

Aufbau und Test eines Raumtemperatur-
Ultrahochvakuum-Rastertunnelmikroskops

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Thomas Jürgens

Kiel 2003

Referent/in: Prof. Dr. Richard Berndt
Korreferent/in: Prof. Dr. Olaf Magnussen
Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 2003
Zum Druck genehmigt: Kiel,

Der Dekan

Kurzdarstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Ultrahochvakuum-Anlage mit Probenpräparationsmöglichkeiten und einem Rastertunnelmikroskop entworfen und aufgebaut. Neben der Präparation atomar glatter Oberflächen können Moleküle oder Metallatome auf die Probe aufgebracht und im Anschluß mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht werden. Umfangreiche Änderungen und Weiterentwicklungen der kommerziellen Steuerelektronik steigerten die Signalauflösung und reduzierten gleichzeitig das Signalrauschen. Das Mikroskop erreichte in ersten Messungen an Goldoberflächen bereits atomare Auflösung und kann mit Tunnelströmen bis hinab zu $I = 200$ fA stabil betrieben werden. Die Inbetriebnahme der Probenpräparation erfolgte mit dem Molekül PTCDA, und wir reproduzierten zunächst Ergebnisse von bekannten Messungen an PTCDA auf Cu(111) [9].

Als zweites Molekül wurde Pyridin auf Cu(100) und Au(788) untersucht. Diese Ergebnisse sind die ersten Raumtemperatur-Rastertunnelmikroskop-Daten von Pyridin auf diesen Oberflächen. Pyridin ist bei Raumtemperatur auf Cu(100) immobil und zeigt keine Tendenz zur Cluster- oder Inselbildung. Die explizite Darstellung in den Topographien wird stark von der Spitzengeometrie mitbestimmt. Auf Au(788) bildet Pyridin je nach Bedeckung Einzel- oder Doppelreihen an den Stufenkanten aus. Einzelreihen befinden sich stets auf der unteren Terrasse einer Stufe, Doppelreihen werden durch eine zusätzliche Kette auf der oberen Terrasse gebildet. Beide Typen werden durch eine intermolekulare Wechselwirkung stabilisiert, die sich am besten durch eine π -Stacking-Konfiguration beschreiben läßt.

Im Rahmen einer DFG-Forschergruppenarbeit wurden erste Raumtemperatur-Messungen an dem halbleitenden Schichtkristall WSe₂ durchgeführt und durch Tieftemperatur-Messungen ergänzt. Bei Raumtemperatur zeigt das verwendete p-dotierte WSe₂ aufgrund der geringen Oberflächendichte eine für diese Materialien typische Gleichrichter-Strom-Spannungskennlinie. Die Tieftemperatur-Messungen bei 4,6 K wurden durch laserinduzierte Ladungsträger ermöglicht. Auch hier wurde eine gleichrichtende Kennlinie gefunden, bei der das Einsetzen des Stroms jedoch vom Spitze-Probe-Abstand abhängt. Dieses Verhalten kann unter Berücksichtigung einer Ladungsträgerdiffusion erklärt werden. Das Aufbringen von Natrium auf die Oberfläche des Schichtkristalls bei 4,6 K führt zu einer erhöhten Elektronendichte im Leitungsband von WSe₂ und zu Modifikationen der Strom-Spannungskennlinie. In den Topographien zeigte Natrium ab der dritten Lage periodische Streifenmuster, deren Ursache zur Zeit noch nicht geklärt ist.

Abstract

During this Ph.D. we have conceived and built a room temperature scanning tunneling microscope that operates in a ultrahigh vacuum environment. Improvement of the instrument resolution and of the signal-to-noise ratio were achieved by extensive changes and further developments of the original commercial electronic components. A thorough testing showed that the microscope can be operated down to tunnel currents as low as $I = 200$ fA and that atomic resolution can be achieved on gold surfaces. The microscope includes a sample preparation stage, which, besides surface-cleaning by sputter/anneal cycles, is also used to evaporate single atoms and molecules onto the surface. The evaporation stage was tested with the growth of PTCDA molecules on copper and the results reproduced previous published measurements [9].

We imaged the pyridin molecule adsorbed on the Cu(100) and the Au(788) surfaces at room temperature for the first time. On Cu(100), no thermal diffusion of the pyridin molecule was observed within the measurement times, nor cluster formation. The topographic imaging was shown to strongly depend on the tip-apex structure. On Au(788), depending on the coverage, pyridin was shown to form single or double rows in the vicinity of monoatomic steps. The single rows were always located on the bottom terrace of the step, whereas the double rows always had an additional row on the top terrace of the step. The stability of single and of double rows was shown to be ensured by an intermolecular interaction, which can be described best by a π -stacking configuration.

As part of a DFG Forschergruppe project, we performed room temperature measurements on the p-doped semiconductor-like layered crystal WSe₂, which were complemented by laser-assisted 4.6 K measurements performed in a low temperature scanning tunneling microscope. The WSe₂ layered crystal showed a „rectifying behaviour“ in the current versus voltage (*IV*) curves at room temperature, typical for p-type semiconductors with a low surface state density. At low temperature, where the WSe₂ layered crystal is an insulator, the *IV* curves were acquired via laser induced charge carriers. These curves, again, showed a rectifying behaviour, but also a strong dependence on tip-sample distance, which we show to arise from an interplay between the electric field of the junction and the diffusion of charge carriers into the bulk. Finally, we studied how the surface properties of the layered crystal at 4.6 K changed upon sodium evaporation onto its surface. We show that a 3 to 4 monolayer coverage of sodium leads to an increased electron density in the WSe₂ conduction band and to a deviation from the laser-assisted rectifying behaviour. We also note that the constant current images show that the sodium adatoms form periodical stripes at these coverages; the interpretation of this structure will require further experiments.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführung in die Rastertunnelmikroskopie	3
2.1	Prinzip des Rastertunnelmikroskops	3
2.2	Topographische Messungen	5
2.3	Tunnelspektroskopie	8
2.3.1	Experimentelle Meßmethode	9
2.3.2	Datenanalyse	9
3	Experimenteller Aufbau	13
3.1	Designkriterien	13
3.1.1	Ultrahochvakuum	13
3.1.2	Vibrationsdämpfung	14
3.1.3	Signale und Auflösungen	17
3.2	Die Ultrahochvakuum-Anlage	18
3.2.1	Übersicht	18
3.2.2	Die Präparationkammer	21
3.2.3	Die STM-Kammer	24
3.2.4	Das Transfersystem	27
3.3	Das Rastertunnelmikroskop	29
3.3.1	Modifikationen	29
3.4	Die Steuerelektronik	30
3.4.1	Die kommerzielle Meßelektronik	32
3.4.2	Elektronik für die Grobannäherung	32
3.4.3	Modifikationen und Eigenbauten	35
3.5	Software	38
4	Erste Messungen und Kalibrierung	41
4.1	Die Proben	41
4.1.1	Die Au(110) Rekonstruktion	41
4.1.2	Die Au(111) Rekonstruktion	42
4.2	Experimentelle Details	42
4.2.1	Vakuum	42
4.2.2	Spitzen-Präparation	42
4.2.3	Proben-Präparation	42
4.3	Messungen und Kalibrierung	43
4.4	Zusammenfassung	45

5 Moleküle	49
5.1 PTCDA	49
5.1.1 Präparation	50
5.1.2 Ergebnisse	52
5.2 Pyridin	53
5.2.1 Präparation	56
5.2.2 Pyridin auf Cu(100)	57
5.2.3 Pyridin auf Au(788)	59
5.3 Zusammenfassung	69
6 Schichtkristalle	71
6.1 Der Schichtkristall WSe ₂	72
6.2 Messungen bei Raumtemperatur	73
6.2.1 Präparation	73
6.2.2 Topographische Messungen	73
6.2.3 Spektroskopie	77
6.2.4 Moleküle	81
6.3 Messungen bei tiefen Temperaturen	81
6.3.1 Experiment und Präparation	82
6.3.2 WSe ₂ bei tiefen Temperaturen	82
6.3.3 Natrium auf WSe ₂ bei tiefen Temperaturen	88
6.4 Zusammenfassung	92
7 Zusammenfassung	95
A Kontakt-Belegung des Raumtemperatur-STMs	97
B Rauschen und Auflösung der modifizierten STM-Elektronik	99
B.1 Steuersignale	99
B.2 XY-Hochspannungssignale	100
B.3 Z-Hochspannungssignale	100

Abbildungsverzeichnis

2.1	Der Tunneleffekt	4
2.2	Energieniveaus beim Tunneln	6
3.1	Gebäudeschwingungen	14
3.2	Modell-STM	15
3.3	Frequenz-Charakteristik des Modellsystems	16
3.4	Ansicht der Gesamtanlage	19
3.5	Schleuse	20
3.6	Innenausbau Präparationskammer	20
3.7	Probenkarussell	21
3.8	Gasrechen	22
3.9	Sputter-/Heizstation	22
3.10	Manipulation	23
3.11	Verdampferstation	24
3.12	Die STM-Kammer	25
3.13	STM-Dämpfung	26
3.14	Schwingungen auf der STM-Bühne	27
3.15	Gesamtsystemantwort des gedämpften STMs	28
3.16	Die verschiedenen Forkenaufsätze	28
3.17	Modifizierte Zubehörträger	29
3.18	Das Raumtemperatur-STM	30
3.19	Modifikationen am STM-Grundkörper	31
3.20	Modifikationen am STM-Schlitten	31
3.21	Blockschaltbild der kommerziellen STM-Elektronik	32
3.22	Segmentierung der Piezoröhrchen des Grobantriebs	33
3.23	Modifikationen an der Grobannäherung	34
3.24	Blockschaltbild der neuen Elektronik für die Grobannäherung	35
3.25	Prinzipschaltbild der modifizierten STM-Elektronik	36
3.26	Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Signalauflösung	37
3.27	Neue Komponenten der STM-Elektronik	39
4.1	Pseudo-3d-Ansicht einer Au(110)-Oberfläche	43
4.2	Atomare Auflösung auf Au(110)	44
4.3	Herringbone-Rekonstruktion auf Au(111)	46
4.4	Atomare Auflösung auf Au(111)	47
5.1	Das PTCDA-Molekül	50
5.2	Die PTCDA-Herringbone-Struktur	51

5.3	PTCDA auf Cu(111)	52
5.4	Einzelne PTCDA-Moleküle auf Cu(111)	53
5.5	Herringbone-Struktur von PTCDA auf Cu(111)	54
5.6	2D-Einheitszelle der Herringbone-Struktur	54
5.7	Das Pyridin-Molekül	55
5.8	Pyridin an Stufen des Cu(100)-Kristalls	56
5.9	Pyridin auf Terrassen des Cu(100)-Kristalls	57
5.10	Einzelne Pyridin-Moleküle auf Cu(100)	58
5.11	Pyridin auf Cu(100)	59
5.12	Pyridin auf Au(788)	60
5.13	Höhenprofil der Pyridin-Einzelketten auf Au(788)	60
5.14	Pyridin auf Au(788) (gedrehter Scanbereich)	61
5.15	Vor- und Rückscan: Pyridin auf Au(788)	63
5.16	Konfigurationen der aromatisch-aromatischen-Wechselwirkung	64
5.17	Reihen-Konfigurationen ohne intermolekulare Wechselwirkung	65
5.18	Reihen-Konfigurationen mit intermolekularer Wechselwirkung	66
5.19	Doppelreihen von Pyridin auf Au(788)	67
5.20	Höhenprofile der Pyridin-Doppelketten auf Au(788)	68
5.21	Moleküle in einer Pyridin-Doppelkette	69
6.1	Einheitszelle von WSe ₂	72
6.2	WSe ₂ bei RT: Übersichtstopographie	74
6.3	Akzeptoren in WSe ₂	75
6.4	Atomare Auflösung auf WSe ₂	76
6.5	Raumtemperatur-Spektren von WSe ₂	77
6.6	Normierte WSe ₂ -Spektren	78
6.7	Energieniveaus beim Tunneln in Halbleiter	79
6.8	Strom-Spannungskennlinie von WSe ₂ bei 4,6 K	82
6.9	WSe ₂ -Spektren für verschiedene Spitze-Probe-Abstände	83
6.10	Energieniveaus bei tiefen Temperaturen	85
6.11	Änderung der Einsatzspannung	88
6.12	Natrium auf WSe ₂ bei 4,6 K (submonolagen Bedeckung)	89
6.13	Natrium auf WSe ₂ bei 4,6 K	90
6.14	Streifenbildung von Na auf WSe ₂	91
6.15	Spektren von Na auf WSe ₂	92

Abkürzungsverzeichnis

- 2D zwei dimensional, Seite 50
- 3D dreidimensional, Seite 3
- ADC Analog-Digital-Wandler, von *analog-to-digital converter*, Seite 32
- CVD chemische Gasphasenabscheidung, von *chemical vapor deposition*, Seite 73
- DAC Digital-Analog-Wandler, von *digital-to-analog converter*, Seite 32
- DSP digitaler Signalprozessor, Seite 32
- fcc kubisch flächenzentriert, von *face centered cubic*, Seite 42
- FFT Fourier-Analyse, von *fast fourier transformation*, Seite 45
- hcp hexagonal dichteste Packung, von *hexagonal close-packed*, Seite 42
- LT Tieftemperatur, von *low temperature*, Seite 17
- OMBE organische Molekularstrahlepitaxie, von *organic molecular beam epitaxy*, Seite 49
- pp Spitze-Spitze-Wert (einer Spannung), von *peak-to-peak*, Seite 17
- PTCDA Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic-Dianhydrid, Seite 49
- RMS Effektivwert (einer Spannung), von *root-mean-square*, Seite 17
- RT Raumtemperatur, Seite 13
- SERS oberflächenverstärkende Raman-Streuung, von *surface enhanced Raman scattering*, Seite 53
- SNR Signal-Rausch-Verhältnis, von *Signal-to-Noise Ratio*, Seite 37
- SPV Oberflächenphotospannung, von *surface photo voltage*, Seite 84
- STM Rastertunnelmikroskop, von *Scanning Tunneling Microscope*, Seite 3
- TMDC Übergangsmetalldichalkogenid, von *transition metal dichalcogenide*, Seite 71
- UHV Ultrahochvakuum, Seite 13
- WKB Wentzel-Kramers-Brillouin, Seite 7

Kapitel 1

Einleitung

Oberflächen begegnen uns täglich und spielen im Zusammenhang mit festen und flüssigen Körpern eine wichtige Rolle. So ist es nicht verwunderlich, daß¹ ihnen auch seit jeher ein wissenschaftliches Interesse gewidmet wird. Die fortschreitende Miniaturisierung verlangt das Verständnis immer kleinerer Strukturen, und niedrig-dimensionale Systeme gewinnen zunehmend an Bedeutung. Oberflächenphysik ist daher so aktuell wie selten zuvor.

In der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts wurde durch die Einführung und Entwicklung der Ultrahochvakuumtechnik ein wichtiger Grundstein zur Erforschung von sauberen und reproduzierbar präparierten Festkörper-Oberflächen gelegt [118]. Mit der Erfindung des Feld-Ionen-Mikroskops durch Erwin W. Müller 1951 konnten erstmals Atome mit einem Mikroskop abgebildet werden [47, 108]. Die Proben mußten hier jedoch noch sehr speziellen Voraussetzungen genügen. Mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops 1981 durch Gerd Binnig und Heinrich Rohrer [7] wurde ein Oberflächenwerkzeug entwickelt, welches nicht nur dreidimensionale Real-Raum-Bilder mit atomarer Auflösung liefern konnte, sondern auch die Manipulation einer Oberfläche in dieser kleinsten Größenordnung erlaubte. Das Rastertunnelmikroskop gehört daher heute zu einem der mächtigsten Werkzeuge zur Erforschung lokaler Oberflächenphänomene.

