dessen Hilfe die Probe unter der Spitze bewegt wird. Ein Metallgehäuse umgibt den Messaufbau und dient zur Abschirmung gegen elektromagnetische Wellen. Am Mu-Metallgehäuse sind Matten aus Schaumstoff befestigt. Diese Schaumstoff-Matten sollen das STM vor Störungen durch Schall schützen. Zusätzlich ist der Aufbau auf drei Steinplatten gelagert, um Rauschen auf Grund von hohen Frequenzen zu verhindern.

Zur Messvorbereitung wird eine Probe auf ein metallisches Probenträgerplättchen befestigt. Mittels einer Silber-Suspension wird ohmscher Kontakt zwischen der durch Klebeband vom Probenträger isolierten Probe und dem Plättchen hergestellt. Die Probe wird dann auf den Piezoscanner gelegt und dort magnetisch gehalten. Anschließend wird der STM-Messkopf über die Probe gebracht und befestigt. Dann wird die Probe mittels des Piezoscanners per Augenmaß der Spitze angenähert. Mit der Nanoscope-Software erfolgt die automatisierte Annäherung sowie die Steuerung der Messungen im STM-Betrieb. Sämtliche Bilder wurden im Konstant-Strom-Modus bei Raumtemperatur und an Luftatmosphäre aufgenommen.

3.2 Verdampfer

Zur Deposition der MgPc-Moleküle via Verdampfen wurde ein geschlossener Verdampfer (Knudsen-Zelle) hergestellt. Er setzt sich zusammen aus einem Topf mit einem Durch-

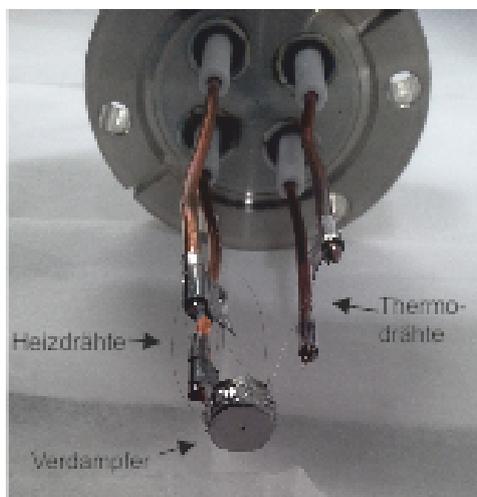


Abbildung 6: Photo des selbstgebauten Verdampfers.

messer von einem cm sowie einem dazugehörigen Deckel mit einer 0,3 mm kleinen Öffnung in der Mitte. Topf und Deckel bestehen beide aus Tantal. An den Seiten und am Boden des Verdampfers befinden sich Heizdrähte aus Wolfram mit einem Durchmesser von 0,1 mm. Diese erhitzen sich bei angelegter Spannung und heizen so den Verdampfer. Die Temperatur des Verdampfers wird mit einem Thermoelement kontrolliert. Ein Thermodraht ist eine Ni90/Cr10-Legierung mit 0,05 mm Durchmesser, der andere Thermodraht besteht aus einer Ni95(Al+Mn+Si)5-Legierung mit einem Durchmesser von 0,05 mm.

3.3 Probenpräparation

3.3.1 Goldbeschichtung von Mica

Zur Herstellung des Substrates wird Gold auf Mica aufgedampft. Dies geschieht mit der Molekularstrahlepitaxie-Anlage (kurz MBE-Anlage) Glocke 300 der Firma Leybold. Es soll eine Goldschicht der Höhe von 150 nm aufgedampft werden. Die dazu eingestellten Parameter sind in Tabelle 1 aufgelistet:

Tabelle 1: Beim Aufdampfen des Goldfilmes verwendete Parameter.

Aufdampftrate [nm/s]	1
Spannung [V]	13,9
Strom [A]	4,1
Temperatur [K]	600
Druck [mbar]	$5 \cdot 10^{-8}$
Dauer [h]	48

3.3.2 Flame-Annealing des Au/Mica-Substrats

Eine Möglichkeit um möglichst atomar flache Terrassen mit einer (111)-orientierten Oberfläche zu erhalten, ist das Au/Mica-Substrat einer Flame-Annealing-Prozedur zu unterziehen [19]. Dabei wird das Substrat über die blaue Flamme eines Butan-/Propan-Gemisches bei zusätzlicher Sauerstoffzufuhr mehrfach kurz durchgeschwenkt. Es kommt zu einem orangenen Glühen am Rand des Substrates. Dies zeigt an, dass der Goldfilm am Rand verdampft wurde.

3.3.3 Deposition von Magnesium-Phthalocyanin

Deposition via Aufdampfen Das Aufdampfen der MgPc-Moleküle fand im Hoch-Vakuum im Multimode-STM nach mehrtägigem Ausgasen statt. Vor Einführung des Verdampfers in das STM wurde dieser mit einer Spatelspitze an MgPc-Molekülen befüllt. Der Verdampfer wird in der Molekülkammer positioniert und das Ventil zwischen Molekülkammer und Hauptkammer geschlossen. Das zu bedampfende Substrat befindet sich in der Hauptkammer des STMs. Vor dem Bedampfen wurde die Au/Mica-Probe für ca. 45 Minuten in der Hauptkammer auf 400 K erhitzt, um Reste von Wasser zu desorbieren. Dabei kommt es zu einem Anstieg der Ionenströme der MgPc-Fragmente wie in Abbildung 7 zu sehen ist.

Nach einer weiteren Temperaturerhöhung auf 520 K bleiben die Ionenströme der MgPc-Fragmente konstant. Jetzt erst kann auf die Goldprobe aufgedampft werden, da die emittierten Molekülströme sich nur bei konstanten Ionenströmen aller Fragmente kontrolliert aufdampfen lassen. Vor dem Öffnen des Ventils wurde die Temperatur des Verdampfers auf 580 K erhöht. Das Öffnen des Molekülkammerventils zur Hauptkammer hin wird in Abbildung 7 durch das steile Absenken der Ionenströme gekennzeichnet. Das Aufdampfen fand bei folgenden Parametern statt:

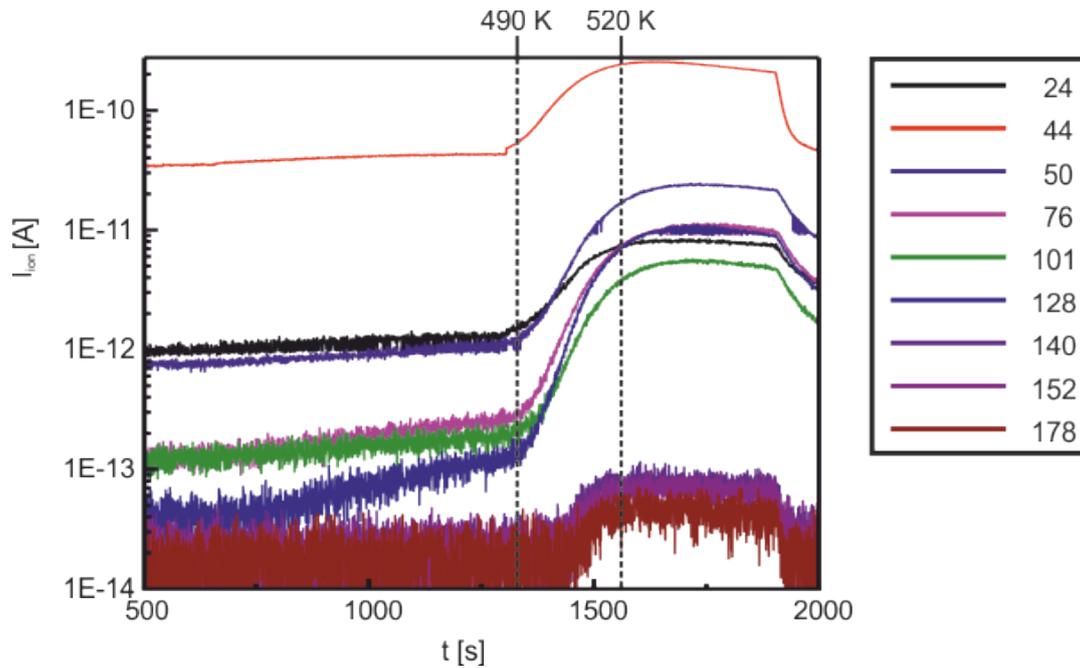


Abbildung 7: Beim Aufdampfen aufgenommenes Massenspektrum. Es ist der Ionenstrom I_{ion} gegen die Zeit t aufgetragen.

Tabelle 2: Beim Aufdampfen MgPc-Moleküle verwendete Parameter.

Temperatur des Verdampfers [K]	580
Druck (Molkammer) [mbar]	$6,8 \cdot 10^{-8}$
Druck (Hauptkammer) [mbar]	$1 \cdot 10^{-9}$
Strom [A]	0,7
Spannung [V]	12,18
Dauer [s]	15

Deposition via Auftropfen einer MgPc-Lösung Eine weitere Möglichkeit zur Deposition von MgPc-Molekülen ist das Auftropfen. Dabei werden die Moleküle in Toluol (100% Reinheit) gelöst. Aus der Lösung wird ein Tropfen mittels einer Spritze auf die Probe aufgetragen. Die Idee dabei ist, dass das Lösungsmittel nach dem Auftropfen schnell verdampft. Zu diesem Zweck wurden zwei Lösungen erstellt. Zur Erstellung der ersten Lösung wurden 3 mg MgPc in 100 ml Toluol gelöst. Diese Lösung wird im Folgenden als Stammlösung bezeichnet. Zusätzlich wurde 1 ml der Stammlösung wiederum in 100 ml Toluol verdünnt. Diese Lösung wird als verdünnte Lösung bezeichnet. Vor dem Auftropfen auf die Probe muss die jeweilige Lösung im Ultraschallbad durchgemischt werden, damit eine möglichst homogene Konzentration in der gesamten Lösungsflüssigkeit vorliegt.

Deposition via Ablagerung der MgPc-Moleküle in einer Lösung Bei dieser Methode werden Au/Mica-Proben in ein mit Stammlösung gefülltes Petriglas gelegt. Das Petriglas wird anschließend abgedeckt. Nach 50 Stunden ist eine bläuliche Verfärbung der Probenoberfläche zu sehen. Die Probe wird nach Entnahme aus der Petrischale mit frischem Toluol abgespült.

4 Messergebnisse und Diskussion

Die Analyse und Bearbeitung der aufgenommenen STM-Bilder erfolgt softwaregestützt. Es wird mit „Windows Scanning x Microscope 5.0 Develop 7.0“ (kurz: WSxM), „Origin-Pro 2015G“ und „CorelDRAW X5“ gearbeitet.

Zur besseren Analyse werden die STM-Bilder stets nach der selben Vorgehensweise geglättet: Die gemessenen Bilder werden in WSxM zunächst mit Hilfe des „Global Plane“-Befehls einer Neigungskorrektur unterzogen. Durch den Global Plane wird das ganze STM-Bild auf eine Ebene angeflattet. Dieser Fit wird anschließend vom ursprünglichen STM-Bild abgezogen. Dies ist notwendig, da beim Aufnehmen der STM-Bilder die Spitze nie senkrecht zur Probenoberfläche verläuft. Dadurch erscheinen die Strukturen im STM-Bild geneigt.

Sämtliche Bilder in diesem Kapitel beinhalten Terrassen. Diese werden allerdings durch den Global Plane nicht geglättet, da sie sich auf unterschiedlichen Höhen befinden. Mit Hilfe des „Local Plane“-Befehls lassen sich jedoch Terrassen einzeln glätten. Dabei wird ein Fit der markierten Terrasse vom Gesamtbild abgezogen.

Im Nachfolgenden werden alle Bilder, sofern nicht anders erwähnt, im Farbschema „Hot“ der WSxM-Palette dargestellt.

4.1 Charakterisierung der Goldstrukturen auf Mica

Bevor das Gold auf Mica (kurz: Au/Mica) als Substrat für MgPc-Moleküle verwendet werden kann, muss zunächst dessen Eignung dazu mit Hilfe des STMs überprüft werden. Das Au/Mica wird als geeignet eingestuft, wenn epitaktisches Wachstum des Goldfilms auf dem Mica-Substrat vorliegt. Dazu wird die Topographie des Au/Micas auf das Vorhandensein eines einkristallinen Goldfilmes untersucht. Ebenfalls wird geprüft, ob Goldstufenkanten mit der Höhe von $2,4\text{\AA}$ [14] vorliegen. Zudem soll kontrolliert werden, ob die Rauigkeit der Oberfläche gering genug ist und ob die Größe der Terrassen ausreichend ist.

Zunächst werden die Strukturen eines $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ großen Übersichtsbildes qualitativ beschrieben. In Abbildung 8 a) ist das Übersichtsbild dargestellt. Das dazugehörige Strombild ist in b) gegeben:

Über das ganze Bild sind statistisch verteilte Kristallite zu sehen. Die Kristallite haben eine annähernd runde Struktur mit einem Durchmesser von ca. $100\text{-}250\text{ nm}$ (bezogen auf die oberste Terrasse eines Kristallits). Die Höhe der Kristallite beträgt etwa $7,5\text{-}12,5\text{ nm}$ mit der Terrasse E als Bezugsfläche. Die Kristallite zeigen eine gestufte Oberfläche. Es liegen Terrassen vor, die durch die vertikalen Stufen mit einer Höhe von einigen \AA voneinander getrennt werden. Die meisten Terrassen haben eine Breite von etwa 10 nm und verlaufen parallel zueinander. Die oberste Terrasse eines Kristallits wie auch vereinzelt Terrassen unterhalb haben jedoch eine deutlich größere Breite.

Die Bilder in Abbildung 8 offenbaren diverse auffällige Strukturen. Der Kristallit B er-

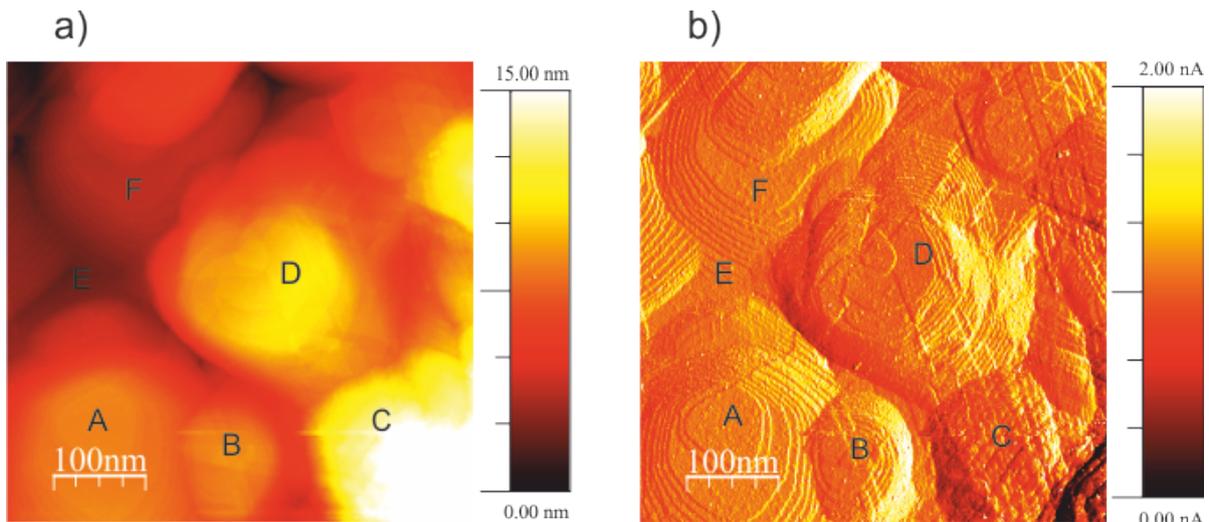


Abbildung 8: Bilder von Au/Mica. a) STM-Bild mit diversen Strukturen ($U=500\text{mV}$; $I=1\text{nA}$). b) Das zu dem linken Bild korrespondierende Strombild. Dabei wird der Strom aufgezeichnet, der vom Soll-Wert abweicht. Dieser Strom ist das Resultat einer Rückkopplungsschleife, die die Höhe der Spitze zu langsam nachregelt.

weckt den Eindruck mit Kristallit A verwachsen zu sein. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass auf Grund einer Multispitze der Kristallit B nur eine Projektion eines anderen Kristallites ist. Bei Struktur A handelt es sich um einen Kristallit mit scheinbar glatter oberster Terrasse. Die oberste Terrasse wird im weiteren Verlauf näher bezüglich hexagonaler Symmetrie untersucht. Bei der Struktur C zeigt sich beim Blick auf die Stromkarte b), dass hier eine Kristallstruktur auftritt, die nicht (111)-orientiert ist. Struktur D ist eine oberste Kristallit-Terrasse, die eine hexagonales Strukturelement in Form von zwei Stufenkante besitzt, welche in einem Winkel von ca. 120° aufeinander zulaufen. Das Tal bei E ist eine Nahtstelle, bei der die umliegenden Kristallite aneinander stoßen. Diese Nahtstelle liegt etwa 10 nm tiefer als die obersten Terrassen der umliegenden Kristallite. F zeigt eine der Terrassen mit überdurchschnittlicher Breite.

Die Stromkarte zeigt, dass nicht im reinen Konstant-Strom-Modus gemessen wurde. Ursächlich ist ein zu langsam eingestellter „Integral Gain“ (kurz: IG). Dadurch reguliert die Steuerelektronik die Spitze bei Topographie-Änderungen zu langsam nach. Folge ist ein erhöhter Strom. Es geht Höheninformation vom STM-Bild an die Stromkarte „verloren“. Dementsprechend beschreibt ein STM-Bild mit glatter Stromkarte die Topographie einer Oberfläche am realistischsten.

Anhand von Struktur A aus Abbildung 8 kann die kristalline quantitativ untersucht werden. Dazu wird die Struktur A aus Abbildung 8 vergrößert dargestellt und ein Höhenlinienprofil mit Hilfe von WSxM angelegt:

Im Bereich des Linienscans befinden sich sechs Terrassen, die von fünf Stufenkanten voneinander getrennt werden. Die Ausschmierungen der Stufenkanten über einen Bereich

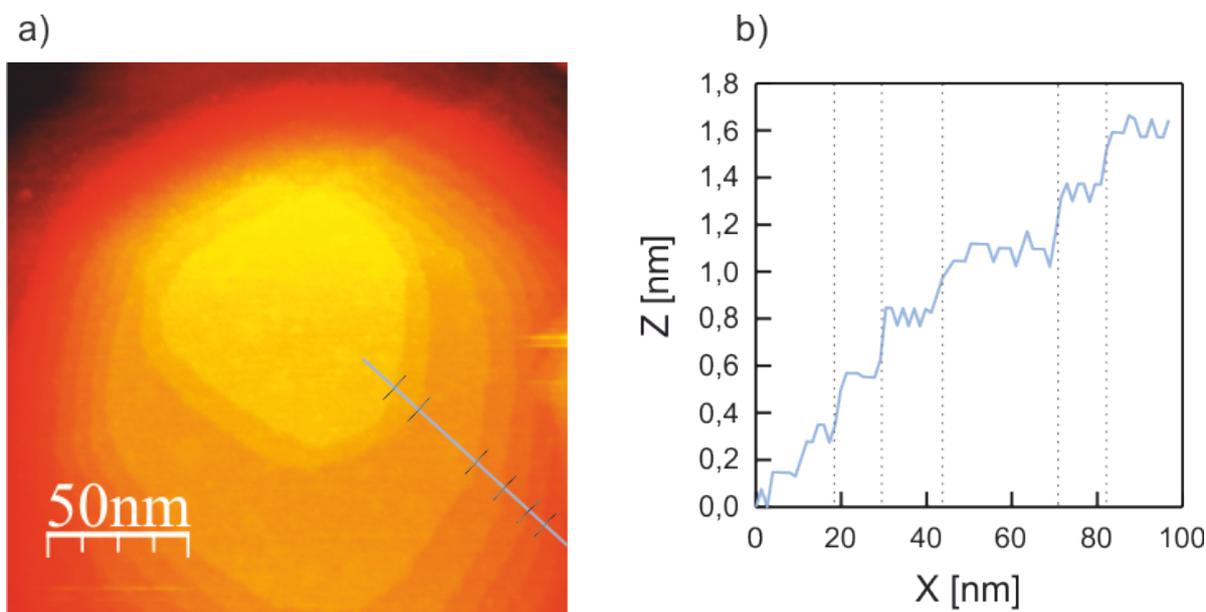


Abbildung 9: a) Einzelner Kristallit mit angelegtem Linienscan über Terrassen und Stufenkanten ($U=500\text{mV}$; $I=1\text{nA}$). b) Höhenprofil des Linienscans im linken Bild. Es wird die Höhe Z gegen die Distanz X aufgetragen. Die gestrichelten vertikalen Linien markieren die Stufenkanten.

von etwa 3 nm statt steiler Übergänge weisen auf eine stumpfe Spitze hin. Die Terrassen scheinen atomar flach zu sein. Allerdings lässt das Rauschen diesbezüglich keine genaue Aussage zu. Zur Ermittlung der Terrassenbreiten wird in WSxM die Position der Stufenkanten anhand Kontrast und durch Linienscans im Bild lokalisiert. Dadurch können die Terrassen eingegrenzt werden. Den Terrassen werden aus dem Höhenprofil die jeweiligen Höhenwerte zugewiesen und arithmetisch gemittelt. Zur Ermittlung der Höhe einer Stufenkante wurde von der mittleren Höhe der höher liegenden Terrasse die mittlere Höhe der tiefer liegenden Terrasse abgezogen. In Tabelle 3 sind die Stufenkantenhöhen aufgelistet:

Tabelle 3: Höhe der Stufenkanten aus Abbildung 9

Stufenkante	Höhe [nm]
1	$(0,27 \pm 0,10)$
2	$(0,29 \pm 0,08)$
3	$(0,26 \pm 0,08)$
4	$(0,27 \pm 0,08)$
5	$(0,25 \pm 0,05)$

Es zeigt sich, dass die gemessenen Stufenkantenhöhen über dem Literaturwert von 0,24 nm liegen und mit einem Fehler im Bereich von 21-38% behaftet sind. Bemerkenswert ist, dass der Fehler der Stufenkantenhöhen umso kleiner wird, je höher die Terrasse liegt.