In dieser Arbeit wurde ein Ultrahochvakuum-Raumtemperatur-Rastertunnelmikroskop mit Proben-Präparationsmöglichkeiten zur Untersuchung von Molekülen auf Metalloberflächen gebaut und in Betrieb genommen. Kapitel 2 führt zunächst in die Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie ein. Kapitel 3 erläutert einige der wesentlichen Designkriterien und stellt dann die in dieser Arbeit gebaute Anlage vor. Die Inbetriebnahme des Mikroskops und erste Messungen werden in Kapitel 4 vorgestellt. Kapitel 5 beschäftigt sich mit ersten Messungen an Molekülen. Um die Präparation zu testen, wurden zunächst bekannte Ergebnisse von PTCDA-Molekülen auf Kupfer reproduziert. Außerdem werden neue Ergebnisse von Pyridin-Molekülen auf Metalloberflächen vorgestellt. Durch den Beitritt in die DFG Forschergruppe ‚FOR 353: Chalkogenid Schichtstrukturen‘, wurden Schichtkristalle als Einzelsystem und als Substrat zu einem weiteren Schwerpunkt unserer Arbeit. Kapitel 6 beschreibt die ersten Arbeiten an einem solchen Schichtsystem. Kapitel 7 faßt schließlich die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.

¹In dieser Arbeit werden noch die alten Rechtschreibregeln benutzt.

Kapitel 2

Einführung in die Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (STM, von *Scanning Tunneling Microscope*) hat seit seiner Erfindung durch Gerd Binnig und Heinrich Rohrer im Jahr 1981 einen rasanten Einzug in viele Zweige der Wissenschaft gehalten [7]. Die Möglichkeit, Oberflächen als dreidimensionale (3D) Real-Raum-Bilder mit atomarer Auflösung darzustellen, gepaart mit einem vergleichsweise einfachen Funktionsprinzip, tragen sicher zur Popularität des STMs bei. Die STM-Bilder basieren auf einer kontaktlosen Abtastung der Probe mit einer möglichst scharfen Spitze. Die Abstandsmessung erfolgt mit Hilfe des quantenmechanischen Tunneleffekts. Neben der Abbildung von Oberflächen können mit dem STM auch viele weitere physikalische Eigenschaften einer Probe mit hoher Ortsauflösung gemessen werden, und nicht zuletzt kann die Spitze auch zur Manipulation von einzelnen Atomen benutzt werden. Das STM ist somit ein Universalwerkzeug, um Vorgänge auf atomarer Skala zu erforschen.

2.1 Prinzip des Rastertunnelmikroskops

Der Funktion eines STMs liegt das Tunneln von Elektronen zugrunde, ein quantenmechanisches Phänomen, welches in der klassischen Mechanik verboten ist. Um eine Potentialbarriere zu überwinden, muß ein Elektron klassisch eine Energie besitzen, die größer als die Barrierenhöhe ist (siehe Abbildung 2.1(a) auf der nächsten Seite). Reicht die Energie nicht aus, wird das Elektron reflektiert. Das heißt, das Elektron darf *über* die Barriere, aber nicht hindurch.

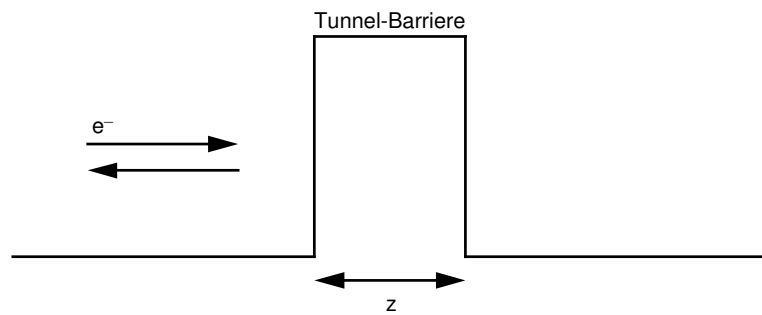
Die Quantenmechanik erlaubt dem Elektron jedoch mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit durch die Barriere hindurch zu tunneln. Beginnt die Barriere bei $z = 0$, so hat die Lösung der Schrödingergleichung in der Barriere ($z > 0$) die Form

$$\Psi(z) = \Psi(0) e^{-\kappa z} \quad (2.1a)$$

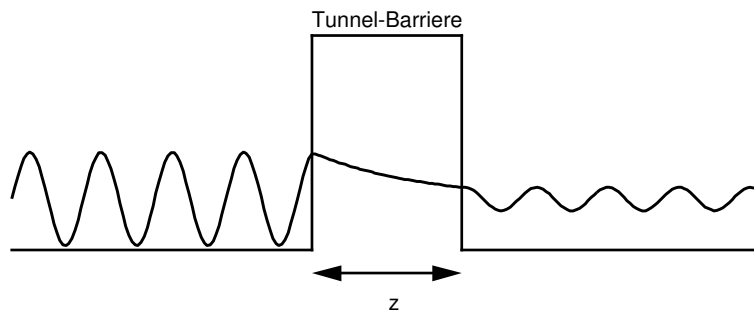
mit

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V - E)}}{\hbar}. \quad (2.1b)$$

4 KAPITEL 2. EINFÜHRUNG IN DIE RASTERTUNNELMIKROSKOPIE



(a) Klassischer Fall: das Elektron wird reflektiert.



(b) Quantenmechanische Wellenfunktion eines tunnelnden Elektrons (der reflektierte Teil der Wellenfunktion ist aus Übersichtsgründen nicht eingezeichnet).

Abbildung 2.1: Ein Elektron mit Energie E darf klassisch keine energetisch höhere Barriere durchtunneln. Es wird an der Barriere reflektiert (a). Die Wellenfunktion des Elektrons in der Quantenmechanik hat nicht verschwindende Lösungen innerhalb der Barriere, so daß das Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch die Barriere tunneln kann (b).

Dabei ist Ψ die Wellenfunktion des Elektrons, m die Elektronenmasse, V das Potential im Gebiet der Barriere, E die Energie des Elektrons und \hbar das Plancksche Wirkungsquantum dividiert durch 2π . κ ist die sogenannte Abklingkonstante. Für hinreichend dünne Barrieren besteht somit eine endliche Wahrscheinlichkeit das Elektron auf der anderen Seite der Barriere anzutreffen (Abbildung 2.1(b) auf der vorherigen Seite).

Der Strom der Elektronen durch die Barriere ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, die Barriere zu durchtunneln.

$$I \propto |\Psi|^2 \propto e^{-2\kappa z} \quad (2.2)$$

Wie man sieht, ist er eine empfindliche Funktion des Abstandes z . Eine z -Änderung von nur einem Ångström¹ ändert den Strom bereits um eine Größenordnung².

Beim STM kombiniert man diesen Tunneleffekt mit der präzisen Positionierbarkeit von Piezoelementen. Spitze und Probe werden in einen Abstand z von nur wenigen Ångström zueinander gebracht und nach Anlegen einer äußeren Spannung kann ein Tunnelstrom gemessen werden. Wegen der hohen Abstandssensitivität läßt sich über den Tunnelstrom der Spitze-Probe-Abstand mit hoher vertikaler Auflösung kontrollieren. Rastert man die Probe zeilenweise mit der Spitze ab, kann man ein Bild ihrer Oberfläche gewinnen.

2.2 Topographische Messungen

Zur Messung von Topographien mit dem STM gibt es zwei verschiedene Betriebsmodi. Im sogenannten ‚Konstant-Strom-Modus‘ (*constant current mode*) wird der Spitze-Probe-Abstand über eine Regelelektronik so nachgeführt, daß ein vorgegebener Stromwert möglichst konstant bleibt. Die benötigten Abstandskorrekturen der Regelschleife werden als Bildsignal aufgezeichnet und man erhält die Kontur eines konstanten Tunnelstroms.

Im sogenannten ‚Konstante-Höhe-Modus‘ (*constant height mode*) erfolgt keine Abstandskorrektur der Spitze. Als Bildsignal wird jetzt der Strom aufgezeichnet, der sich beim Rastern über die Probe entsprechend der Proben-‚Topographie‘ ändert.

Die Interpretation solcher STM-Bilder ist keineswegs trivial. Gerade in atomaren Größenordnungen entspricht die aufgezeichnete Struktur nicht zwingend der Position der Atome. Ein genaueres Verständnis des Tunnelstroms ist zur Interpretation von STM-Bildern unverzichtbar.

Betrachten wir daher noch einmal den Tunnelprozeß beim STM. Abbildung 2.2 zeigt eine vereinfachte Darstellung der Energieniveaus von Spitze und Probe³, die durch eine Vakuumbarriere der Breite z voneinander getrennt sind. $E_{F,T}$ und $E_{F,S}$ sind die Fermienergien von Spitze (Index T von *Tip*) und Probe (Index S von *Sample*), Φ_T und Φ_S die entsprechenden Austrittsarbeiten.

In dieser Arbeit wird der Nullpunkt der Energieskala stets auf das Fermi-niveau der Probe $E_{F,S} = 0\text{ eV}$ bezogen. Alle angelegten Spannungen werden auf das Potential der Probe bezogen und geben somit die Spannung der Spitze wieder.

¹ 1 Ångström = 1 Å = 0,1 nm = 10^{-10} m.

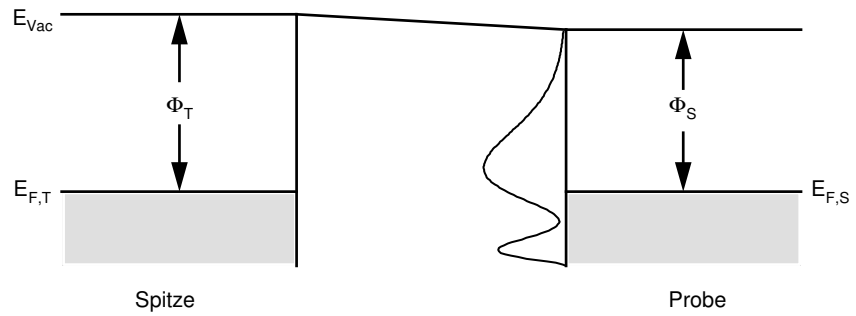
² Für typische Tunnelbedingungen ist $(V - E) \approx 4\text{ eV}$ und somit $\kappa \approx 1\text{ Å}^{-1}$.

³ Der Einfachheit halber sollen sowohl Spitze als auch Probe metallisch sein.

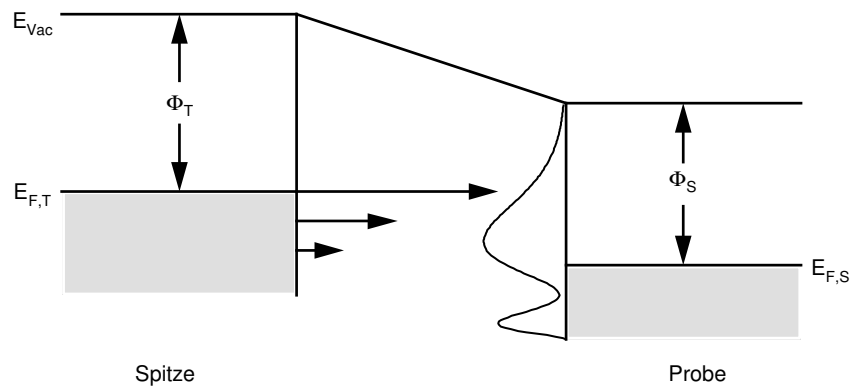
6 KAPITEL 2. EINFÜHRUNG IN DIE RASTERTUNNELMIKROSKOPIE



(a) Spitze und Probe sind getrennt



(b) Thermisches Gleichgewicht ohne äußere Spannung



(c) negative äußere Spitzen-Spannung

Abbildung 2.2: Energieniveaus beim Tunneln.

Verkleinert man den Abstand z zwischen Spitze und Probe auf wenige Ångström, können Elektronen von besetzten Zuständen der einen Seite in unbesetzte Zustände der anderen Seite tunneln. Die Fermienergien gleichen sich an, aber der Netto-Tunnelstrom ist Null. Durch Anlegen einer äußeren Spannung U verschieben sich die Fermi-niveaus um den Betrag der angelegten Spannung und ein Netto-Tunnelstrom wird meßbar. Bei negativen Spannungen tunneln Elektronen elastisch aus besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe. Bei positiver Spannung verhält es sich gerade umgekehrt. Für den Tunnelstrom ist es somit wichtig, daß sich besetzte und unbesetzte Zustände energetisch gegenüberstehen. Ebenso wird die Anzahl der besetzten und unbesetzten Zustände bei einer bestimmten Energie die Größe des Stroms mit bestimmen.

Innerhalb der halbklassischen Wentzel-Kramers-Brillouin(WKB)-Näherung kann die Tunnelstromdichte j wie folgt ausgedrückt werden [2, 35, 105, 106]:

$$j(z, U) \cong \frac{2\pi e}{\hbar} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} T(z, U, E) [f(E + eU) - f(E)] \cdot \rho_T(E + eU) \rho_S(E) dE. \quad (2.3)$$

Hierbei ist $T(z, U, E)$ die Transmissionswahrscheinlichkeit, $f(E)$ die Fermi-Dirac-Funktion und $\rho_T(E)$ bzw. $\rho_S(E)$ sind die elektronischen Zustandsdichten von Spitze und Probe. Für die Transmissionswahrscheinlichkeit einer trapezförmigen Barriere gilt innerhalb der WKB-Näherung [12, 33, 115]:

$$T(z, U, E) \cong \exp \left\{ -2z \left(\frac{2m}{\hbar^2} \left[\bar{\Phi} - \frac{eU}{2} - (E - E_{\parallel}) \right] \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.4)$$

$\bar{\Phi} = (\Phi_T + \Phi_S)/2$ ist der Mittelwert der Austrittsarbeiten Φ_T und Φ_S von Spitze und Probe, $E_{\parallel} = \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m$ ist der Energieanteil aufgrund des Elektronenimpulses k_{\parallel} parallel zur Probenoberfläche.

Man sieht in Gleichung (2.3), daß die Stromdichte nicht nur von der Zustandsdichte $\rho_S(E)$ der Probe, sondern auch von Eigenschaften der Spitze und der Tunnelbarriere beeinflusst wird. Ferner ist der Strom eine integrale Größe, in die Beiträge aus vielen Energien eingehen. Aus Gleichung (2.4) folgt, daß der Transmissionskoeffizient stark mit der Energie variiert. Für eine negative Spitzenspannung tragen Elektronen in Zuständen nahe dem Fermi-niveau der Spitze mehr zum Tunnelstrom bei, als Elektronen in tiefer gebundenen Zuständen. In erster Näherung kann man daher für kleine Spannungen annehmen, daß Elektronen überwiegend vom Fermi-niveau tunneln⁴. Bei einfachen Metallen variiert die Zustandsdichte am Fermi-niveau nicht sehr stark. Dies gilt auch für Edelmetalle und Alkalimetalle, da die d -Bänder nicht signifikant zum Tunnelstrom beitragen [68]. Daher zeigen STM-Bilder von reinen Metallen auch auf atomarer Ebene meist eine gute Übereinstimmung mit der ‚echten‘ Topographie.

Anders ist dies bei Halbleitern. Sie besitzen starke Variationen der elektronischen Zustandsdichte nahe beim Fermi-niveau, die in Abhängigkeit von der ange-

⁴Entfernt man sich energetisch um 1 eV vom Fermi-niveau, so geht der Beitrag des Stromes bei dieser Energie bereits um eine Größenordnung zurück. Diese Werte erhält man, wenn man eine typische Potentialbarriere $(\bar{\Phi} - \frac{eU}{2} - (E - E_{\parallel}))$ von 4 eV auf 5 eV erhöht und einen mittleren Spitze-Probe Abstand von $z \approx 10$ Å annimmt (vergleiche auch Fußnote 2 auf Seite 5).

legten Tunnelspannung zu verschiedenen Topographien führen. Je nach Polarität der Spannung tunneln Elektronen von besetzten Spitzen- in unbesetzte Leitungsbandzustände des Halbleiters, oder aber von besetzten Valenzbandzuständen in unbesetzte Spitzenzustände. Da die Zustandsdichten von Leitungs- und Valenzband im Allgemeinen nicht identisch sind, variieren auch die entsprechenden STM-Topographien [106]. Für Halbleiter-Heterostrukturen wie GaAs führt dies zu einem sogenannten Atom-sensitiven-Tunneln, da bei bestimmten Spannungen nur die Gallium-Atome, bei anderen Spannungen nur die Arsen-Atome abgebildet werden [34]. Aber auch Störstellen oder Dotieratome können aufgrund ihrer lokalisierten Ladung zu Änderungen in der elektronischen Zustandsdichte der Oberfläche führen und werden daher als ‚pseudo-topographische Struktur‘ abgebildet (siehe auch Kapitel 6.2.2). Aus der Größe und Symmetrie der wahrgenommenen Höhenänderung in der Topographie kann die elektrostatische Abschirmlänge und die Tiefe der lokalisierten Ladung bestimmt werden [27, 58, 124].

2.3 Tunnelspektroskopie

Gleichung (2.3) zeigte, daß sich der Strom als Integral über verschiedene Energien schreiben läßt. Um energetisch aufgelöste Messungen zu ermöglichen, liegt es daher nahe, die Ableitung des Stroms als Meßsignal zu benutzen. Für den Fall tiefer Temperaturen und kleiner Spannungen läßt sich durch Differenzieren von Gleichung (2.3) nach der Spannung U der vielfach benutzte Ausdruck für die differenzielle Leitfähigkeit gewinnen (siehe z.B. [12, 63, 111, 115]):

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dU} \cong A \frac{2\pi e}{\hbar} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 & \left\{ e\rho_S(-eU)\rho_T(0)T(z, -eU, eU) \right. \\ & + \underbrace{\int_0^{-eU} \frac{dT(z, U, E)}{dU} \rho_T(E + eU)\rho_S(E)dE}_{(a)} \\ & \left. + \underbrace{\int_0^{-eU} dT(z, U, E) \frac{\rho_T(E + eU)}{dU} \rho_S(E)dE}_{(b)} \right\} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Die neue Größe A ist die effektive Fläche des Tunnelkontakts. Die beiden Terme (a) und (b), die proportional zu dT/dU bzw. $d\rho_T/dU$ sind, werden gewöhnlich unter der Annahme eines mit U nur monoton variierendem Transmissionskoeffizienten T und einer konstanten Zustandsdichte ρ_T der Spitze vernachlässigt. Damit ergibt sich

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_S(-eU)T(z, -eV, eV). \quad (2.6)$$

Die differenzielle Leitfähigkeit ist somit proportional zur Zustandsdichte der Probe bei der Spannung $-U$ multipliziert mit dem Transmissionskoeffizienten T .

Wie in Kapitel 2.2 bereits gezeigt, begünstigt der Transmissionskoeffizient das Tunneln von Elektronen am Fermi-niveau der negativ vorgespannten Elektrode. Tunneln Elektronen von der Spitze in die Probe, so werden daher überwiegend die unbesetzten Zustände der Probe ohne nennenswerten Einfluß der

besetzen Spitzenzustände spektroskopiert [12, 64, 115]. Bei umgekehrter Polarität, wenn Elektronen von der Probe in die Spitze tunneln, dominiert die elektronische Struktur der unbesetzten Spitzenzustände den Strom und kann zuweilen die Rekonstruktion der besetzten Probenzustände verhindern (siehe auch Kapitel 2.3.2).

2.3.1 Experimentelle Meßmethode

Zur Messung von spektroskopischen Daten wird die Regelschleife zur Spitzennachführung ausgeschaltet und man nimmt bei konstantem Spitze-Probe-Abstand den Strom I und die differentielle Leitfähigkeit dI/dU als Funktion der Spannung U auf. Die Messung des dI/dU -Signals erfolgt meist mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers. Hierzu moduliert man die Spannung U mit einem kleinen Sinussignal der Amplitude U_{mod} und Frequenz ω_{mod} und mißt mit dem Lock-In-Verstärker die In-Phase-Komponente des Wechsellspannungsanteils des Stromes I . Diese ist für kleine Modulationsamplituden proportional zur ersten Ableitung des Stroms nach der Spannung [56, 90]. Um den Aufbau einfach zu halten, liegt die Modulationsspannung üblicherweise auch während der Abstandseinstellung durch die Regelschleife an. Die Frequenz ω_{mod} muß daher oberhalb der Bandbreite der Regelschleife liegen, um einen Einfluß auf die Abstandseinstellung zu verhindern. Eine Vergrößerung dieser Frequenz führt aber auch zu einem Anwachsen eines um 90° phasenverschobenen Wechsellspannungsanteils aufgrund der Spitzen-Proben-Kapazität [12]. Dieser Anteil kann größer als die In-Phase-Komponente werden und muß durch eine sorgfältige Phasenanpassung eliminiert werden (siehe dazu [63, Kap. 3.3]).

2.3.2 Datenanalyse

Spektren, die bei verschiedenen Spannungen oder Spitze-Probe-Abständen aufgenommen wurden, können stark voneinander abweichen. Der Grund hierfür ist die exponentielle Abhängigkeit des Transmissionskoeffizienten T von der Spannung U und dem Spitze-Probe-Abstand z (siehe Gleichung (2.4)).

Eine praktische Normierung wurde von Feenstra und Mitarbeitern vorgeschlagen [33, 73]. Ausgehend von den Gleichungen (2.3) und (2.5) bildet man das Verhältnis aus differentieller und totaler Leitfähigkeit

$$\frac{dI/dU}{I/U} = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \quad (2.7)$$

und erhält einen Ausdruck der Form:

$$\frac{dI/dU}{I/U} \propto \frac{e\rho_S(-eU)\rho_T(0) + A(U)}{B(U)} \quad (2.8a)$$

mit

$$A(U) = \int_0^{-eU} \frac{1}{T(z, U, -eU)} \frac{dT(z, U, E)}{dU} \rho_T(E + eU) \rho_S(E) dE \\ + \int_0^{-eU} \frac{T(z, U, E)}{T(z, U, -eU)} \frac{d\rho_T(E + eU)}{dU} \rho_S(E) dE \quad (2.8b)$$

und

$$B(U) = \int_0^{-eU} \frac{T(z, U, E)}{T(z, U, -eU)} \rho_T(E + eU) \rho_S(E) dE. \quad (2.8c)$$

Der Term $A(U)$ ist ein sogenannter ‚Hintergrund‘-Term [33], der aufgrund der Terme (a) und (b) in Gleichung (2.3) entsteht und den Einfluß des elektrischen Feldes innerhalb der Tunnelstrecke mit den abklingenden Enden der Wellenfunktionen beschreibt. Der Term $B(U)$ sorgt für die eigentliche ‚Normierung‘. Grundlegend für die Funktion dieser Normierung ist die Annahme, daß das Verhältnis von $T(z, U, E)$ zu $T(z, U, -eU)$ die exponentiellen Abhängigkeiten von z und U größtenteils kompensiert. Für $U = 0$ V muß $(dI/dU)/(I/U) = 1$ werden. Die Spektren werden also auf die lokale Zustandsdichte am Fermi-niveau normiert. Diese muß für verschiedene Positionen auf der Probe jedoch nicht gleich sein, so daß sich Spektren, die an verschiedenen Orten aufgenommen wurden, durchaus noch unterscheiden können. Probleme bereiten auch Spektren mit Bandlücken. An den Bandkanten wird (I/U) sehr klein und führt neben einem Anstieg des Rauschens zu Artefakten in den Spektren. Feenstra schlug für diese Fälle verschiedene Modifikationen seiner Normierung vor, die von einer künstlichen Verbreiterung des (I/U) -Signals mittels eines Fourier-Tiefpaß-Filters bis hin zur Benutzung einer an das (I/U) -Signal angepaßten Exponentialfunktion reichen [32, 73].

Die Bedeutung der Normierung von (dI/dU) mittels (I/U) sollte daher nicht überbewertet werden. Ihr größter Vorteil ist die gute Kompensation der Abstandsabhängigkeit für Spektren einer festen Probenposition mit nicht zu großen Bandlücken. Man sollte sich aber stets vor Augen führen, daß $(dI/dU)/(I/U)$ nicht der wahren Proben-Zustandsdichte entspricht.

Dieser letzte Punkt wurde auch von Ukraintsev herausgestrichen, der mittels numerischer Simulationen die Abweichungen dieser Normierungsmethode von der Proben-Zustandsdichte untersuchte [111]. Ukraintsev schlägt zur Rückrechnung auf die lokale Zustandsdichte eine Normierung mittels eines analytischen Transmissionskoeffizienten

$$F(z, U) = A_T T'(z, eU/2) + A_S T'(z, -eU/2) \quad (2.9a)$$

mit

$$T'(z, \xi) = \exp \left\{ -2z \left(\frac{2m}{\hbar^2} [\bar{\Phi} - \xi] \right)^{1/2} \right\} \quad (2.9b)$$

vor. Diese Funktion gewinnt man durch Anpassen an die $dI/dU(U)$ -Daten.

Ukraintsev benutzt in seiner Herleitung eine bezüglich Spitze und Probe symmetrische Form der Gleichungen (2.3), (2.4) und (2.5), die man sich durch die Substitution $\xi = (E + eU/2)$ erzeugen kann. In dieser Darstellung ergibt sich die am Ende von Kapitel 2.3 erwähnte polaritätsabhängige Sensitivität auf unbesetzte Zustände der Spitze oder der Probe völlig zwanglos. Formal liefert die Normierung

$$\frac{dI/dU}{F(z, U)} \propto \rho_S(-eU) \rho_T(0) + \Delta \rho_S(eV) \rho_T(0) - \rho_S(eV) \Delta \rho_T(0) \quad (2.10a)$$

für $U < 0$

und

$$\frac{dI/dU}{F(z, U)} \propto \rho_S(0)\rho_T(eU) + \Delta\rho_S(0)\rho_T(eU) - \rho_S(0)\Delta\rho_T(eU) \quad (2.10b)$$

für $U > 0$.

Der jeweils zweite und dritte Term resultieren aus einer vereinfachten Mitnahme der Terme (a) und (b) in Gleichung (2.3). Die dort auftretenden Ableitungen nach der Spannung wurden durch effektive Änderungen der Proben- bzw. Spitzenzustandsdichte $\Delta\rho_S$ und $\Delta\rho_T$ genähert⁵. Wie man sieht, ist die differentielle Leitfähigkeit nur für negative Spitzenspannungen proportional zur Probenzustandsdichte, bei umgekehrter Polarität werden hingegen die unbesetzten Spitzenzustände spektroskopiert (vgl. Kapitel 2.3). Ebenfalls bleibt ein Einfluß der ersten Ableitung der Zustandsdichten $\Delta\rho_S$ und $\Delta\rho_T$, so daß auch $(dI/dU)/F$ kein reines Maß für die lokale Zustandsdichte ist.

Da die Normierung $(dI/dU)/F$ bis jetzt nur numerisch getestet wurde, werden bei der Auswertung von Spektren in dieser Arbeit beide Methoden nebeneinander benutzt und die Ergebnisse einem Vergleich unterzogen.

⁵Durch den Übergang zu einer bezüglich Spitze und Probe symmetrischen Form, hängen statt ρ_T und T jetzt ρ_T und ρ_S explizit von der Spannung U ab.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Als wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit wurde eine Ultrahochvakuum(UHV)-Apparatur mit Proben-Präparationsmöglichkeiten und einem Raumtemperatur(RT)-STM aufgebaut. Dieses Kapitel beschreibt die erforderlichen Komponenten dieser Apparatur sowie die Änderungen und Neuentwicklungen im Vergleich zu früheren Anlagen.

3.1 Designkriterien

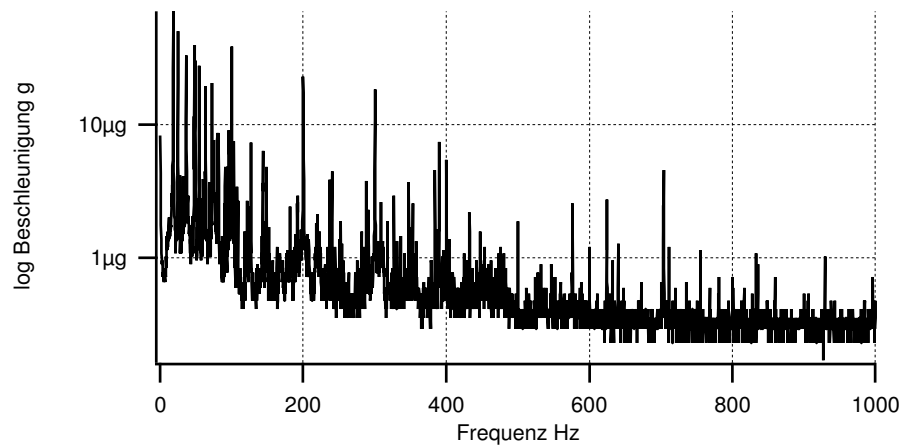
Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Raumtemperatur-STMs, welches die Untersuchung von einzelnen Molekülen auf Metalloberflächen mit möglichst atomarer Auflösung erlaubt. Im Folgenden wird auf drei wichtige Anforderungen zur Realisierung eingegangen, nämlich die Notwendigkeit des Ultrahochvakuums, die Anforderungen an die Stabilität der Tunnelstrecke und die benötigte Präzision der Steuer- und Meßeinrichtungen.

3.1.1 Ultrahochvakuum

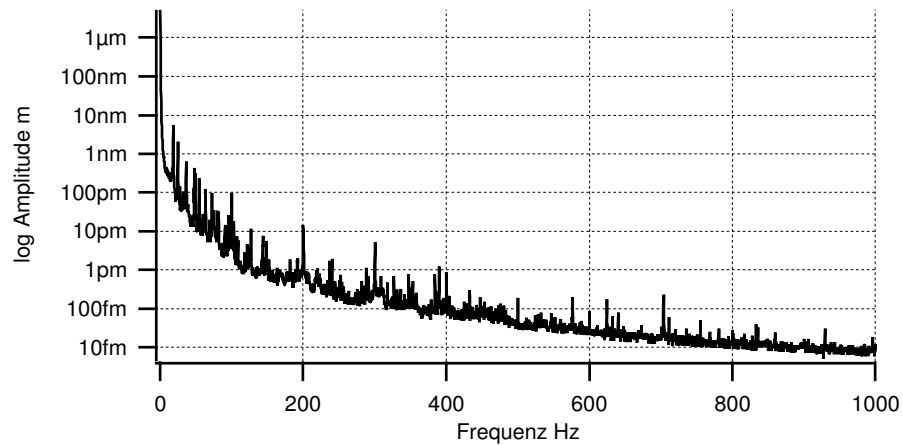
Um Probeneigenschaften auf atomarer Ebene untersuchen zu können, darf sich die Zusammensetzung der Oberfläche zumindest für die Zeitdauer des Experiments nicht ändern. Dies bedeutet, daß die Rate von aus der Gasphase auftreffenden Teilchen klein sein muß. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie läßt sich zeigen (z.B. [38, 118]), daß für Stickstoff-Moleküle N_2 bei Raumtemperatur ($T = 293\text{ K}$) und Normaldruck ($p = 1013\text{ mbar}$) die Wiederbedeckungszeit einer Oberfläche ungefähr $t = 3 \cdot 10^{-6}\text{ s}$ beträgt¹. Um diese Zeit in die Größenordnung von Experimentdauern einiger Stunden zu bringen, sind Drücke im Bereich von $p = 10^{-10}\text{ mbar}$ nötig.

Die Forderung, eine Probe für einige Stunden in einem sauberen und gut charakterisierten Zustand zu halten, bedingt somit die Notwendigkeit, das gesamte Experiment einschließlich der Probenpräparation im Ultrahochvakuum aufzubauen. Da zum Erreichen niedriger Drücke neben verschiedenen Pumpentypen auch ein so genanntes Ausheizen der Anlage essentiell ist, müssen alle

¹Es wird, im Sinne einer unteren Grenze der Wiederbedeckungszeit, angenommen, daß jedes Teilchen, das die Oberfläche erreicht, auch haften bleibt.



(a) gemessene Beschleunigungen



(b) Amplituden-Darstellung

Abbildung 3.1: Spektrum der Gebäudeschwingungen in unserem Labor (Raum Ls19 509 im Gebäude Leibnitzstraße 19).

verwendeten Komponenten neben niedrigen Dampfdrücken auch bis ca. 200°C temperaturfest sein.