Der Umriss der oberste Terrasse des Kristallits aus 9 wird mit Geraden eingegrenzt. Damit soll kontrolliert werden, ob es einen hexagonalen Umriss hat. In Abbildung 10 ist der Umriss eingezeichnet:

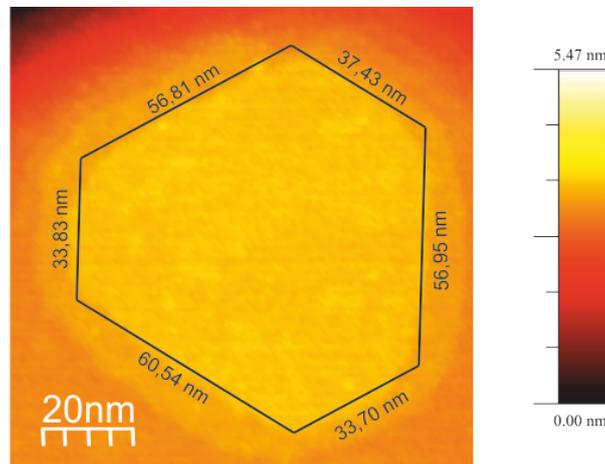


Abbildung 10: Umriss der Terrasse ($U=500\text{mV}$; $I=1\text{nA}$).

Es resultiert ein ungleichseitiges Hexagon mit gleich großen Winkeln. Jede zweite Kante hat annähernd die selbe Länge. Die eingezeichnete Struktur lässt sich auch als Dreieck mit abgeschnittenen Ecken betrachten, da die Kanten sich bezüglich der Länge ungefähr um den Faktor 2 bzw. 0,5 unterscheiden. Das Auftreten dieser hexagonalen Charakteristika ist typisch für die fcc-Struktur mit kubisch dichtester Kugelpackung. Es wurde also epitaktisches Wachstum der (111)-orientierten Goldschicht erreicht. Dies wird durch das Vorhandensein von weiteren Oberflächenstrukturen mit hexagonalen Charakteristika bestätigt (zum Beispiel die Linien bei Markierung D aus Abbildung 8, die sich bei einem Winkel von ca. 120° schneiden). Jedoch liegen auch nicht-hexagonale Strukturen vor (siehe Abbildung 8 Struktur C). Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass mit den Kristalliten einkristalline Strukturen vorhanden sind. Der gesamte Goldfilm ist jedoch polykristallin

Zum Schluss soll noch kontrolliert werden, ob die Terrassen mit Adsorbaten besetzt sind oder unerwartete Strukturen aufweisen. Dazu werden Linienscans über einen Kristallit gelegt, von dem zwei verschiedene Bilder aufgenommen wurden. Die Linienscans in den unterschiedlichen Bildern werden so angelegt, dass sie ein Höhenprofil über denselben Weg in beiden Bildern wiedergeben (Abbildung 11):

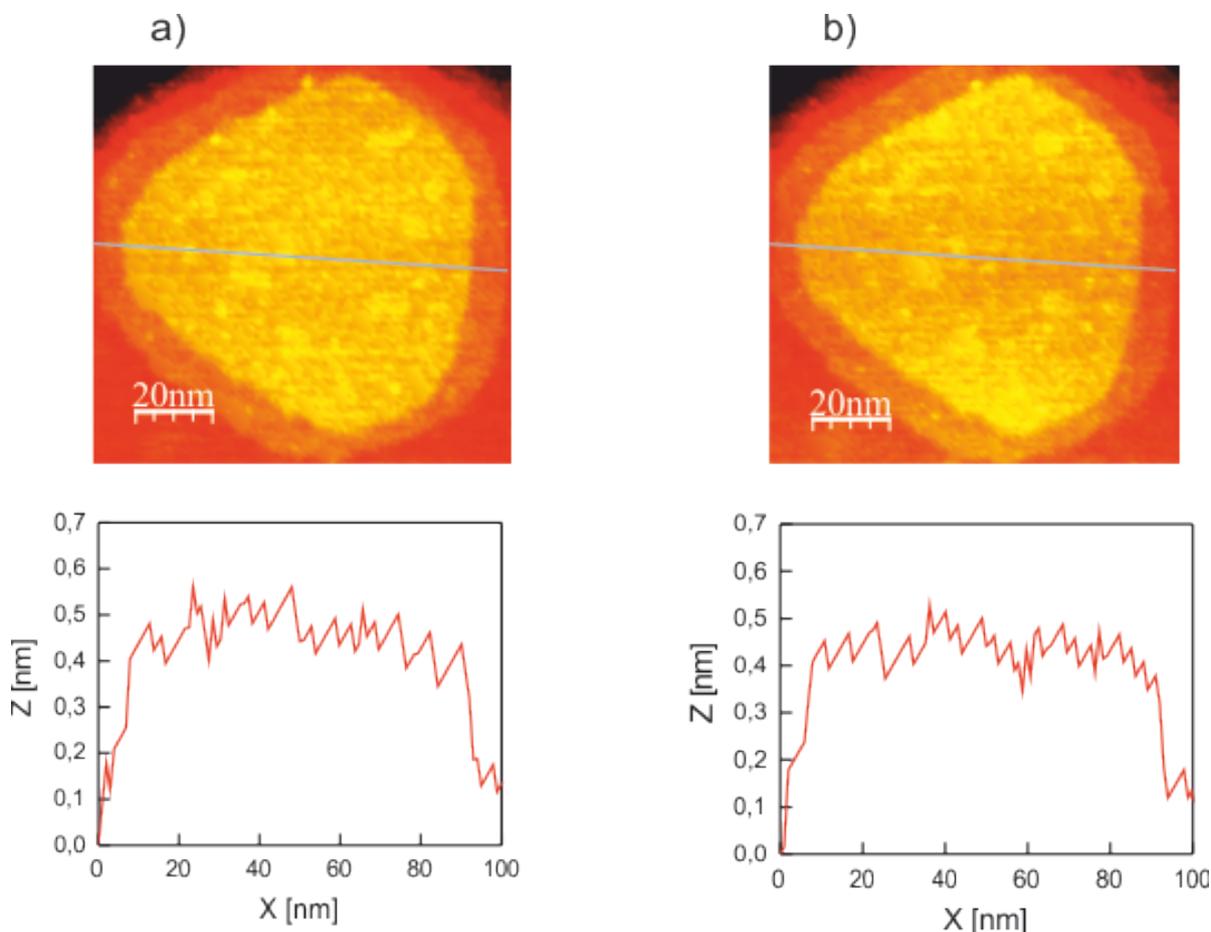


Abbildung 11: Oberste Terrasse eines Kristallits in zwei verschiedenen Aufnahmen mit dazugehörigen Linienscans. Beide Bilder sind Ausschnitte. a)($U=500\text{mV}$; $I=1\text{nA}$) b)($U=500\text{mV}$; $I=1\text{nA}$)

Es stellt sich anhand der Linienscans heraus, dass die Strukturen weniger als 0,1 nm groß und nicht deckungsgleich sind. Demzufolge können es keine kristallinen Strukturen sein. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass mobile Elemente wie zum Beispiel Moleküle sich auf der Oberfläche befinden. Diese mobilen Strukturen lassen sich jedoch auf Grund des starken Rauschens nicht genau auflösen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das verwendete Au/Mica als Substrat für das MgPc geeignet ist. Es zeigt die typischen hexagonalen Strukturen eines fcc-Metalls. Der

epitaktisch gewachsene Goldfilm besteht aus Terrassen und Stufenkanten, deren sich Moleküle bevorzugt anlagern. Diese Stellen sind zum Untersuchen der Moleküle besonders gut geeignet. Das 0,1 nm große Rauschen hingegen lässt die Beobachtung von einzelnen Molekülen nicht zu. Deswegen werden im weiteren Verlauf der Auswertung hauptsächlich Molekülschichten betrachtet.

4.2 Au/Mica nach Flame-Annealing

Das Flame-Annealing wird genutzt, um die Rauigkeit des Au/Micas zu verringern und deren Oberfläche von Kontaminationen zu befreien. In Abbildung 12 ist ein 500 nm x 500 nm großes Bild einer Au/Mica-Probe zu sehen, dessen Rand beim Flame-Annealing orange glühte. Der Goldfilm am Rand wurde durch das Glühen verdampft. Im Vergleich

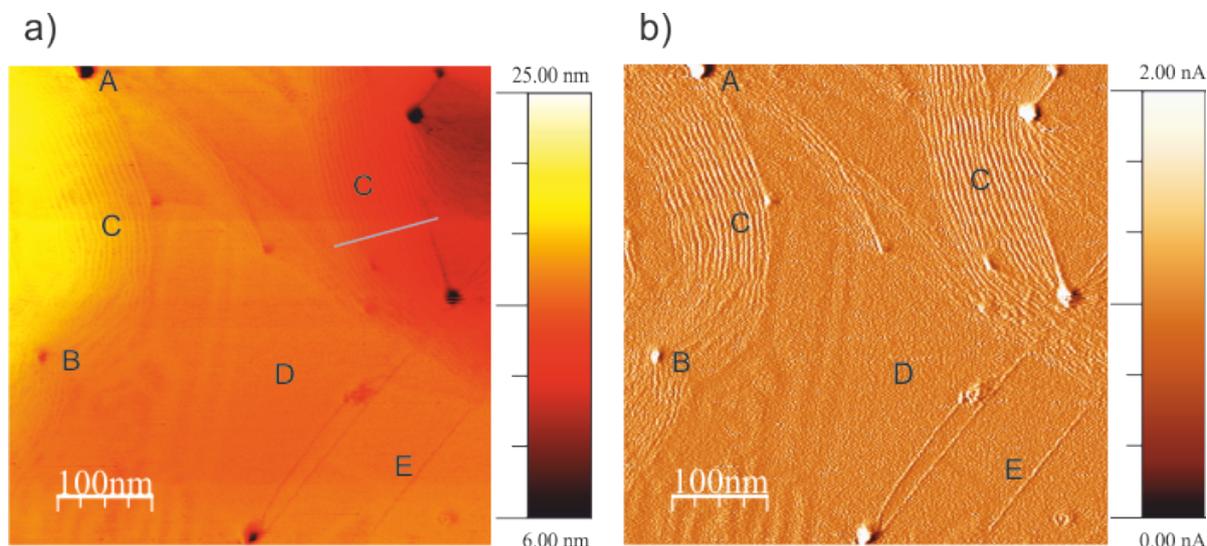


Abbildung 12: Oberfläche einer Au/Mica-Probe nach Behandlung durch Flame-Annealing. a) STM-Bild mit einem Linienscan ($U=500\text{mV}$; $I=1\text{nA}$). b) Das zum STM-Bild korrespondierende Strombild.

zum 500 nm x 500 nm großen Bild einer unbehandelten Au/Mica-Probe (siehe Abbildung 8) zeigen sich andere Strukturen: Durch das Flame-Annealing wurde lokal eine Umstrukturierung des Goldes ausgelöst. Dieser Vorgang wird auch „Entnetzen“ genannt. Beim Entnetzen geht es in erster Linie darum, die Oberflächenenergie zu optimieren. Es entstanden größere Löcher (A) mit einer Tiefe (ausgehend vom Rand bis zum tiefsten Punkt) von ca. 10-20 nm und einer Randbreite von etwa 15-25 nm. Die kleineren Löcher (B) haben eine Tiefe von ca. 2-4 nm und eine Randbreite von 10-15 nm. Beide Arten von Löchern scheinen als Knotenpunkte für Stufenkanten zu fungieren. Des Weiteren sind zwei unterschiedliche Anordnungen von Stufenkanten zu sehen. Zum einen gibt es gekrümmte Stufenkanten (C), die gehäuft vorkommen und nahezu parallel sowie sehr nahe aneinander liegen. Zum anderen gibt es gerade Versetzungslinien (E), die sehr breite und glatte Terrassen wie (D) gegen andere Terrassen abgrenzen und weit voneinander entfernt sind.

Das Strombild 12 b) zeigt, dass genau wie beim STM-Bild aus Abbildung 8 nicht im reinen Konstant-Strom-Modus gemessen wurde.

In Abbildung 13 ist der Linienscan der Stufenkantenanhäufung (C) dargestellt. Es soll geprüft werden, ob auch hier die typischen Höhen von Stufenkanten des Au/Mica vorliegen:

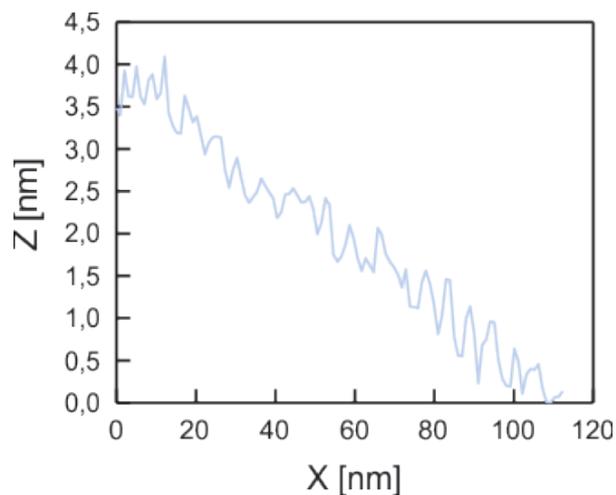


Abbildung 13: Höhenprofil des Linienscans aus Abbildung 12.

Von Hand werden im Bereich des Linienscans 16 Stufenkanten gezählt. Bei einer Höhe von ca. 3,75 nm ergibt sich eine durchschnittliche Höhe von 0,23 nm pro Stufenkante. Dies entspricht dem Literaturwert von 0,23 nm. Bei einer Breite von ca. 95 nm für die Stufenkantenanhäufung folgt ein Wert von 5,94 nm für die mittlere Breite einer Stufenkante. In der Literatur findet sich für die Breite einer Terrasse in einer Stufenkantenanhäufung auf Gold nach Behandlung durch Flame-Annealing ein Wert von 8 nm [20]. Der Literaturwert gilt jedoch für Terrassen, die bereits lange unter dem Einfluss einer Spitze bei der Aufnahme von STM-Bildern standen. Insofern ist es nicht auszuschließen, dass die gemessenen Terrassen sich nach längeren STM-Sitzungen ebenfalls noch hätten verbreitern können.

Bezüglich der Stufenkanten wurde an einer anderen Position folgende Auffälligkeit entdeckt (Abbildung 14):

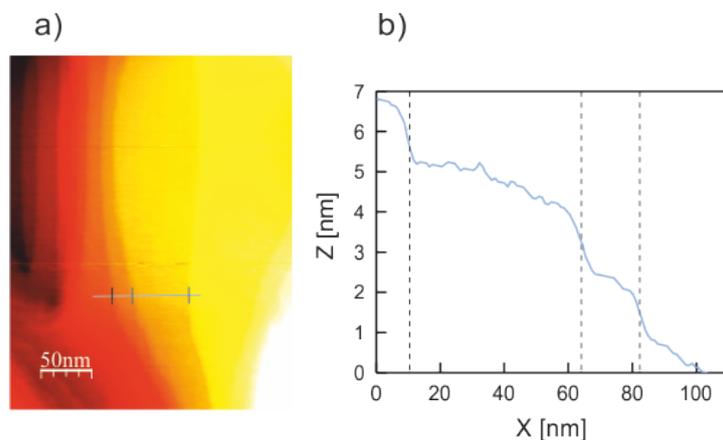


Abbildung 14: Ausschnitt und Zoom einer anderen Position der Au/Mica-Probe. a) Das STM-Bild mit Linien-scan ($U=500\text{mV}$; $I=1\text{nA}$). b) Höhenprofil des Linien-scans

Wieder zeigen sich scheinbar breite und glatte Terrassen. Diese werden allerdings von Stufenkanten getrennt, die ca. 1,75 nm groß sind. Da mit derselben Spitze auch 0,24 nm große Stufenkanten gemessen wurden, kann davon ausgegangen, dass die Strukturen nicht echt sind. Das bedeutet, da sich die Stufenkanten auf einen Bereich von 8 nm ausstrecken, dass sich sieben bis acht Stufenkanten darin verbergen, was einer Terrassenbreite von einem nm entspricht. Vergleichbare Ergebnisse konnten in der Literatur jedoch nicht gefunden werden.

Das mittels Flame-Annealing behandelte Au/Mica zeigt sehr große Terrassen. Allerdings sind die Kopfterrassen der Kristallite der unbehandelten Proben groß genug. Deswegen wurde sich dagegen entschieden, es als Substrat für die Moleküle zu benutzen. Zusätzlich war es kaum möglich, die oben dargestellten Ergebnisse einwandfrei zu reproduzieren. Die nicht genaue Flammentemperatur sowie die sich ständig bewegende Flamme ließen es nicht zu, das Au/Mica kontrolliert zu erwärmen.

4.3 Strukturen von Magnesium-Phthalocyanin auf Au/Mica

4.3.1 Aufdampfen

In diesem Kapitel geht es um die Charakterisierung von Strukturen, die nach Aufdampfen von MgPc-Molekülen auf das Au/Mica-Substrat beobachtet wurden. Sämtliche Bilder in diesem Unterkapitel stammen von einer Probe, bei der die MgPc-Moleküle für 15 s bei einer Temperatur von 580 K und einem Druck von $6,8 \cdot 10^{-8}$ mbar aufgedampft wurden. In Abbildung 15 ist exemplarisch eine solche Struktur zu sehen:

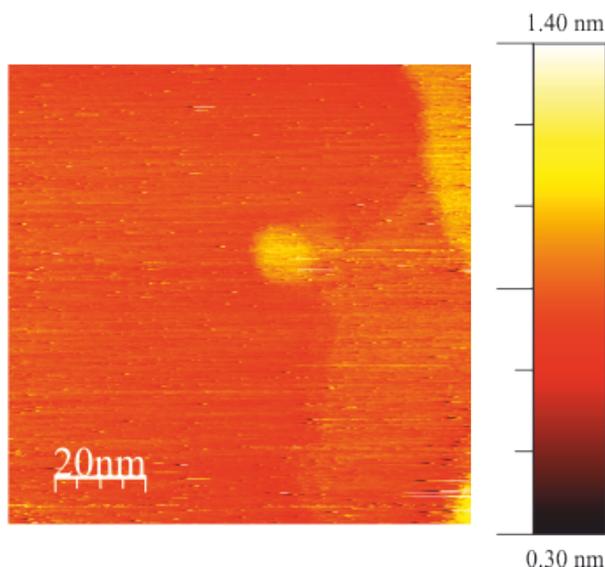


Abbildung 15: Übersichtsbild der Insel ($U=-1200\text{mV}$; $I=100\text{pA}$).

Zu sehen ist eine augenscheinlich elliptische Struktur, die im Folgenden als „Insel“ bezeichnet wird. Diese Insel befindet auf einer ebenen Terrasse in der Nähe einer Stufenkante. Beobachtet wurden allerdings auch Inseln inmitten einer Terrasse. Es scheint also bezüglich des Aufenthaltsortes einer Insel keine Präferenz zu geben.

Zur Ermittlung der Inselhöhe werden Linienscans verwendet. Da es sich hierbei scheinbar um eine elliptische Struktur handelt, dient Linienscan 1 aus Abbildung 16 b) zur Bestimmung der Breite entlang der Hauptachse und Linienscan 2 zur Bestimmung der Breite entlang der Nebenachse.