Um einen schwingungsfreien Betrieb des STMs zu ermöglichen (siehe folgendes Kapitel) sollten ferner Anregungen durch die mechanischen Vakuumpumpen gering gehalten werden.

3.1.2 Vibrationsdämpfung

Um atomare Strukturen mit dem STM auflösen zu können wird eine Auflösung senkrecht zur Probe (z -Richtung) von mindestens $0,1 \text{ \AA}$ und eine laterale Auflösung (xy -Richtung) von mindestens 1 \AA benötigt. Die mechanische Stabilität der Spitzen-Proben-Positionierung muß demnach in der Größenordnung $\Delta z \approx 0,01 \text{ \AA} = 1 \text{ pm}$ bzw. $\Delta x = \Delta y \approx 0,1 \text{ \AA} = 10 \text{ pm}$ liegen. Diese Stabili-

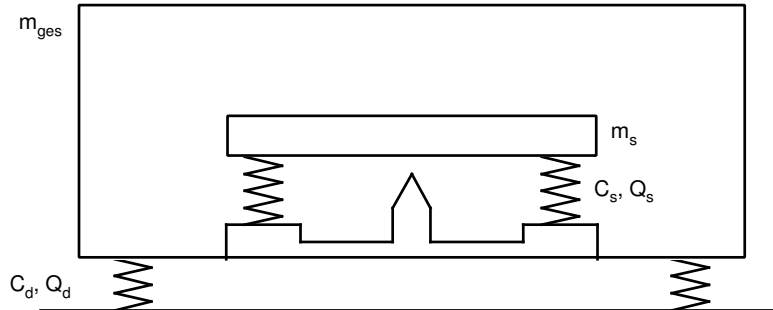


Abbildung 3.2: Modell-STM zur Beschreibung der Frequenz Charakteristik.

tät kann nur erreicht werden, wenn Anregungen durch Gebäudeschwingungen, Trittschall aber auch akustische Anregung weitestgehend eliminiert werden.

Typische Gebäudeschwingungen liegen im Frequenzbereich von 10 bis 100 Hz und können Amplituden bis zu $1 \mu\text{m}$ erreichen. Abbildung 3.1 auf der vorherigen Seite zeigt die in unserem Labor aufgenommenen Gebäudeschwingungen². Teilt man die aufgenommenen Beschleunigungswerte durch $\omega^2 = (2\pi f)^2$, wobei f die Schwingungsfrequenz ist, so erhält man die entsprechenden Amplituden der Fußbodenauslenkung. Eine Reduzierung dieser Amplituden auf die oben geforderte Größenordnung ist insbesondere im niederfrequenten Bereich bis etwa 20 Hz schwierig und läßt sich nur durch eine Kombination von äußerer Dämpfung und struktureller Steifigkeit des eigentlichen STMs erreichen. Dies kann an einem einfachen Modell verdeutlicht werden (siehe z.B. [17, 85]).

Dämpfung und STM bilden einen Resonator der durch seine Masse m_{ges} charakterisiert wird (siehe Abbildung 3.2). Die Dämpfung wird durch die formale Federkonstante C_d und den Qualitätsfaktor Q_d beschrieben. Ein solches System hat seine Resonanzfrequenz bei

$$f_d = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_d}{m_{ges}}}. \quad (3.1)$$

Die Transmission T der Dämpfung, definiert als das Verhältnis aus Resonatoramplitude z_1 zur anregenden Amplitude z_0 , läßt sich ausdrücken als [85]

$$T(f) = \left[((f/f_d)^2 - 1)^2 + \frac{(f/f_d)^2}{Q_d^2} \right]^{-1/2} \quad (3.2)$$

und ist für typische Werte von $f_d = 5 \text{ Hz}$ und $Q_d = 3$ in Abbildung 3.3 auf der nächsten Seite gezeigt. Je nach strukturellem Aufbau reagiert das STM nun mehr oder weniger auf diese verbleibende Anregung. Um den Meßprozeß nicht zu beeinflussen, muß der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant bleiben.

²Das Spektrum wurde mit einem Accelerometer der Firma *PCB Piezotronics*, Linnich, Modell 393B12, aufgenommen.

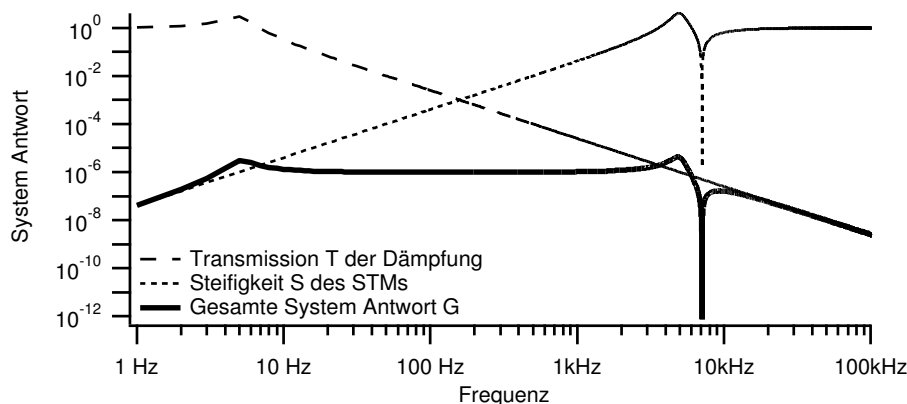


Abbildung 3.3: Frequenz-Charakteristik von Dämpfung, Steifigkeit und Gesamtsystem in einem typischen Modellsystem.

Eine perfekte steife Konstruktion darf also durchaus eine Schwingung ausführen, es darf nur keine relative Schwingung zwischen Spitze und Probe entstehen! Um diesen weiteren Aspekt einzubeziehen, wiederholen wir die Modellierung. Hierzu koppeln wir die Probe mit der Masse m_s über zwei neue Konstanten C_s und Q_s zur Beschreibung der neuen Dämpfung mit dem Rest des STMs. Die Anregung $z_2 = Tz_0$ erfolgt über den STM Grundkörper (inklusive Spitze), und wir erhalten die Antwort der Probe als z_3 . Da nur die relative Schwingung als Störung wahrnehmbar ist, definiert man die sogenannte Steifigkeit S als Differenz $\Delta z = z_3 - z_2$ der Amplituden von Spitze und Probe normiert auf die Anregungsamplitude

$$S = \frac{\Delta z}{z_2}. \quad (3.3)$$

Ist Q_s proportional zu $d\Delta z/dt$, so ergibt sich das komplexe Amplitudenverhältnis [85]

$$z_3/z_2 = \frac{1 + if/(f_s Q_s)}{1 - (f/f_s)^2 + if/(f_s Q_s)} \quad (3.4a)$$

mit

$$f_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_s}{m_s}}. \quad (3.4b)$$

Abbildung 3.3 zeigt die hieraus berechnete Steifigkeit für typische Werte³ von $f_s = 5$ kHz und $Q_s = 30$. Durch Multiplikation der Dämpfungstransmission mit der Steifigkeit erhält man die gesamte Systemantwort $G = TS$.

Man sieht, daß durch diese Kombination auch im niederfrequenten Bereich eine ausreichende Unterdrückung der Schwingungsamplituden erreicht werden kann. Für eine Optimierung ist es daher sinnvoll, die Grenzfrequenz der äußeren Dämpfung möglichst tief und die niedrigste Resonanzfrequenz des STMs (und damit die Steifigkeit) möglichst hoch zu wählen.

³Diese Werte gelten für Strukturen aus Piezokeramiken und Stahl in der Größe einiger Zentimeter, also typischer STM-Abmessungen.

Bei der Umsetzung in dieser Arbeit wurde das STM-Design von Robert Gaisch [42] mit Modifikationen von Jörg Kliewer [63] übernommen. Dieser Typ von STM wurde bereits mehrmals bezüglich seiner Resonanzen vermessen und zeigt seine kleinste Eigenfrequenz im Bereich von 5 kHz [42, 56, 63, 98]. Da die von mir vorgenommenen Modifikationen am STM nur minimale Auswirkungen auf die Eigenfrequenz haben, bestand die Hauptaufgabe beim Bau dieses STMs in der Wahl einer möglichst tiefen Resonanzfrequenz der Dämpfung. Wie Gleichung (3.1) zeigt, kann die Resonanzfrequenz durch eine große Masse minimiert werden. Es empfiehlt sich daher, möglichst die gesamte Anlage als Masse zu verwenden und durch einen tiefen Schwerpunkt eine stabile Gleichgewichtslage sicherzustellen.

3.1.3 Signale und Auflösungen

Ein weiteres Kriterium zur Auflösung atomarer Strukturen mit dem STM ist die Positioniergenauigkeit der Spitze und damit die Stabilität und Auflösung der elektrischen Signale zur Steuerung des Raster-Piezoelements. Dieses wird im Folgenden kurz mit Scanner-Piezo oder Piezo bezeichnet. In erster Näherung ist die Auslenkung des Piezos proportional zur angelegten Spannung

$$\Delta x = c_x U_x, \quad \Delta y = c_y U_y, \quad \text{und} \quad \Delta z = c_z U_z. \quad (3.5)$$

Die Proportionalitätskonstanten c_x , c_y und c_z werden durch die äußeren Abmessungen und die Materialeigenschaften der verwendeten Piezokeramik bestimmt. Gehen wir, wie im vorherigen Kapitel, wieder von den Anforderungen $\Delta x = \Delta y \leq 1 \text{ \AA}$ und $\Delta z \leq 0,1 \text{ \AA}$ aus, so muß das Produkt aus kleinst möglicher Spannungsänderung und Proportionalitätskonstante unter diesen Werten bleiben. Ebenso sollte die Piezoauslenkung aufgrund des elektrischen Rauschens unterhalb dieser Werte bleiben.

Setzt man die Proportionalitätskonstanten des bestehenden, baugleichen Tieftemperatur (LT, von *low temperature*)-STMs ($c_x = c_y = 116 \text{ \AA/V}$ bzw. $c_z = 30 \text{ \AA/V}$) und die Hochspannungsauflösung der gekauften STM-Elektronik ($\Delta U = 4,5 \text{ mV}$) ein, so erhält man als mögliche Piezoauflösung⁴

$$\Delta x = \Delta y \approx 0,52 \text{ \AA}, \quad \text{und} \quad \Delta z \approx 0,14 \text{ \AA}. \quad (3.6)$$

Wie man sieht, ist die erzielte z -Auflösung nicht ausreichend. Um die Empfindlichkeit zu erhöhen, wurde beim Bau des Raumtemperatur-STMs deshalb ein anderes Piezomaterial mit um etwa 30% kleineren Piezokonstanten verwendet. Hiermit läßt sich die z -Auflösung ohne bauliche Veränderungen am STM auf $\Delta z \approx 0,1 \text{ \AA}$ reduzieren. Dies entspricht jedoch gerade der Mindestanforderung und sollte durch eine feinere Spannungsauflösung weiter optimiert werden.

Begrenzt wurde die Auflösung zu diesem Zeitpunkt jedoch auch durch das elektronische Rauschen der kommerziellen Hochspannungsansteuerung das in der Größenordnung von $U_{noise} \approx 5 \text{ mV}_{pp}$ lag⁵. Eine Verbesserung der Span-

⁴Die Auflösung des Tieftemperatur-STMs ist deutlich besser, da die Piezokonstanten eine starke Temperaturabhängigkeit besitzen. Dieser Effekt kann bei einem Raumtemperatur STM jedoch nicht ausgenutzt werden und wurde daher in der Rechnung nicht berücksichtigt.

⁵In dieser Arbeit werden alle Rauschspannungen als Spitze-Spitze-Wert (Einheiten mit Index *pp* von *peak-to-peak*) angegeben. Diese Wahl wurde getroffen, da das Verhältnis aus Spitzen- und Effektivwert (RMS, von *root-mean-square*) einer Spannung stark von der spektralen Struktur des Rauschens abhängt. Ferner besitzen sogenannte True-RMS-Voltmeter nicht die nötige Bandbreite, um einen korrekten Effektivwert zu liefern.

nungsauflösung ist daher nur in Verbindung mit einer Reduzierung des elektronischen Rauschens sinnvoll und führte zu umfangreichen Modifikationen in der Meßelektronik, die in Kapitel 3.4.3 beschrieben werden. Eine Reduzierung des Rauschens ermöglicht auch die Benutzung von kleineren Tunnelströmen. Gerade für die Abbildung von Molekülen ist das Erreichen kleiner Tunnelströme in der Größenordnung weniger Picoampere wichtig. Bei höheren Strömen kann es neben einer spitzeninduzierten Mitbewegung auch oft zum Abtrennen von Atomen und damit zur Zerstörung des Moleküls kommen.

3.2 Die Ultrahochvakuum-Anlage

3.2.1 Übersicht

Abbildung 3.4 auf der nächsten Seite zeigt eine Gesamtansicht der in dieser Arbeit aufgebauten UHV-Apparatur. Sie ist in zwei Hauptkammern zur Unterbringung der Probenpräparation bzw. des STMs gegliedert und besitzt am hinteren Teil der Präparationskammer eine Schleuse zum schnellen Einbringen oder Entfernen von Proben oder Zubehör ins Ultrahochvakuum (siehe Abbildung 3.5 auf Seite 20).

Die Kammern wurden nach meinen Entwürfen bei der Firma *Hositrad* in Hoevelaken, Holland, gefertigt und sind in einem stabilen Aluminium-Profilsystem (Firma *Maschinenbau Kitz*, Troisdorf-Bergheim) gelagert, welches einen einfachen und flexiblen Anbau von weiteren Komponenten erlaubt und auch spätere Aus- oder Umbauten gestattet.

Schleuse und Präparationskammer sind je mit einer Turbomolekularpumpe (Firma *Pfeiffer*, Asslar) ausgestattet. Beide Hauptkammern besitzen zusätzlich Ionen-Getter- und Titan-Sublimationspumpen (Firmen *Varian*, Darmstadt bzw. *VTS J. Schwarz*, Rastatt). Um Schwingungsanregungen des STMs durch die Pumpen während einer Messung auszuschließen, können alle mechanischen Pumpen durch Plattenventile abgetrennt und ausgeschaltet werden, während das Ultrahochvakuum durch die Ionen-Getterpumpen aufrecht erhalten wird.

Die Druckmessung erfolgt durch Bayard-Alpert Heißkathodenröhren der Firma *Varian*, Darmstadt.

Zum Ausheizen der Anlage wurde eine Kiste mit Heizlüftern entworfen, die neben einem schnellen Auf- und Abbau eine sehr homogene Temperaturverteilung sicherstellt. Alle Heizungen werden zentral von einem in der Steuerleistung modifizierten Steuergerät (Firma *Horst*, Lorsch) kontrolliert, das die Anlagentemperatur mittels Thermoelementen überwacht. Neben der ständigen Funktionskontrolle der Thermoelemente ist eine Diagnosefunktion integriert, die Fehlverkabelungen von Heiz- und Meßkreisen im Vorfeld erkennt und einen Betrieb unterbindet.

Zur Schwingungsentkopplung steht die Anlage auf vier Luftfederfüßen mit Niveauregulierung (Firma *Integrated Dynamics Engineering*, Raunheim). Durch Absenken der Luftfederfüße kann ein fester Stand der Anlage auf normale Stellfüße erreicht werden, was mechanische Arbeiten an der Anlage deutlich erleichtert.

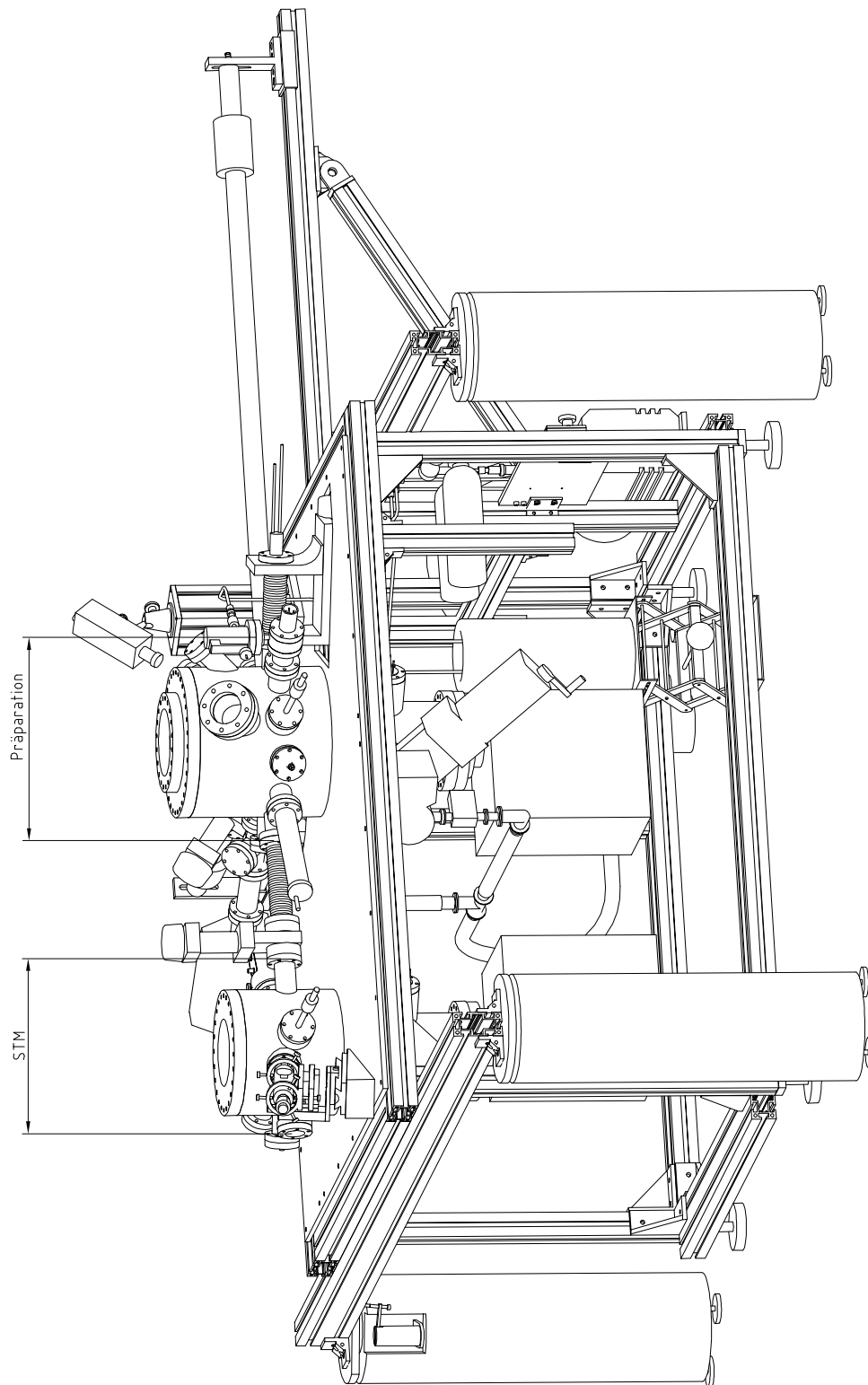


Abbildung 3.4: Ansicht der Gesamtanlage (Details siehe Text).

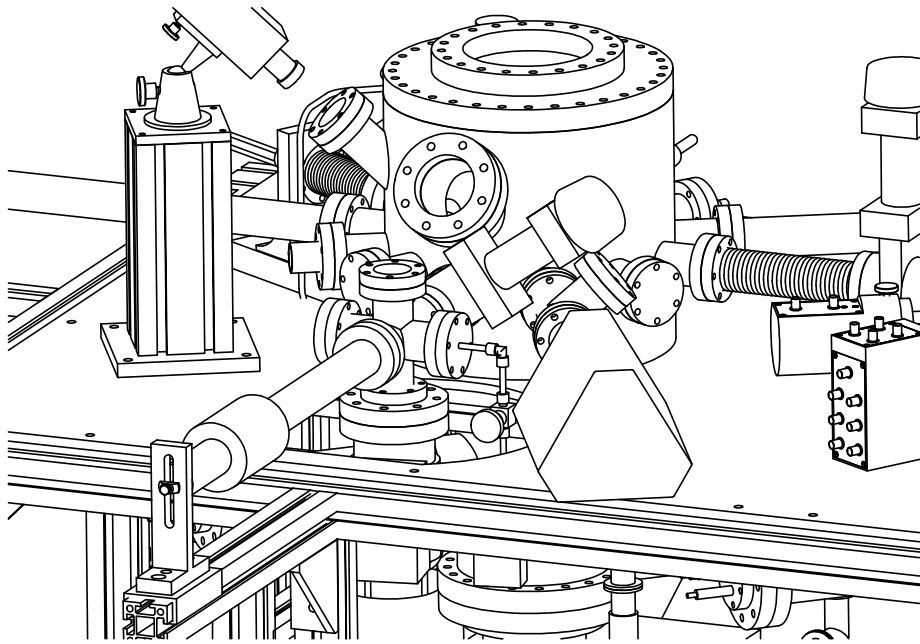


Abbildung 3.5: Schleuse, bestehend aus Sechsfachkreuz und Transferstange, am hinteren Teil der Präparationskammer.

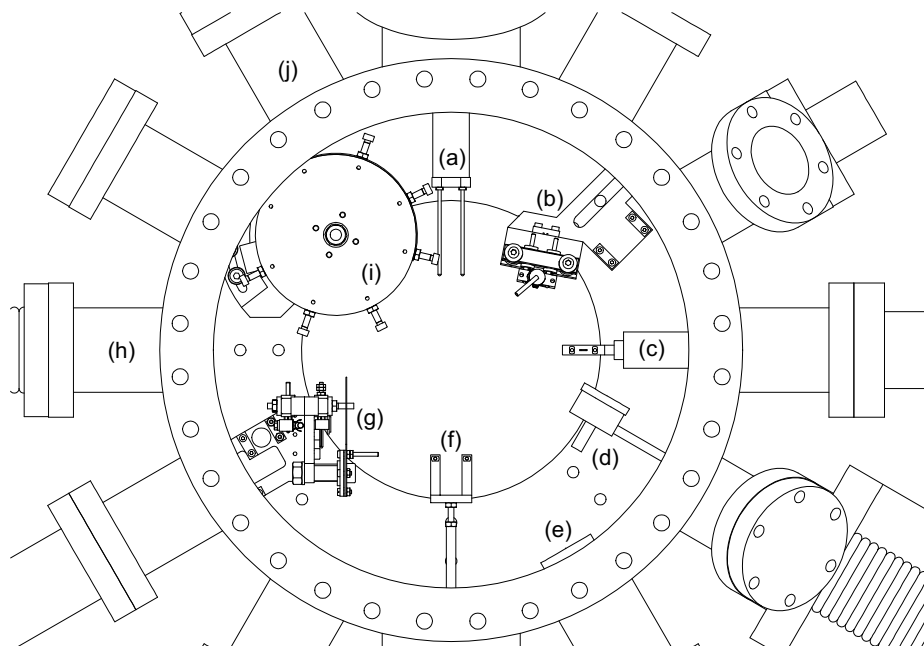


Abbildung 3.6: Innenausbau der Präparationskammer:
 (a) kleine Transferstange (von Schleuse), (b) Verdampferstation, (c) große Transferstange, (d) Quarzwaage, (e) Ionenkanone/Gaseinlaß, (f) Wobblestick, (g) Heiz-, Sputterstation, (h) Transfer zum STM, (i) Probenkarussell, (j) Massenspektrometer (Details siehe Text).

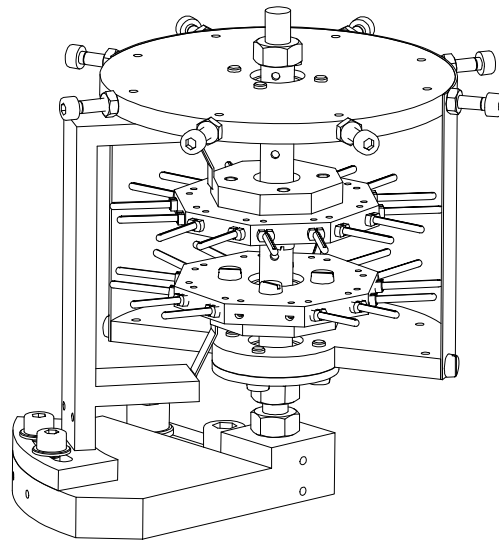


Abbildung 3.7: Das Probenkarussell erlaubt die Aufnahme von bis zu 30 schleubaren Proben- und Zubehörrägern. Eine freie Position in der unteren Ebene ermöglicht das Abziehen des Wobblesticks beim Bestücken der oberen Ebene.

3.2.2 Die Präparationkammer

Abbildung 3.6 auf der vorherigen Seite zeigt in einer Aufsicht den Innenausbau der Präparationskammer. Zum Manipulieren sind ein Wobblestick (f) und zwei Transferstangen (a) und (c) vorhanden, die den Transfer von der Schleuse in die Präparationskammer und von dort weiter in die STM-Kammer (h) ermöglichen.

Zur Aufbewahrung von Proben und Spitzen im Vakuum wurde von mir ein Probenkarussell entworfen (siehe Abbildung 3.7). Es besteht aus zwei kugelgelagerten Ebenen mit insgesamt 15 Plätzen, die doppelt besetzt werden können. Eine freie Position in der unteren Ebene ermöglicht den Zugriff mit dem Wobblestick auf die obere Ebene. Um ein unbeabsichtigtes Verdrehen der Ebenen während des Bestückens auszuschließen, rasten beide Ebene bei jeweils optimaler Position ein. Eine ebenfalls kugelgelagerte 180°-Blende schützt den Inhalt des Karussells bei Probenreinigungen oder Bedampfungen.

Zum Reinigen von Proben ist eine Ionenkanone (e) der Firma *Specs*, Berlin, vorhanden. Das zugeführte Edelgas kann vorab durch flüssigen Stickstoff geführt werden, um durch Ausfrieren der Verunreinigungen die Reinheit des Gases zu erhöhen. Bei abgeschalteter Ionenkanone kann der Einlaß auch zum Begasen von Proben verwendet werden. Ein Gasrechen mit drei Schnellsteckkupplungen (Firma *B.E.S.T. Ventil + Fitting*, Köln) und die Möglichkeit, die Gasleitung über die Schleuse abzupumpen, ermöglichen einen schnellen Wechsel zwischen verschiedenen gasförmigen Komponenten (siehe Abbildung 3.8 auf der nächsten Seite).

Die kombinierte Sputter-/Heizstation (e) nimmt die Probe während der Präparation auf und wurde ebenfalls selbst entwickelt (siehe Abbildung 3.9 auf der nächsten Seite). Sie besitzt zwei elektrisch kontaktierte Steckplätze zur Aufnahme eines schleubaren Filaments und einer Probe oder Spitze. Als Materialien

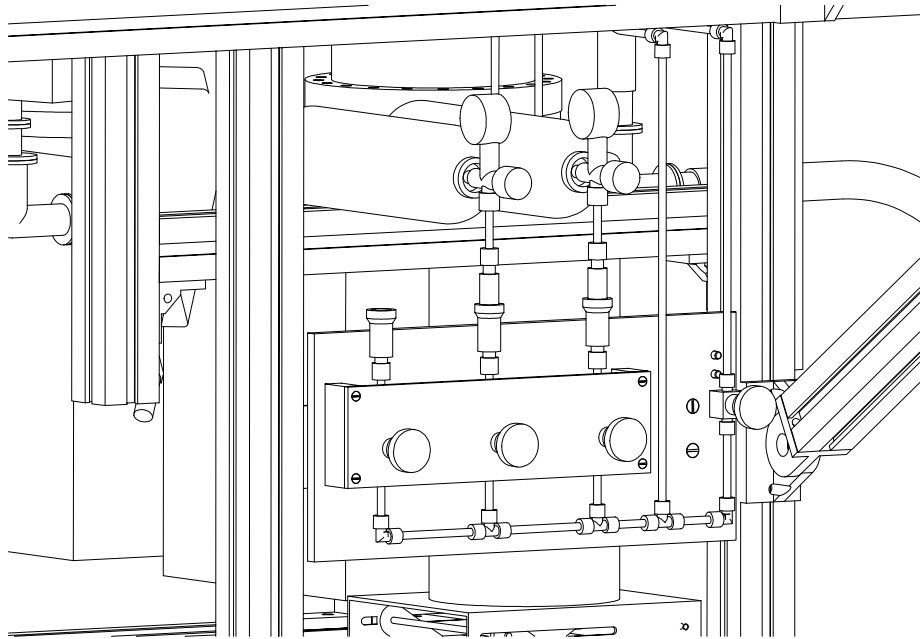


Abbildung 3.8: Gasrechen zum schnellen Wechsel von gasförmigen Substanzen.

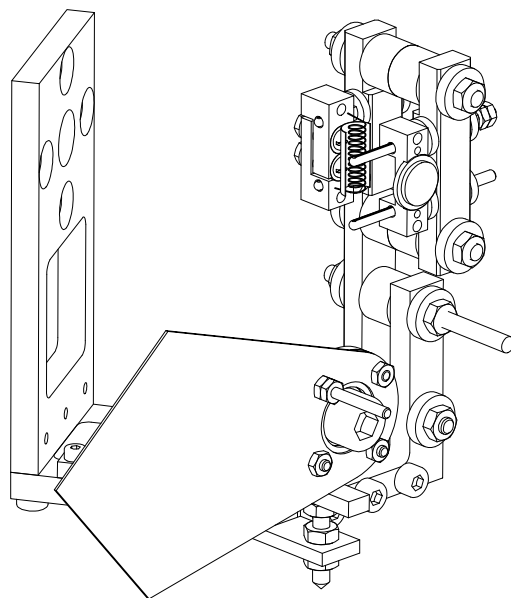


Abbildung 3.9: Die Sputter-/Heizstation mit schleusbarem Heizfilament (hinterer Steckplatz) und einer aufgesetzter Probe (vorne).

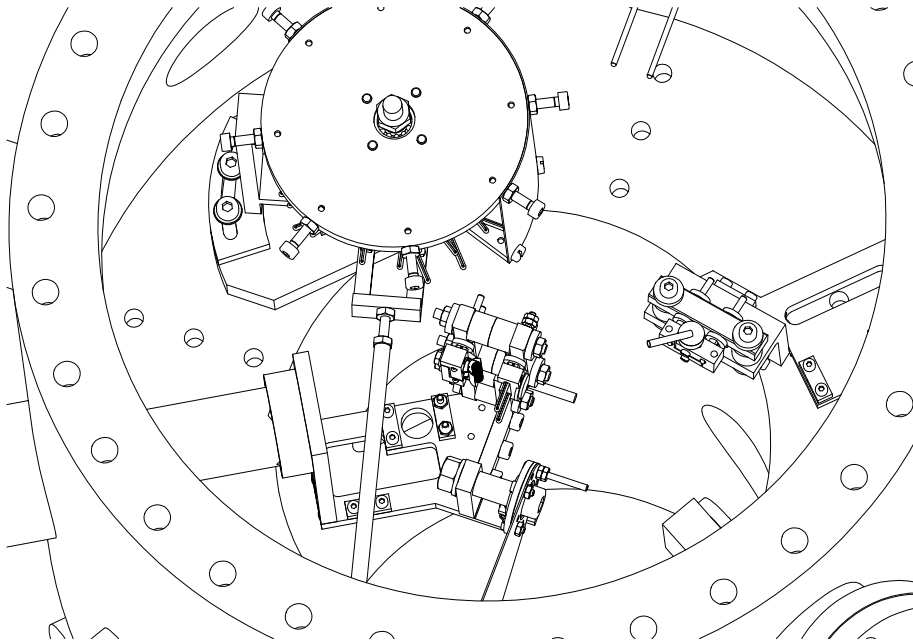


Abbildung 3.10: Die spezielle Bauform der Sputter-/Heizstation erlaubt den Zugriff auf das Karussell und die Verdampferstation ohne ein Verfahren aus der Mittelposition.

wurden neben Edelstahl überwiegend Tantal und Molybdän eingesetzt, um Kontaminationen bei Erwärmung von Bauteilen auszuschließen und eine möglichst hohe Arbeitstemperatur zu ermöglichen. Das Heizen erfolgt mittels Elektronenbeschuß, wobei die Probe auf eine Hochspannung von bis zu 2000 Volt gelegt werden kann. Die erreichte Proben-Temperatur kann durch ein externes Pyrometer (Firma *Impac Electronic*, Frankfurt) gemessen werden (in Abbildung 3.5 auf Seite 20 links im Bild zu sehen). Die Probe kann zum Bedampfen auf der Station verbleiben, so daß ein Aufdampfen auf heiße Oberflächen möglich ist. Zur Kontrolle der Bedampfungszeiten ist ein kugellagerter Verschuß an der Station angebracht.