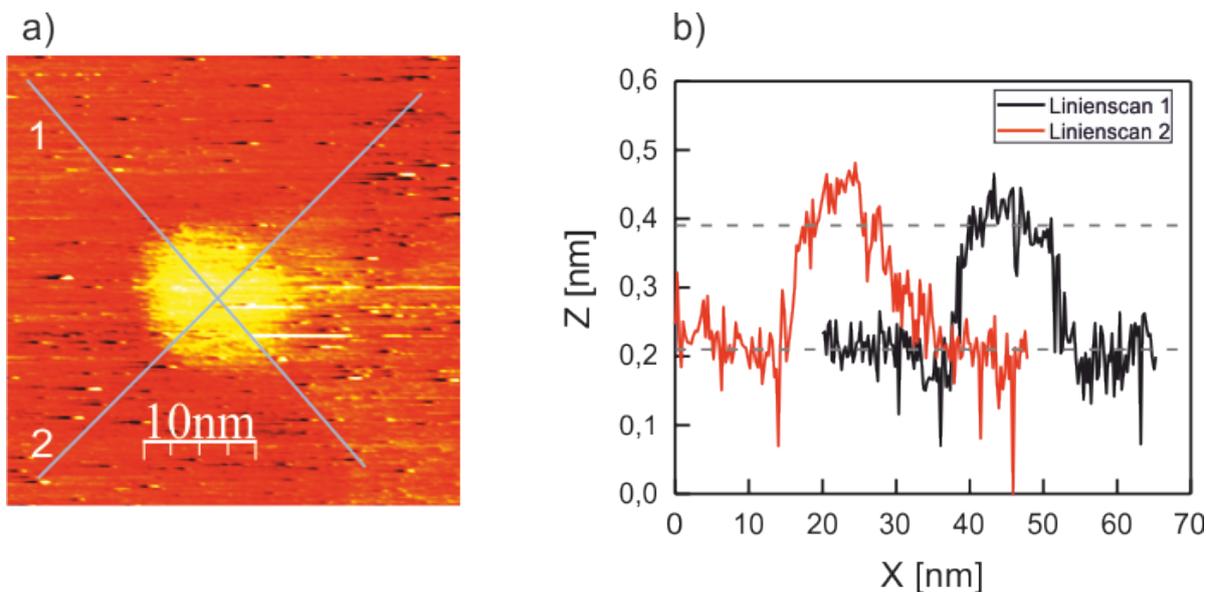


Abbildung 16: a) Ausschnitt, der die Insel aus Abbildung 15 zeigt ($U=-1200\text{mV}$; $I=100\text{pA}$). b) Höhenlinienprofil (1) entlang der Hauptachse und Höhenlinienprofil 2 entlang der Nebenachse. Die gestrichelten Geraden markieren den Mittelwert der Terrassen- und Inselhöhe.

Für die Insel ergibt sich eine scheinbare Höhe von $(0,18 \pm 0,05)$ nm. Es wird angenommen, dass die Höhe einer Monolage von MgPc-Molekülen ca. 0,1 nm beträgt. Die Insel hingegen ist ungefähr doppelt so hoch wie eine ebensolche Monolage. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei der Insel um eine Bilage an MgPc-Molekülen handelt. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Untersuchung von vier anderen Inseln ergibt sich eine durchschnittliche Höhe von $(0,19 \pm 0,02)$ nm. Lagern sich die Moleküle zu Inseln zusammen, bilden sie also Bilagen aus.

Die Breite der Insel entlang der Hauptachse beträgt $(13,42 \pm 0,18)$ nm, die Breite entlang der Nebenachse beträgt $(11,98 \pm 0,10)$ nm. Somit wird bestätigt, dass die Insel einen ovalen Umriss hat. Diese Tatsache kann auch für andere gefundene Inseln nachgewiesen werden.

Während der STM-Aufnahmen der Inseln wurde folgender interessanter Sachverhalt bemerkt: Alle Inseln bis auf die in Abbildung 15 sind im Schnitt nach 2 Minuten verschwunden. Deswegen soll die Höhe der Insel aus Abbildung 15 als Funktion der Zeit untersucht werden. Dazu sind in Abbildung 17 die zeitlich nach dem STM-Bild der Insel aus Abbildung 15 aufgenommenen STM-Bilder chronologisch aufgelistet:

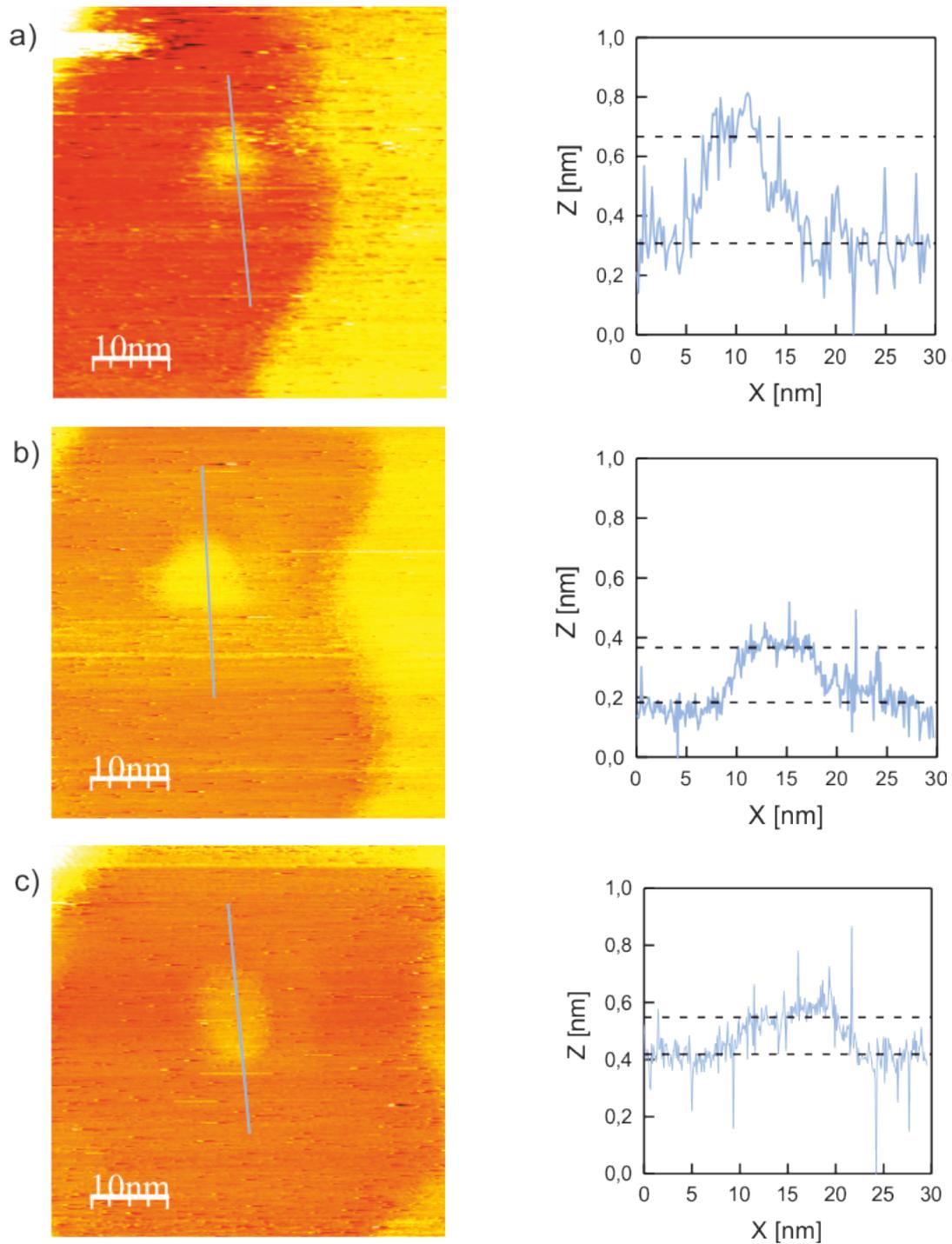


Abbildung 17: Mess-Sequenz zur Beobachtung der sich verändernden Höhe der Insel aus Abbildung 15. Abbildung 15 wird als Startpunkt $t=0$ min gesetzt. Die Bilder sind chronologisch angeordnet. Die gestrichelten Linien zeigen den Mittelwert der scheinbaren Höhe der jeweiligen Fläche an. a) Insel zum Zeitpunkt $t=16$ min ($U=-1200$ mV ; $I=100$ pA). b) Insel zum Zeitpunkt $t=25$ min ($U=-1200$ mV ; $I=75$ pA). c) Insel zum Zeitpunkt $t=32$ min ($U=-1200$ mV ; $I=75$ pA)

Zu sehen ist, dass die Insel aus Abbildung 15 zunächst sogar noch in ihrer scheinbaren Höhe zunimmt. Danach wird die Insel wieder kleiner, was an den ausgeschmierten Höhenlinienprofilen zu erkennen ist. Auffällig ist auch, dass die Umgebung sich lokal verändert und kein Drift stattfindet: Insel und Stufenkante scheinen sich immer mehr voneinander zu entfernen. Es ist also davon auszugehen, dass die Stufenkante die Begrenzung einer MgPc-Molekülschicht darstellt. Für das Vorhandensein von (thermisch bedingter) Fluktuation sowohl von der Insel als auch von der angrenzenden Terrasse spricht auch, dass auf den Bildern Verzerrungen in x-Richtung auftreten. Für die Höhen der Inseln wurden mittels der Linienscans folgende Werte berechnet und in Tabelle 4 aufgelistet:

Tabelle 4: Höhe der Inseln aus Abbildung 15 und 17

Abbildung	Zeit [min]	Z [nm]
15	0	(0,18±0,05)
17 a)	16	(0,36±0,14)
17 b)	25	(0,18±0,07)
17 c)	32	(0,13±0,10)
-	35	0

Aus der Tabelle lässt sich erkennen, dass die scheinbaren Höhen im ganzzahligen Angström-Bereich vorliegen. Dies ist ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen von Molekülschichten in Form von mehreren Monolagen, wenn die Höhe der einzelnen MgPc-Moleküle als 0,1 nm angenommen wird. Bei Raumtemperatur sind alle gefundenen Inseln instabil gewesen. Die hier vorgestellte Insel hat mit einer Dauer von 35 min die längste Bestandszeit. Die anderen Inseln hatten sich hingegen teilweise direkt zur Aufnahme des nachfolgenden STM-Bilds wieder aufgelöst.