Beim Sputtern erlaubt die Hochspannungskontaktierung die Messung des auf die Probe auftreffenden Ionenstromes.

Die gesamte Station ist auf einem Lineartransfer montiert und kann damit in die Mitte der Kammer gebracht werden. Die besondere Bauform erlaubt den Wobblestick-Zugriff auf das Karussell (i) und die Verdampferstation (b) auch in Mittelposition, so daß ein Verfahren der Station nur für den Transfer in die STM-Kammer nötig wird (siehe Abbildung 3.10).

Das Verdampfen von Materialien ist von einer ebenfalls selbst entwickelten Verdampferstation (b) möglich (siehe Abbildung 3.11 auf der nächsten Seite). Sie kann schleusbare Metall- oder Molekülverdampfer aufnehmen und diese mit einem Strom von bis zu 10 Ampere betreiben. Wie bei der Sputter-/Heizstation sind Teile, die einer starken Erwärmung ausgesetzt sind, aus Tantal und Molybdän gefertigt. Die Aufdampfprate kann vorab mit einer auf einem Linearversteller montierten Quarzwaage (Firma *Tectra*, Frankfurt) bestimmt werden.

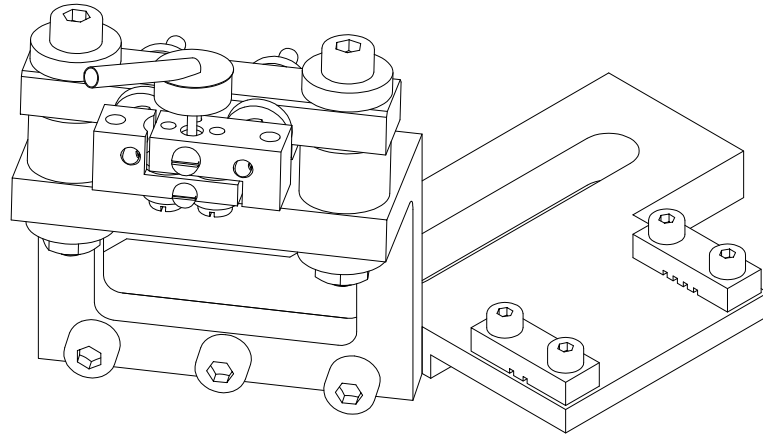


Abbildung 3.11: Die Verdampferstation mit einem aufgesetzten, schleusbaren Molekülverdampfer.

3.2.3 Die STM-Kammer

Abbildung 3.12 auf der nächsten Seite zeigt eine Ausbruchdarstellung der STM-Kammer mit allen eingebauten Komponenten. Proben und Spitzen gelangen über den Zugang (g) in die Kammer. Der Flansch (a) erlaubt den Transfer in zukünftige Anbauten. Die elektrischen Signale des STMs werden über die Flansche (b), (e) und (f) herausgeführt. Platz (c) ist zur Anbringung einer Optik zur Detektion von Licht aus dem Tunnelkontakt vorgesehen. Diese Optik wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von Patrick Schmidt entworfen und eingebaut [93]. Am Platz (d) ist ein Linearversteller angebracht, der, wie weiter unten ausgeführt, zur Arretierung des STMs und zur Einstellung der Horizontal-Dämpfung dient. Wegen des Ausbruchs nicht gezeigt sind ein weiterer Flansch zur Beobachtung des STMs mit einem Mikroskop und der Flansch für den Wobblestick.

Neben dem STM (i) und einer kombinierten Proben- Spitzenaufnahme (h), die einen Spitzenwechsel ohne Transfer in die Präparationskammer ermöglicht, dienen alle weiteren Innenausbauten der Reduzierung von Schwingungen.

Kernstück ist eine die externen Luftfederfüße ergänzende innere Dämpfung. Abbildung 3.13 auf Seite 26 zeigt die wesentlichen Komponenten. Die STM-Bühne (e), auf der später das STM montiert wird, hängt mittels dreier Viton-Ringe an ebenfalls Viton-gedämpften Aufhängern (a). In horizontaler Richtung werden Schwingungen der Bühne durch die Dämpfer (b) und den am Haken (c) des Lineartransfers angebrachten Dämpfer abgeschwächt. Über den Lineartransfer (f) kann der Andruck dieses Dämpfers und damit die Stärke der horizontalen Dämpfung von außen kontrolliert werden.

Zur Arretierung des STMs für Spitzen- oder Probenwechsel läßt sich die

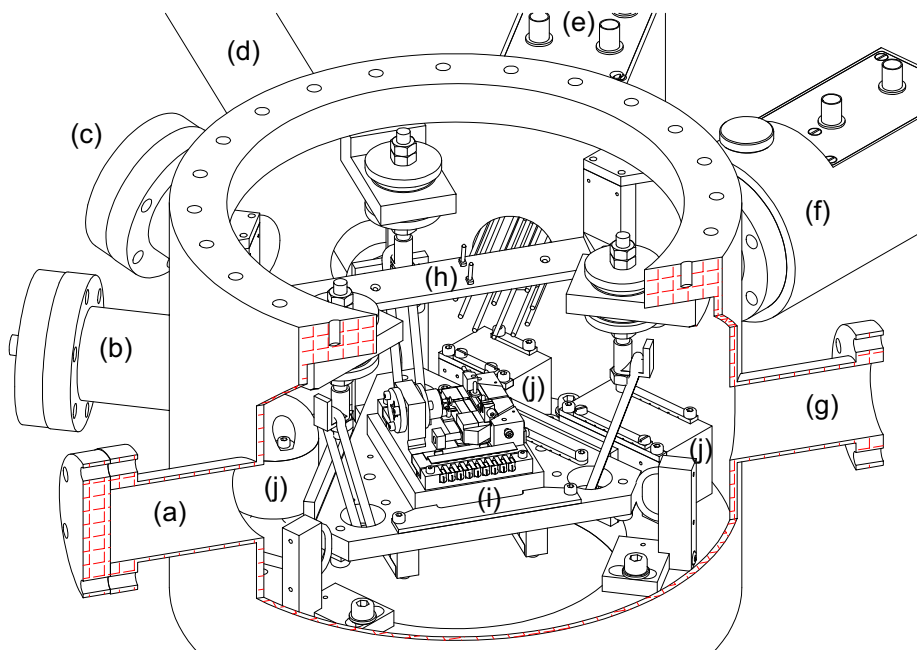


Abbildung 3.12: Ausbruchdarstellung der STM-Kammer mit allen eingebauten Komponenten (Details siehe Text).

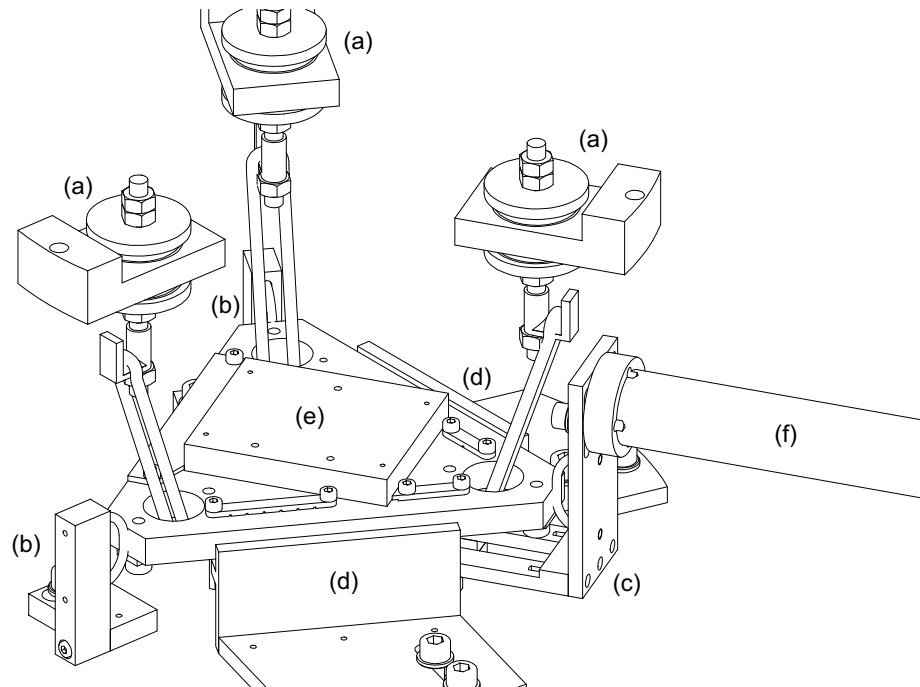
Bühne (e) über einen am Lineartransfer (f) angebrachten Haken (c) in die Halterungen (d) ziehen.

Um eine Schwingungsanregung der gedämpften STM-Bühne durch die zu verlegenden elektrischen Leitungen zu verhindern, sind alle Kabel durch Vitongedämpfte Metallblöcke geführt ((j) in Abbildung 3.12). Zur Minimierung einer möglichen Schallanregung der STM-Kammer, wurde diese mit einer Wandstärke von 6 mm gefertigt.

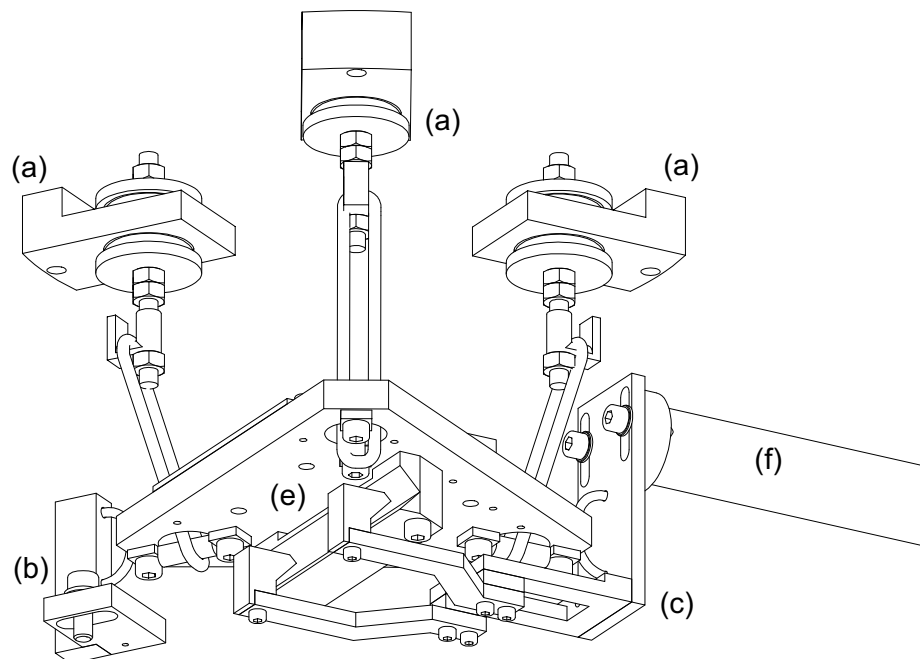
Abbildung 3.14 auf Seite 27 zeigt die mit einem Beschleunigungsaufnehmer (Firma *PCB Piezotronics*, Linnich, Modell 393B12) aufgenommenen Restvibrationen auf der STM-Bühne (e) bei Dämpfung mit Luftfederfüßen und innerer Dämpfungsstufe. Diese Messung entspricht der in Kapitel 3.1.2 eingeführten Transmission der Dämpfung. Die horizontale Dämpfung (b) bzw. (c) in Abbildung 3.13 war zu diesem Zeitpunkt noch nicht montiert. Die beiden Frequenzen 2,6 Hz und 4,6 Hz stammen sehr wahrscheinlich von einer horizontalen Bühnenschwingung und führten zum nachträglichen Einbau der Dämpfer (b) und (c). Alle Frequenzen $f \geq 5$ Hz sind auf eine Beschleunigung von unter $1 \mu g$ reduziert.

Die Gesamtsystemantwort G aus Transmission der Dämpfung und Steifigkeit des STMs läßt sich aus dem Frequenzspektrum des Tunnelstroms ablesen. Abbildung 3.15 auf Seite 28 zeigt das Spektrum eines Tunnelstroms von $I = 1,2$ nA, das nach Einbau der zusätzlichen horizontalen Dämpfung aufgenommen wurde. Das Maximum bei $f = 0$ Hz ist ein Artefakt, das aus der endlichen Speichertiefe des verwendeten Speicheroszilloskops resultiert⁶. Wie man sieht, zeigt der

⁶Mit den bei der Messung verwendeten Parametern lassen sich nur Frequenzen zwischen $f = 0,2$ Hz und $f = 1000$ Hz korrekt darstellen.



(a) Ansicht von schräg oben



(b) Ansicht von unten

Abbildung 3.13: STM-Dämpfung innerhalb des Vakuums.

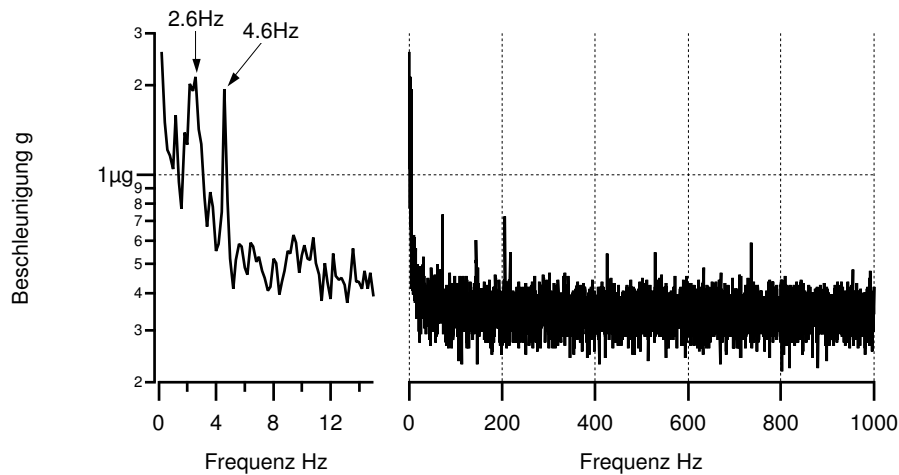


Abbildung 3.14: Schwingungen auf der STM-Bühne, ohne innere Horizontal-Dämpfung.

Strom keine auffälligen niederfrequenten Vibrationskomponenten mehr.

3.2.4 Das Transfersystem

Das Transfersystem ist das aus [42, 63] bekannte System mit zwei verschiedenen breiten Gabeln im Abstand von 12 mm bzw. 16,5 mm. Abbildung 3.16 auf der nächsten Seite zeigt die für diese Apparatur benutzen Forken, die aufgrund anderer Platz- und Manipulationsvorgaben von den Vorgängern abweichen. Die Gabel für den ‚Kleinen Transfer‘ von der Schleuse in die Präparationskammer wurde möglichst lang ausgelegt und erlaubt das Schleusen von bis zu 8 Proben oder Zubehörträgern. Der Wobblestick der Präparationskammer ist als einfache Gabel mit verlängerten Stiften ausgeführt, um ein Abziehen von der überlangen ‚Kleinen Transfer‘-Gabel zu ermöglichen. Die Gabel des ‚Großen Transfers‘ ist drehbar und rastet alle 90° in paralleler und senkrechter Stellung ein. Der STM-Wobblestick besitzt ebenfalls eine drehbare Gabel, die jedoch nur alle 180° einrastet und unter dem für die Übergabe ins STM nötigen Winkel montiert ist. Zur Betätigung der Innensechskant-Schrauben für die Schlitten-, Proben- und Spitzenarretierung kommt erstmals ein Kugelkopf-Schraubendreher zum Einsatz. Für den Spitzenwechsel wird wie beim Vorgängermodell eine Federstahl-Klemme verwendet.