Bisher wurde in der Arbeit untersucht, ob sich auf den Terrassen nach Deposition der MgPc-Moleküle Strukturen wie die bereits erwähnten Inseln gebildet haben. Das STM-Bild (Abbildung 18 zeigt anders als bisher die Inseln vollständig großflächig bedeckte Flächen. Das STM-Bild soll deswegen im Hinblick auf die Höhenunterschiede der Terrassen zueinander analysiert: In Abbildung 18 sind Teile der als bedeckt erscheinenden

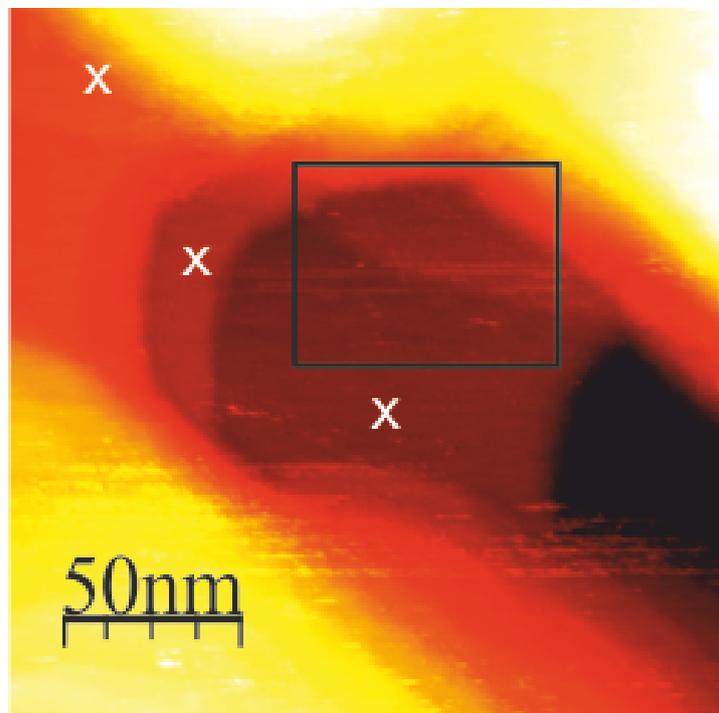


Abbildung 18: a) STM-Bild mit diversen Terrassen. Die eingerahmte Fläche zeigt den Bereich, der näher untersucht werden soll. Die weißen Kreuze markieren bedeckt erscheinende Terrassen ($U=-500\text{mV}$; $I=50\text{pA}$). b) Das Höhenlinienprofil des im linken Bild gesetzten Linienscans.

Terrassen in einem Rechteck eingerahmt. Diese zwei Terrassen sind sich in ihrem Rotton sehr ähnlich. Dennoch impliziert ein etwas kräftigerer Rotton der tieferen Terrasse, dass Unterschiede in der Höhenlage zueinander bestehen. Der qualitativ angelegte Linienscan b) bestätigt diese Vermutung. Es liegt ungefähr ein Höhenunterschied von $0,15\text{ nm}$ vor. Dies liegt deutlich unter der Höhe eine Goldstufenkante von $0,24\text{ nm}$ [14].

Die genauen Höhenlagen zueinander werden in diesem Fall mittels eines Pixelhistogramms bestimmt. Für das Pixelhistogramm wird in Origin mit Hilfe der Option „Gauß-Fit“ eine Anzahl von drei Maxima definiert. Anschließend fittet Origin den Verlauf des Pixelhistogramms mit 3 Maxima an. Ein Linienscan ist hier weniger geeignet, da das starke Rauschen bei kleinen Höhenunterschieden Strukturen vortäuschen kann. Durch das Rauschen werden im Histogramm die Peaks zwar breiter und somit stärker fehlerbehaftet. Dennoch sind die Peaks eindeutig zu identifizieren. In Abbildung 19 a) ist das STM-Bild der in Abbildung 18 eingerahmten Fläche zu sehen. Strukturen mit besonders großen Höhenunterschieden zu den zu untersuchenden Terrassen wurden aus dem Bild

herausgeschnitten. Dadurch wird das Pixelhistogramm übersichtlich gehalten.

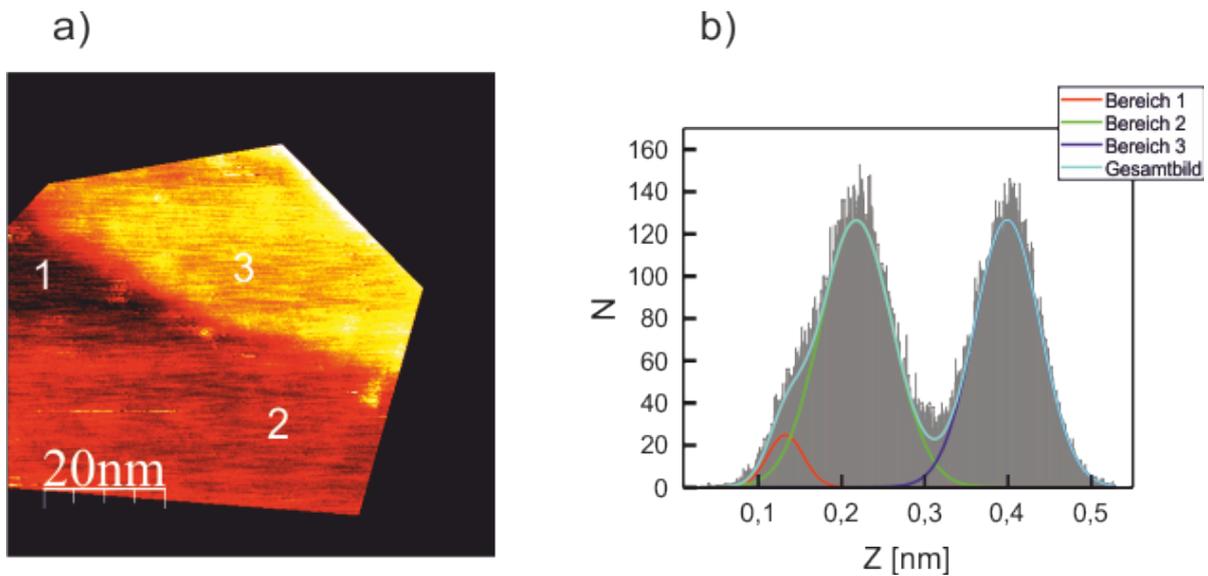


Abbildung 19: a) STM-Bild der eingerahmten Fläche mit drei markierten Bereichen ($U=-500\text{mV}$; $I=50\text{pA}$). b) Gauß-Fit an das zum linken STM-Bild gehörende Pixelhistogramm. N gibt die Anzahl des zu einer bestimmten Höhe gehörenden Pixels im STM-Bild an.

In Abbildung 19 a) zeigen sich sogar drei in der Höhe sich unterscheidende Bereiche. Der Bereich 3 ist von den beiden anderen Bereichen klar abgegrenzt. Die Bereiche 1 und 2 hingegen gehen fließend ineinander über.

Bei einer Anpassung mit drei Peaks im Pixelhistogramm ergibt sich ein Korrelationsquadrat von 96,92% für den angelegten Gauß-Fit. Somit beschreibt der Gauß-Fit das Pixelhistogramm ausreichend genau. Wird die Höhe von Bereich 1 als Grundlinie genommen, ergibt sich für Bereich 2 eine scheinbare Höhe von $(0,09\pm 0,06)$ nm. Dies ist ein Indiz dafür, dass Bereich 2 als Monolage von MgPc-Molekülen vorliegt. Für Bereich 3 ergibt sich dann eine Höhe von $(0,27\pm 0,05)$ nm, welche ungefähr der Höhe von 0,24 nm einer Goldstufenkante [14] entspricht. Somit handelt es sich bei Bereich 3 wahrscheinlich um eine nicht bedeckte Gold-Terrasse. Der Abstand zwischen Bereich 2 und Bereich 3 beträgt im Übrigen $(0,18\pm 0,07)$ nm.

4.3.2 Auftropfen einer MgPc-Lösung

Das STM-Bild in der folgenden Abbildung 20 wurde von einer Probe aufgenommen, auf welche ein Tropfen der verdünnten MgPc-Lösung gegeben wurde. Es soll untersucht werden, wie viel Prozent der Oberfläche bedeckt sind und wie hoch diese Bedeckung ausfällt.

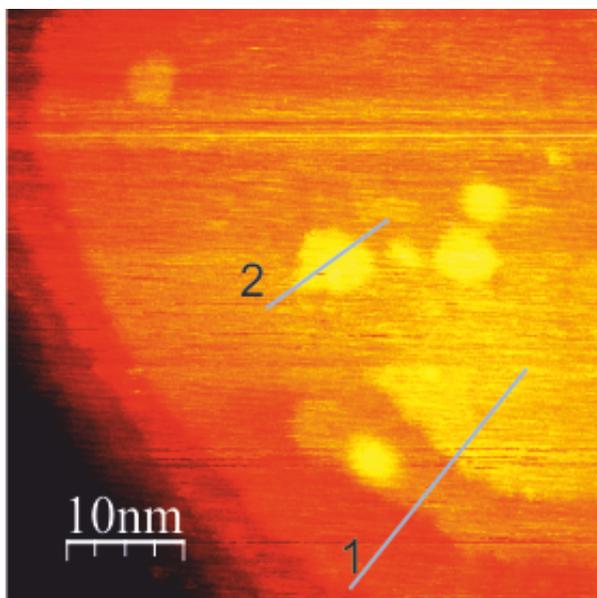


Abbildung 20: Übersichtsbild der mit einem Tropfen aus der verdünnten MgPc-Lösung benetzten Probe ($U=-1000\text{mV}$; $I=10\text{pA}$).