Proben- und Zubehörträger wurden bis auf zwei Ausnahmen ungeändert übernommen. Abbildung 3.17 auf Seite 29 zeigt die modifizierten Träger. Bei den Molekülverdampfern wurde ein längeres Röhrchen zur Aufnahme der Moleküle benutzt. Hierdurch soll zum einen dem Verlust von Molekülkristallen beim Transfer des deutlich flacher angebrachten Röhrchens vorgebeugt werden, zum anderen wird der Abstrahlwinkel für den Verdampfer auf ca. zehn Grad verringert. Für das schleubare Filament der Sputter-/Heizstation wurden durch Einfügen weiterer Keramik-Scheiben und separater Muttern die beiden Schrauben vollständig von den anderen Teilen isoliert. Ein auf sie aufgepunktetes Wehnelt-Blech aus Tantal kann sich daher durch die vom Filament emittierten Elektronen negativ aufladen und sie in Richtung Probe fokussieren. Als Filament wird erst-

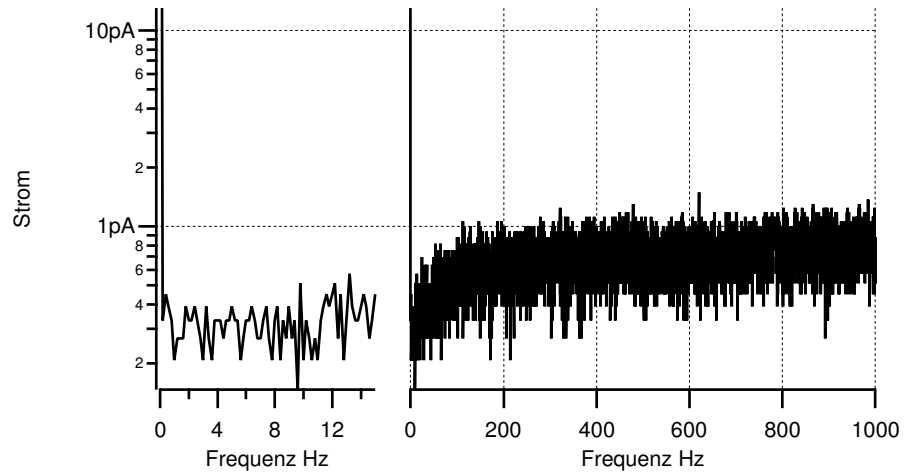
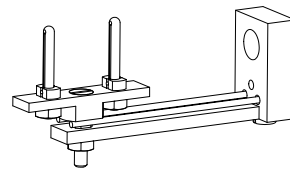


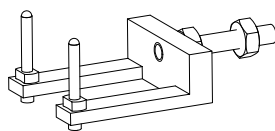
Abbildung 3.15: Spektrum des Tunnelstroms ($I = 1,2 \text{ nA}$) als Gesamtsystemantwort des gedämpften STMs.



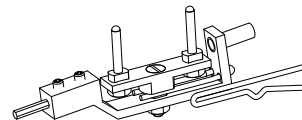
(a) Kleiner Transfer (Schleuse)



(b) Großer Transfer (STM)



(c) Wobblestick Präparationskammer



(d) Wobblestick STM-Kammer

Abbildung 3.16: Die verschiedenen Forkenaufsätze für das Transfersystem.

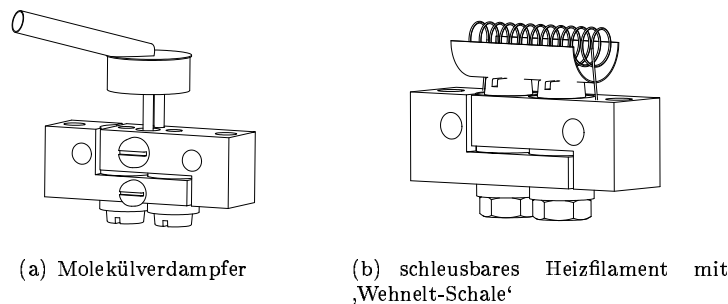


Abbildung 3.17: Modifizierte Zubehörträger.

mals ein thoriertes Wolframdraht verwendet, der eine um $1/3$ verringerte Austrittsarbeit gegenüber normalen Wolframfilamenten besitzt [57]. Das Filament kann dadurch bei kleineren Strömen und geringerer Eigenhelligkeit betrieben werden und führt so zu keiner Beeinträchtigung der Temperaturmessung mit dem Pyrometer⁷.

3.3 Das Rastertunnelmikroskop

Abbildung 3.18 auf der nächsten Seite zeigt das gebaute RT-STM. Es basiert auf dem STM von Robert Gaisch [42] mit Modifikationen von Jörg Kliever [63]. Die Probe wird auf dem Probenschlitten (b) befestigt, der über einen Piezo-Trägheitsantrieb [86] ein großflächiges Verfahren (ca. 8 mm in x - und z -Richtung) und eine Annäherung der Probe an die Spitze erlaubt. Die Spitze (a) ist auf einem Raster-Piezo montiert. Dieser kann die Spitze über einen Rasterbereich von ca. $(5 \times 5) (\mu\text{m})^2$ in xy -Richtung bewegen und erlaubt eine Höhenkorrektur in z -Richtung von bis zu 600 nm. Details über diesen STM-Typ finden sich in den Arbeiten [42, 56, 63, 98]. Im Folgenden werden lediglich die wichtigsten Änderungen des RT-STMs zu dem bestehenden LT-STM beschrieben.

3.3.1 Modifikationen

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 erwähnt, wurde zur Erhöhung der Auflösung ein Scanner-Piezo aus einem anderen Piezomaterial (EBL#1 von *Stavley Sensors Inc*, East Hartford, CT, USA) verwendet. Bei der Klemmbefestigung des Scanners ((a) in Abbildung 3.19 auf Seite 31) wurden drei statt früher zwei Schrauben verwendet. Hierdurch wird ein gleichmäßigerer Andruck erzeugt und eine mögliche Schwingung entlang der Achse der zwei ursprünglichen Schrauben verhindert. Die Benutzung eines Sechskant-Kugelkopfschraubendrehers am STM-Wobblestick erlaubt das Schrauben bis zu einem Winkel von 30° zwischen Schrauben- und Werkzeugsymmetrieachse. Die Arretierung (b) für den Schlitten konnte daher unter einem zum Grundkörper senkrechten Winkel gebaut werden. Eine komplizierte Fertigung unter dem exakten Schraubwinkel entfiel.

⁷Das direkte Licht des Filaments wird durch die Probe abgeschattet, so daß nur die Reflexionen eines sehr hellen Filaments an den Kammerwänden vom Pyrometer wahrgenommen werden.

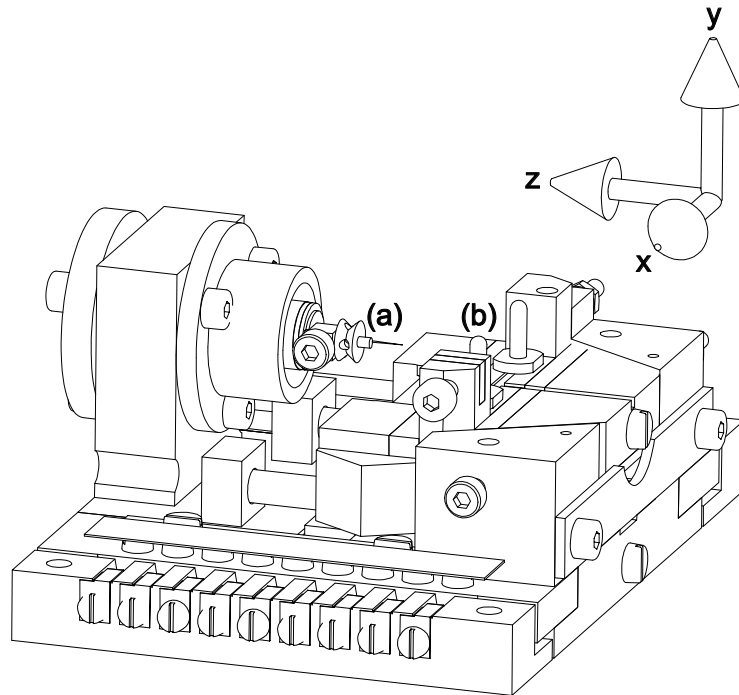


Abbildung 3.18: Das Raumtemperatur-STM: (a) Spitze, (b) Schlitten zur Aufnahme der Probe.

Ebenso wurde auf die Sicherung zum Herausdrehen der Arretierungsschraube verzichtet, da das STM durch das obere Kammerfenster gut einsehbar ist.

Der STM-Schlitten erhielt eine Macor-Isolierung ((c) in Abbildung 3.20 auf der nächsten Seite) die den spannungsführenden Teil (b) des Schlittens deutlich reduziert und eine elektrische Erdung des Teil (a) erlaubt. Hierdurch wird der nicht abgeschirmte Bereich der Tunnelspannung minimiert, was zu einem reduzierten Rauschen und weniger hochfrequenten Signal-Einstreuungen führt und somit für einen rauschärmeren Tunnelbetrieb sorgt.

Aufgrund Erweiterungen bei den Möglichkeiten der Proben-Grobannäherung (siehe Kapitel 3.4.2) wurde eine zu dem vorherigen Tieftemperatur-STM abweichende Verkabelung nötig. Die aktuelle Kontaktbelegung ist dem Anhang A zu entnehmen.

3.4 Die Steuerelektronik

Zur Steuerung des STM wurde eine kommerzielle STM-Elektronik mit Meß- und Auswerteprogramm der Firma *East Coast Scientific Ltd.*, Cambridge, U.K., angeschafft. Dieses Paket wird in Kapitel 3.4.1 auf Seite 32 kurz vorgestellt. Zur Steuerung der Grobannäherung wird eine zusätzliche Elektronik zur Erzeugung von Hochspannungspulsen für den Piezo-Trägheitsantrieb benötigt. Sie wurde im Rahmen dieser Arbeit zusammen mit Jörg Neubauer entwickelt (siehe Kapitel 3.4.2 auf Seite 32). Schließlich wurden umfangreiche Veränderungen und Erweiterungen zur Minimierung des elektrischen Rauschens und zur Erhöhung

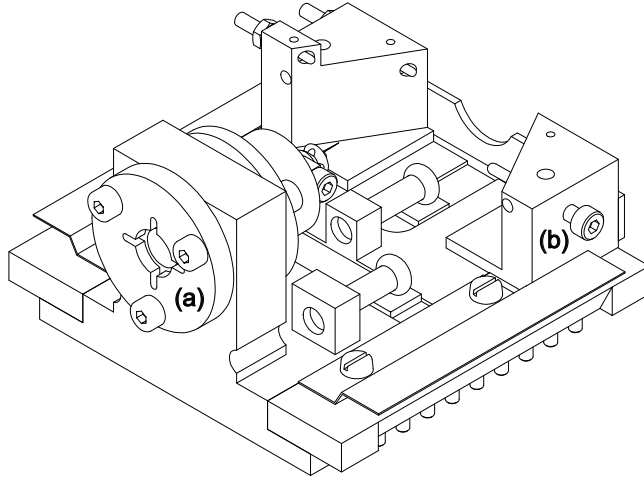


Abbildung 3.19: Modifikationen am STM-Grundkörper: (a) Zur Klemmbefestigung werden jetzt drei Schrauben verwendet. (b) Die Schlitten Arretierung ist deutlich einfacher gefertigt.

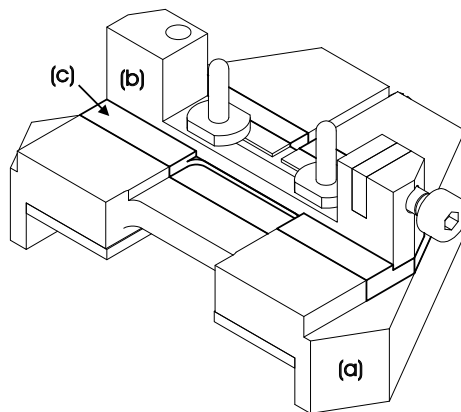


Abbildung 3.20: Modifikationen am STM-Schlitten: Durch eine Macor-Isolierung (c) ist der spannungsführende Teil (b) des Schlittens deutlich reduziert. Teil (a) des Schlittens kann auf Masse gelegt werden.

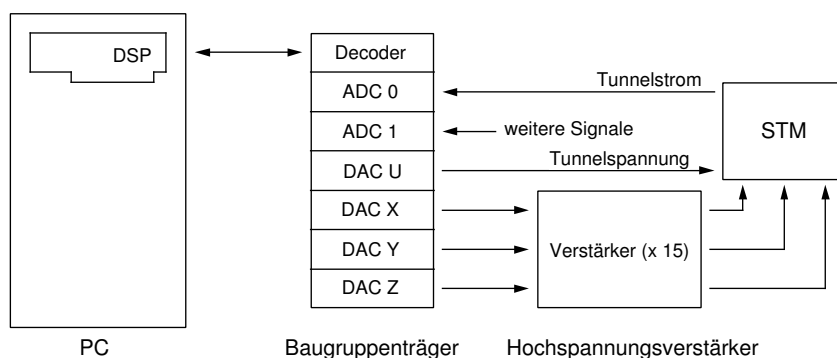


Abbildung 3.21: Blockschaltbild der kommerziellen STM-Elektronik.

der Meßauflösung entwickelt und in das bestehende System eingebunden. Die hierfür erforderlichen Änderungen werden in Abschnitt 3.4.3 behandelt.

3.4.1 Die kommerzielle Meßelektronik

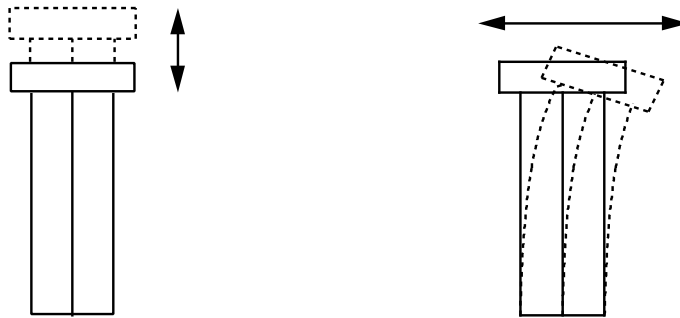
Die Elektronik besteht aus einer PC-Einsteckkarte mit einem digitalen Signalprozessor (DSP), einem Baugruppenträger mit 16-bit Analog/Digital- und 16-bit Digital/Analog-Wandlern (ADC bzw. DAC von *analog-to-digital converter* bzw. *digital-to-analog converter*) sowie einem separaten Hochspannungsverstärker zur Steuerung des Scanner-Piezos (siehe Abbildung 3.21). Der digitale Signalprozessor kommuniziert über eine digitale 16-bit Parallel-Schnittstelle mit den ADCs und DACs im Baugruppenträger und kann so alle Spannungsein- und Ausgänge kontrollieren. Er übernimmt die vertikale Nachregelung der Spitze im Meßbetrieb (Regelschleife) sowie die Steuerung der lateralen Spitzenpositionierung.

Die vom DSP aufgenommenen Daten werden an den PC übertragen und mit einem ebenfalls kommerziellen Pascal-Programm grafisch aufbereitet und dargestellt. Über das Pascal-Programm können auch alle Einstellungen am DSP und der externen Hardware vorgenommen werden.

3.4.2 Elektronik für die Grobannäherung

Die Proben-Grobannäherung erfolgt über einen Piezo-Trägheitsantrieb [86]. Der Schlitten mit Probe ruht auf drei Piezoröhrchen, die sich langsam zusammenziehen und dann wieder schnell entspannen können. Aufgrund der Reibung durch das Eigengewicht kann der Schlitten der langsamen Bewegung der Piezos folgen, ist aber zu träge, um die schnelle Bewegung ebenfalls nachzuvollziehen. Insgesamt wird der Schlitten durch dieses Verfahren also um einen gewissen Schritt versetzt. Durch Segmentierung der Piezos in zwei Außen- und ein Innensegment, lassen sich diese nicht nur entlang ihrer Längsachse bewegen, sondern können auch Scherbewegungen ausführen (siehe Abbildung 3.22). Je nach Ansteuerung läßt sich der Proben-Schlitten so vor, zurück und auch seitwärts verfahren.