Zu sehen sind elliptische Inseln inmitten einer großen Terrasse. Diese Inseln sind in hellem Gelb abgebildet. Die Verteilung der Inseln ist inhomogen. Die Inseln sind in ähnlicher Anzahl auch auf STM-Bildern zusehen, die von einem mit MgPc-Stammlösung betropften Substrat aufgenommen wurden. Die Terrasse ist in orange und gelb dargestellt. Auf der Terrasse selber befinden sich kleinere Terrassen. Diese werden durch Stufenkanten begrenzt. Um zu überprüfen, ob es sich bei diesen Terrassen um Gold- oder Molekülbeschichtung handelt, werden deren Höhen mittels eines Höhenlinienscans (1) bestimmt. Ebenfalls wird die Höhe der Inseln am Beispiel der Insel (2) ermittelt. Dies soll Aufschluss darüber geben, ob es sich bei den Inseln um MgPc-Aggregate handelt. Die Höhenlinienprofile sind in Abbildung 21 wiedergegeben:

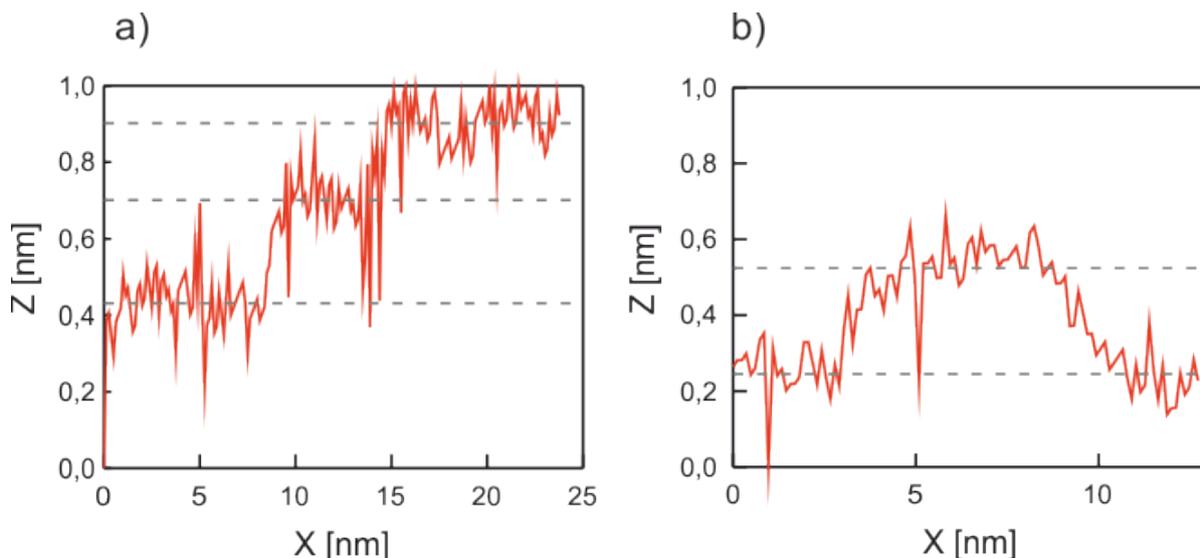


Abbildung 21: Höhenlinienprofile der in Abbildung 20 markierten Linienscans. Die gestrichelten Linien zeigen die Höhe der jeweiligen Terrasse an. a) Höhenlinienprofil (1) der Stufenkanten. b) Höhenlinienprofil (2) der Insel.

Zur Bestimmung der Höhe einer Terrasse wird die Höhe der anliegenden, unteren Terrasse als Basislinie definiert. Aus Abbildung 21 a) errechnet sich eine scheinbare Höhe von $(0,270 \pm 0,115)$ nm für die mittlere Terrasse und eine scheinbare Höhe von $(0,201 \pm 0,097)$ nm für die obere Terrasse. Die Höhe der mittleren Terrasse ist nahe der Höhe einer Goldstufenkante (0,24 nm). Allerdings ist es auf Grund des Fehlers dennoch möglich, dass es sich um zwei oder drei Monolagen an MgPc handelt. Die Höhe der oberen Terrasse entspricht der Höhe einer Bilage an MgPc. Trotzdem ist es hier möglich, dass im Rahmen des Fehlers eine Goldterrasse vorliegt.

Für die scheinbare Höhe der markierten Insel resultiert aus Abbildung 21 b) eine Höhe von $(0,28 \pm 0,11)$. Die Insel setzt sich vermutlich aus drei Monolagen an MgPc-Molekülen zusammen. Da in Kapitel 4.3.1 Inseln mit einer scheinbaren Höhe von durchschnittlich $(0,19 \pm 0,02)$ nm erwähnt werden und in , kann eine Monolage also nur eine Höhe von 0,1 nm als Richtwert haben. Andernfalls müssten bei der hier vorliegenden Insel abstoßende intermolekulare Wechselwirkungen auftreten, die bei den Inseln aus Kapitel 4.3.1 nicht auftreten. Da der experimentelle Ansatz bis auf die Depositionsmethode gleich ist, sind solche Kräfte als neu auftauchendes Phänomen auszuschließen.

Das STM-Bild aus Abbildung 22 stammt von einer Flame-Annealten Probe, die mit einem Tropfen aus der Stammlösung benetzt wurde. Im Vergleich zu Abbildung 20 zeigt sich eine höhere Bedeckung mit Inseln. Zum einen sind die Inseln zahlreicher vorhanden als in Abbildung 20. Zum anderen haben die Inseln dadurch einen geringeren Abstand voneinander. Auffällig ist auch, dass die Inseln sich auf großen Terrassen befinden, wohingegen sie auf kleinen Flächen nicht vorliegen. In Abbildung 23 ist eine Stufenkante 1 mit einer scheinbaren Höhe von $(3,22 \pm 0,36)$ nm zu sehen. Grund für diese Höhe ist das Flame-Annealing. Wie schon in Kapitel 4.2 zu sehen war, steigt die Höhe der Stufen-

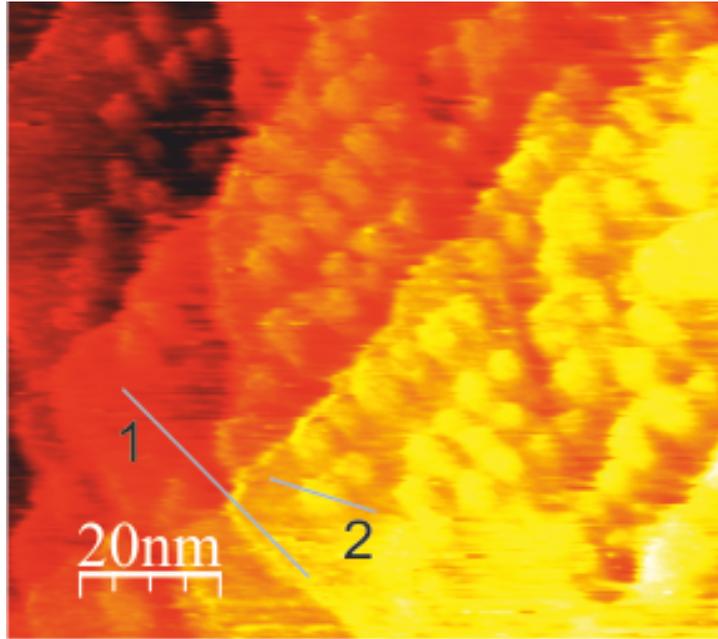


Abbildung 22: Übersichtsbild der mit einem Tropfen aus der Stammlösung benetzten Probe ($U=-1000\text{mV}$; $I=50\text{pA}$).

kanten durch das Flame-Annealing stark an. Für die scheinbare Höhe der untersuchten Münze 2 resultiert aus dem Linienscan 2 aus Abbildung 23 b) eine scheinbare Höhe von $(0,91\pm 0,30)$ nm. Sie weicht somit um 69,23% von der scheinbaren Höhe der untersuchten Insel aus 20 ab.

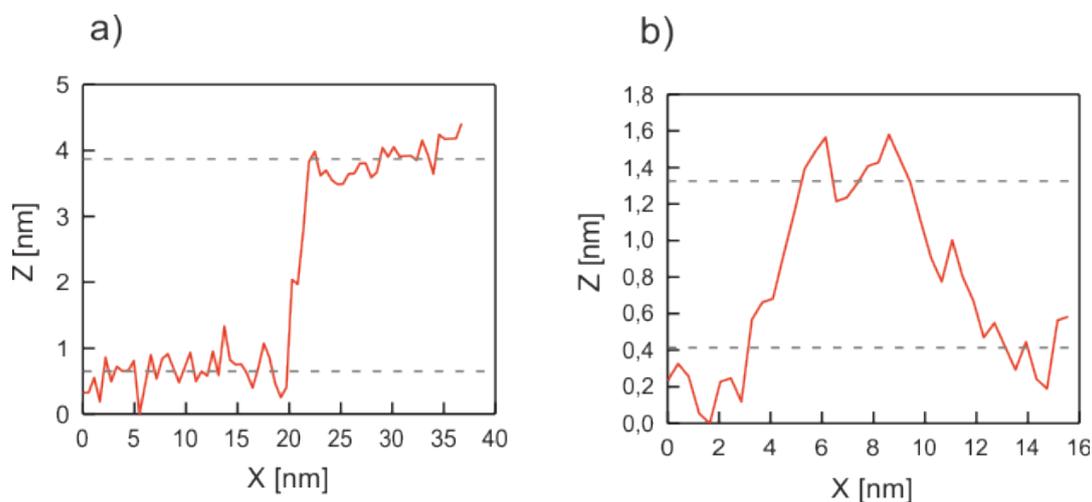


Abbildung 23: Höhenlinienprofile der in Abbildung 22 markierten Linienscans. Die gestrichelten Linien zeigen die Höhe der jeweiligen Terrasse an. a) Höhenlinienprofil (1) der Stufenkante. b) Höhenlinienprofil (2) der Insel.

4.3.3 Ablagerung der MgPc-Moleküle in einer Lösung

Das nachfolgende STM-Bild wurde von einer Probe aufgenommen, die zur Deposition der MgPc-Moleküle für circa 50 Stunden in der Stammlösung eingelegt worden war. Auffällig bei dieser Probe war, dass die MgPc-Moleküle in Form eines bläulichen Filmes makroskopisch sichtbar auf dem Substrat war. Um blaue Farbe annehmen zu können, muss die Minimalhöhe der Schicht die Hälfte der Wellenlänge der Farbe Blau betragen. Für eine Wellenlänge von 380 nm für Purpurblau ergibt sich so eine Minimalhöhe von 190 nm. Es ist also von Totalbedeckung des Substrates auszugehen. Die Abbildung 24 a) zeigt einen Überblick der Oberfläche:

Zu sehen sind auf dem Bild zwei große Terrassen, die mit einer Vielzahl von Vertiefungen versehen sind. Die Vertiefungen sind bis zu 0,3 nm tief. Der Linienscan in Abbildung 24 b) umfasst die beiden großen Terrassen sowie eine schmale Terrasse. Es resultiert eine scheinbare Höhe von $(0,11 \pm 0,10)$ nm für die mittlere Terrasse als Abstand zur schmalen, unteren Terrasse. Für die obere Terrasse ergibt sich eine scheinbare Höhe von $(0,11 \pm 0,10)$. Beide Größen stimmen zwar mit den Höhen einer Monolage von MgPc-Molekülen überein. Die Fehler betragen in beiden Fällen jedoch nahezu 100%. Ursächlich für diesen großen Fehler könnte der hohe elektrische Widerstand der makroskopisch sichtbaren MgPc-Schicht gegen den Tunnelstrom sein. Mittels eines Multimeters wurde bei dieser Probe ein Widerstand von ca. 25Ω gemessen, wo idealerweise Widerstände im Bereich von $0,1 \Omega$ vorliegen. Durch die hohen Widerstände liegt eine schlechte elektrische Leitfähigkeit vor. Dadurch fährt die Messspitze durch die MgPc-Schichten durch, bis wieder Tunnelstrom vorliegt. Dann entfernt sich die Spitze von der Substratoberfläche, und verliert dabei wieder den ohmschen Kontakt. Dadurch kommt zum Einen das starke periodische Rauschen sowie zum Anderen die Einbuchtungen zustande.

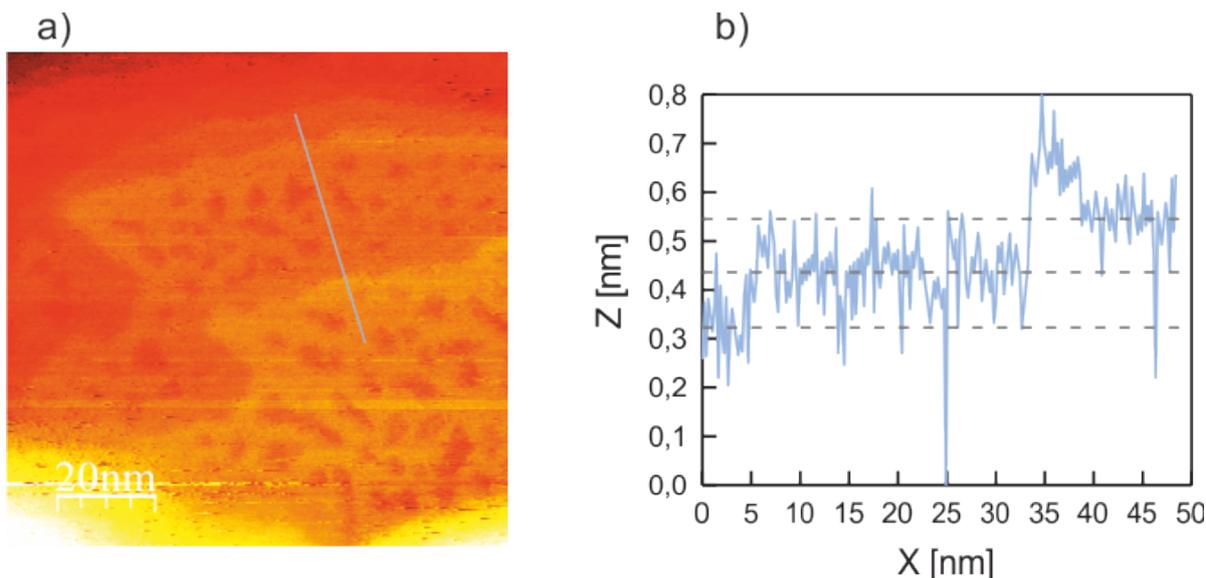


Abbildung 24: a) STM-Bild der Probe bei Totalbedeckung mit angelegtem Linienscan ($U=-1000\text{mV}$; $I=50\text{pA}$). b) Der zum linken Bild zugehörige Linienscan. Die gestrichelten Linien markieren die Mittelwerte der Terrassen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das verwendete Substrat Au/Mica ist suboptimal für die Untersuchung von Magnesium-Phthalocyaninen. Wegen der hohen Rauigkeit sind die Oberflächen schwerer mit der Spitze eindeutig abzubilden. In dieser Hinsicht wäre ein Gold-Einkristall vorteilhafter, da dieser eine glattere Fläche aufweist. Trotzdem lässt sich mit Au/Mica als Substrat gut arbeiten, wenn eine große Terrasse gefunden wird. Der Vorteil von Au/Mica als Substrat ist, dass es deutlich preisgünstiger herzustellen ist als ein Ein-Kristall. Für das Ausprobieren von neuen Präparationsmethoden ist also Au/Mica eindeutig zu bevorzugen. Bei Beschädigungen kann bequem ein neues Au/Mica-Substrat hergestellt werden, wohingegen der Gold-Einkristall sich auf Grund der Kosten nicht ansatzlos ersetzen lässt.

Das Flame-Annealing wurde eingesetzt mit dem Ziel zur Verringerung der Rauigkeit. Allerdings wurde die Rauigkeit nicht signifikant besser. Zudem ergab sich eine neue Problematik bezüglich der Stufenkanten. Diese wurden wie in Kapitel 4.2 ersichtlich ungeordnet in ihrer Eingrenzung von Flächen. Zudem nahmen die Höhenunterschiede zwischen den einzelnen Stufenkante hinzu, was die Identifizierbarkeit mit Adsorbaten erschwert, da Goldstufenkanten nicht mehr eindeutig sind.

Bei den benutzten Methoden zur Deposition der MgPc-Moleküle stellt sich die Frage, ob der Grad der Bedeckung von der Konzentration an zugeführtem MgPc abhängt. So war beispielsweise die große Anzahl an Inseln auf einer Terrasse wie bei Abbildung 22 nur bei der Probe zu sehen, die mit einem Tropfen der Stammlösung benetzt worden war. Bei den Bildern zu den Proben hingegen, die mit verdünnter MgPc-Lösung betropft waren, wurden solche Strukturen nicht gesehen. Dennoch gibt es Bilder von verschiede-

nen Konzentrationen mit ähnlicher Bedeckung.

Zu beachten ist bei beiden Tropfenmethoden, dass wegen der stattfindenden Verdunstung des Lösungsmittels die Verteilung der MgPc-Moleküle stark vom Verdunstungsprozess abhängt. Demnach ist die Konzentration an MgPc dort am höchsten, wo der Tropfen sich vor dem kompletten Verdampfen zuletzt befand. Die Bedeckung ist somit nicht nur ortsabhängig, sondern durch die Verdunstung zusätzlich mit einem Gradienten anzunehmen. Die Abhängigkeit von der Konzentration kann somit nicht bestätigt werden.

Das Einlegen eines Substrats in Lösung verspricht zwar einen nominellen Prozess, der in eine homogene Bedeckung resultiert. Diese scheint jedoch stark davon abzuhängen, wie lange das Substrat in der Lösung liegt. Zudem ist diese Methode nicht für Einkristalle geeignet, da die stark verschmutzten Proben nur schwer vollständig gereinigt werden können, um sie für andere Experimente wieder zu verwenden.

Beim Aufdampfen liegen die Vorteile in der sehr guten Reproduzierbarkeit und im sehr präzisen Ablauf der Präparation. Wegen der vielen einstellbaren Parameter (siehe Kapitel 3.3.3). Diese Methode ist auch für Gold-Einkristalle anwendbar, da sich die dünn beschichtete Oberfläche mittels Ionenätzen und Heizen wieder reinigen lässt. Somit ist also das Aufdampfen die bevorzugte Methode. Beim Aufdampfen ist eine Variation von $\pm 30\%$ anzunehmen, wohingegen bei den beiden nasschemischen Verfahren eine Variation von 100% in der Bedeckung angenommen werden muss.

Für weitere Experimente muss zur Verbesserung der Bildqualität das Rauschen durch eine bessere Dämpfung minimiert werden. Der STM-Betrieb unter UHV-Bedingungen verhindert die Anlagerung von unerwünschten Adsorbaten. Unter diesen neuen Bedingungen und bei Verwendung eines glatten Einkristalls wäre es dann möglich, auf der Oberfläche 0,8 bis 0,9 Monolagen an MgPc-Molekülen zu identifizieren.

Literatur

- [1] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 126(1):236 – 244, 1983.
- [2] Peter Varga, Michael Schmid, and Josef Redinger. Hochauflösende rastertunnelmikroskopie unterscheidet atome. *Physik in unserer Zeit*, 31(5):215–221, 2000.
- [3] Franz J. Giessibl. Atomic resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic force microscopy. *Science*, 267(5194):68–71, 1995.
- [4] Karina Morgenstern et al. Controlled manipulation of single atoms and small molecules using the scanning tunneling microscope. *Phys. Status Solidi B*, 250(9):1671–1751, 2013.

- [5] Dieter Wöhrle, Günter Schnurpfeil, Sergey Makarov, and Olga Suvora. Phthalocyanine. *Chemie in unserer Zeit*, 46(1):12–24, 2012.
- [6] Hans-Jürgen Wünsche. Theoretische physik iii quantenmechanik & statistische thermodynamik. Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, Februar 2007. im Nebenfach Physik für D-Mathematik u. D-Informatik.
- [7] Karl Doblhofer and Konrad G. Weil. Application of the quartz microbalance in electrochemistry. *Methods in Physical Chemistry, First Edition. Edited by Rolf Schäfer and Peter C. Schmidt.*, 2:575–601, 2012.
- [8] M. Tortonese, R. C. Barrett, and C. F. Quate. Atomic resolution with an atomic force microscope using piezoresistive detection. *Applied Physics Letters*, 62(8):834–836, 1993.
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57–61, Jul 1982.
- [10] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31:805–813, Jan 1985.
- [11] N. Garcia, C. Ocal, and F. Flores. Model theory for scanning tunneling microscopy: Application to au(110) (1x2). *Phys. Rev. Lett.*, 50:2002–2005, Jun 1983.
- [12] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.*, 59:615–625, Jul 1987.
- [13] Wheeler P. Davey. Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals. *Phys. Rev.*, 25:753–761, Jun 1925.
- [14] Charles A. Goss, Jay C. Brumfield, Eugene A. Irene, and Royce W. Murray. Imaging and modification of gold(111) monatomic steps with atomic force microscopy. *Langmuir*, 9(11):2986–2994, 1993.
- [15] K. Reichelt and H.O. Lutz. Hetero-epitaxial growth of vacuum evaporated silver and gold. *Journal of Crystal Growth*, 10(1):103 – 107, 1971.
- [16] Miles A. Dahlen. The phthalocyanines a new class of synthetic pigments and dyes. *Industrial & Engineering Chemistry*, 31(7):839–847, 1939.
- [17] Fatemeh Ghani, Juliane Kristen, and Hans Riegler. Solubility properties of unsubstituted metal phthalocyanines in different types of solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(2):439–449, 2012.
- [18] K.P. Krishnakumar and C.S. Menon. Electrical and optical characterization of vacuum evaporated magnesium phthalocyanine thin films. *Journal of Solid State Chemistry*, 128(1):27 – 29, 1997.

- [19] Asif Bashir. *Growth and Structural Characterization of Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Gold made from Functionalized Thiols and Selenols*. PhD thesis, Ruhr-Universität Bochum, 2008.
- [20] Nira Shimoni, Shai Ayal, and Oded Millo. Step dynamics and terrace-width distribution on flame-annealed gold films: The effect of step-step interaction. *Phys. Rev. B*, 62:13147–13152, Nov 2000.