Bei einer Annäherung wird die Probe zunächst manuell bis auf etwa $50\ \mu\text{m}$



(a) Die Steuerspannung liegt zwischen den auf gleichem Potential liegenden Außensegmenten und dem Innensegment.

(b) Die Steuerspannung liegt zwischen den Außensegmenten. Das Innensegment liegt auf Masse-Potential.

Abbildung 3.22: Durch Segmentierung der Grobantriebs-Piezoröhrchen in zwei Außen- und ein Innensegment kann der aufliegende Schlitten vor, zurück und seitwärts verfahren werden.

an die Spitze herangefahren. Die Abstandskontrolle erfolgt hierbei optisch mit Hilfe eines Mikroskops. Der zweite Teil der Annäherung läuft rechnergesteuert ab. Durch Aktivierung der Regelschleife bei maximal zurückgezogener Spitze, wird diese nun langsam nach vorne bewegt und versucht einen Tunnelkontakt herzustellen. Ist die Probe noch zu weit entfernt, wird die Spitze wieder zurückgezogen und über ein Triggersignal ein Grobschritt des Schlittens ausgelöst. Ist die mittlere Schrittweite eines Grobschritts kleiner als der maximale Hub der Spitze in z -Richtung, kann so ohne Gefahr für die Spitze ein Tunnelkontakt hergestellt werden.

Die in der bestehenden Tieftemperatur-Anlage benutzte Ansteuerung des Grobantriebes erzeugt die Impulse durch Zünden und Löschen eines Thyristors mit nachgeschaltetem Tiefpaß-Filter. Es lassen sich so Spannungspulse mit einer Höhe bis zu $U_{max} = 250 \text{ V}$ [98] und einer Wiederholrate von bis zu $f = 160 \text{ Hz}$ [67] generieren. Die mittlere Schrittweite des Schlittens beträgt $s_{max} \approx 125 \text{ nm}$ [98]. Diese Schrittweite ist stets kleiner als der z -Hub des Scanners. Um die Entfernung von 8 mm aus der Ruheposition des Schlittens bis zur Spitze zurückzulegen, benötigt dieser Antrieb daher etwa $6\frac{1}{2} \text{ min}$, was dazu führte, daß der Schlitten meist mit dem Wobblestick verschoben wurde und die Grobannäherung nur für den automatischen zweiten Teil der Annäherung benutzt wurde. Das manuelle Verschieben des Schlittens ist jedoch riskant, da ein ungewollter Kontakt zwischen Spitze und Probe zur Zerstörung der Spitze führen kann.

Für diese Anlage wurde daher die Grobannäherung abgeändert. Die Modifikationen beginnen bei der Verkabelung der Grobannäherungs-Piezos. Statt gleiche Segmente von allen Piezos zusammenzuführen und insgesamt nur drei Steuerleitungen zu benutzen, führten wir die Steuerleitungen eines Piezos separat heraus (Piezo (a) in Abbildung 3.23 auf der nächsten Seite). Die Leitungen der anderen zwei Piezos (b) wurden in gewohnter Weise parallel geschaltet. Zur

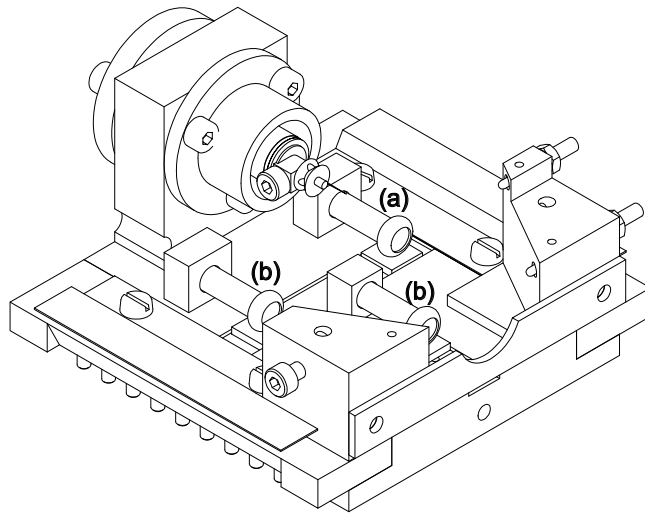


Abbildung 3.23: Modifikationen an der Grobannäherung: Die Steuerung der Piezos wurde in zwei Gruppen aufgeteilt. Gruppe (a) enthält einen einzelnen Piezo, Gruppe (b) die zwei übrigen. Betreibt man nur eine Gruppe oder aber beide Gruppen gegenphasig, lassen sich auch Drehungen des Schlittens realisieren.

Ansteuerung stehen nun sechs Leitungen oder zwei Gruppen von Piezos zur Verfügung. Betreibt man nur eine Gruppe oder aber beide Gruppen gegenphasig, so läßt sich eine Drehung des Schlittens erzielen. Dies wird wichtig, wenn große Strecken mit dem Grobantrieb zurückgelegt werden. Aufgrund baulicher Toleranzen fährt der Schlitten nie exakt parallel und hat bei Ankunft an der Spitze eine gewisse Verkippung, die von dem z -Scanner ausgeregelt werden muß. Die Möglichkeit, den Schlitten zu drehen, kann diese Verkippung ausgleichen und den benötigten Hub des z -Scanners reduzieren. Dies wird in Kapitel 3.4.3 noch eine wichtige Rolle spielen.

Die Ansteuerung zur Kontrolle der Grobannäherung wurde komplett neu entworfen und zusammen mit Jörg Neubauer verwirklicht. Abbildung 3.24 auf der nächsten Seite zeigt ein Blockschaltbild der neuen Elektronik. Die eigentliche Impulserzeugung ist auf einen kommerziellen, externen Signalgenerator (*Wavetek*, Model 39) ausgelagert und erlaubt so die Programmierung beliebiger Spannungskurven. Die benutzte Impulsform sowie die Auslesefrequenz wurde im Rahmen eines Laborpraktikums von Indra Schröder optimiert. Die Wellenform wird in einem analogen Multiplexer für die Ansteuerung der Piezos je nach gewünschter Fahrtrichtung aufbereitet. Sie durchläuft schließlich die Hochspannungsverstärker, die eine feste Verstärkung von $g = 15$ besitzen und das Signal auf bis zu $U_{max} = \pm 150 \text{ V}$ verstärken. Bei symmetrischem Betrieb der Piezos sind so Amplitudenänderungen bis $\Delta U = 300 \text{ V}$ möglich. Um eine möglichst hohe Flankensteilheit sicherzustellen, besitzen die Hochspannungsverstärker eine Bandbreite von $f_{-3dB} = 380 \text{ kHz}$. Im Anschluß werden die Signale über einen Hochspannungsmultiplexer auf zwei Paare von Piezos verteilt, um die Drehung des Schlittens zu ermöglichen. Eine weitere Aufgabe dieses Multiplexers ist das Freischalten und Erden der Piezosegmente des Grobantriebs im Tunnelbetrieb. Bedingt durch die hohe Bandbreite der Hochspannungsverstärker ist

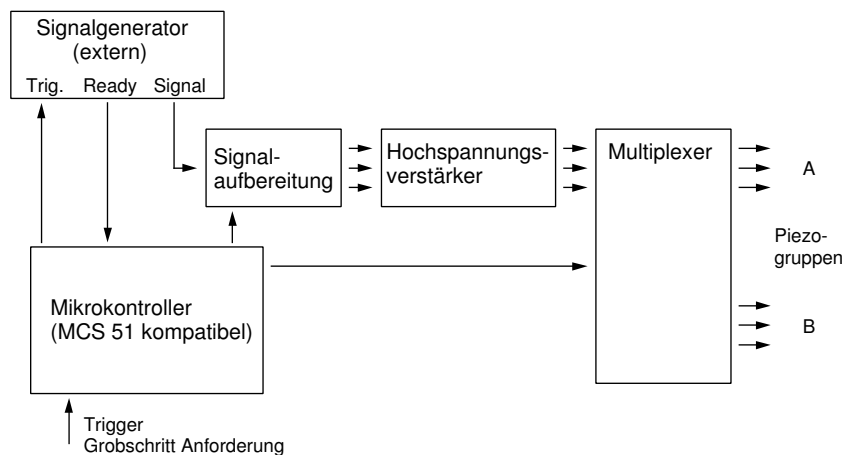


Abbildung 3.24: Blockschaltbild der neuen Elektronik für die Grobannäherung.

das Ruherauschen relativ hoch und könnte ansonsten zu Vibrationen des Schlittens auf den Piezoröhrchen führen. Gesteuert werden alle Komponenten durch einen MCS51 kompatiblen Mikrocontroller. Um die permanente optische Kontrolle beim Verfahren des Schlittens zu ermöglichen, können alle Fahrfunktionen ebenfalls über eine Infrarot-Fernbedienung gesteuert werden.

Für Amplituden von $U_{pp} = \frac{1}{2}U_{max} = 150\text{ V}$ lassen sich mit dieser Elektronik mittlere Schrittweiten von $s \approx 800\text{ nm}$ erzielen. Durch Reduzierung der Amplitude ist eine Feinsteuerung bis zu $\Delta s = 10\text{ nm}$ möglich. Die hohe Schritt-Wiederholrate von $f \approx 880\text{ Hz}$ erlaubt es, die Strecke aus der Ruheposition des Schlittens bis zur Spitze in nur 11 Sekunden zurückzulegen. Damit eignet sich diese Elektronik sowohl zum Verfahren des Schlittens über weitere Strecken als auch zur exakten Positionierung für den Tunnelbetrieb. Elektroniken dieses Typs werden mittlerweile auch an den LT-STMs in unserer Gruppe zur Grobannäherung benutzt. In diesen Nachfolgern integrierten Henning Jensen und Jörg Neubauer die Signalerzeugung in ein internes Synthesemodul, so daß die Elektronik als autarkes Einzelgerät ohne externen Signalgenerator betrieben werden kann [56].

3.4.3 Modifikationen und Eigenbauten

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 erwähnt, erfüllen die Signalaufösung und das Rauschverhalten der kommerziellen Elektronik nur bedingt die Anforderungen zum Erreichen von atomarer Auflösung mit dem RT-STM. Eine Erhöhung der hochspannungsseitigen Signalaufösung von $\Delta U = 4,5\text{ mV}$ macht jedoch nur Sinn, wenn gleichzeitig das Rauschen von $U_{noise} \approx 5\text{ mV}_{pp}$ deutlich reduziert wird.

Da in dieser Arbeit nicht alle Modifikationen im Detail vorgestellt werden können, sollen lediglich die wichtigsten Änderungen kurz erläutert werden.

Abbildung 3.25 auf der nächsten Seite zeigt ein Prinzipschaltbild der modifizierten STM-Elektronik. Neben dem kommerziellen Teil gibt es einen sogenannten Low-Noise Bereich (geringes Rausches) der eine elektrisch saubere Umgebung für die rauschreduzierten Signale bereitstellt. Alle Elektronikkomponenten

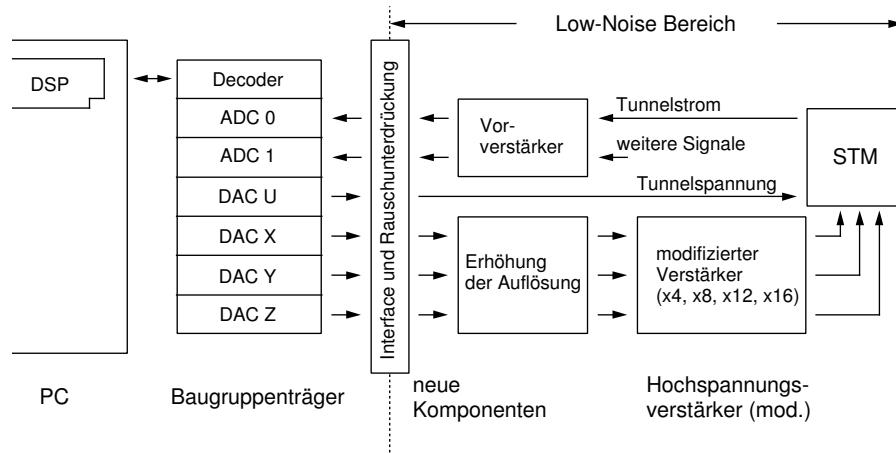


Abbildung 3.25: Prinzipschaltbild der modifizierten STM-Elektronik.

in diesem Teil werden sternförmig von einem speziellen Netzteil mit geringem Rauschen gespeist. Das typische Eigenrauschen dieser Elektronik liegt für Steuersignale der Größenordnung $U = \pm 10 \text{ V}$ bei $U_{noise} = 20 \mu\text{V}_{pp}$ ⁸. Um Rauschen von Außen fernzuhalten, wurden Netzfilter in die Stromversorgung eingebaut und alle Signalleitungen über differenzielle Eingangsstufen geführt. Letzteres verhindert eine direkte Verbindung der Low-Noise-Masse mit der Masse anderer Netzteile. Einziger Zugang für Rauschen bleibt demnach die Signalleitung selbst.

Das Rauschen der kommerziellen Elektronik entsteht bereits bei der Erzeugung der Steuersignale und kann grob in zwei Hauptbereiche gegliedert werden. Ein gewisser permanenter Untergrund von $U_1 \approx 4 \text{ mV}_{pp}$ ist als Eigenrauschen zu identifizieren. Dieser sehr hohe Wert kann eigentlich nur durch ein unglückliches Schaltungsdesign erklärt werden. Die zweite Hauptquelle ist das Übersprechen von digitalen Signalen auf den Analogteil mit Spitzen bis zu $U_2 \leq 18 \text{ mV}_{pp}$. Der digitale Parallelbus zwischen DSP und Baugruppenträger (siehe Abbildung 3.21 auf Seite 32) sendet seine Informationen mit einer relativ geringen Wiederholrate, die je nach Datenaufkommen bei maximal 54 kHz liegt. Diese Frequenz dominiert die Rauschspektren aller analogen Steuersignale und ließe sich nur durch sehr niederfrequente Tiefpaßfilter wirksam unterdrücken. Dies würde aber insbesondere für die Spitzennachführung (z -Signal) zu einer Verschlechterung der Antwortzeit führen.

Zur Reduzierung des Rauschens wurde daher ein anderes Verfahren eingesetzt. Geht man davon aus, daß benachbarte Analogsignale in erster Näherung das gleiche Übersprechen wahrnehmen, so sollte sich dieses in der Differenz der beiden Signale gerade wieder aufheben. Da alle Digital-Analog Konverter neben einem nicht-invertierenden auch einen invertierenden Ausgang besitzen, konnte durch die analoge Berechnung der Differenz dieser beiden Signale im Low-Noise Teil das Signalausrauschen auf $U_{noise} \approx (160 \pm 10) \mu\text{V}_{pp}$ reduziert werden. Dies ist immer noch viel im Vergleich zum Eigenrauschen des Low-Noise Teils, stellt

⁸Alle Signale kleiner als 10 mV wurden zunächst mit einem rauscharmen Verstärker (Firma *Femto*, Berlin, Modell DLPVA) mit Verstärkung $g = 1000$ und einer Bandbreite von $f_{-3dB} = 100 \text{ kHz}$ vorverstärkt.

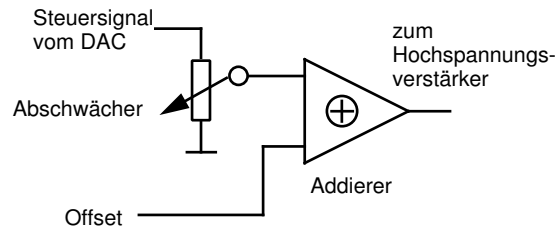


Abbildung 3.26: Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Signalauflösung.

aber im Hinblick auf das ursprüngliche Rauschen eine deutliche Verbesserung dar. Insbesondere konnte das Rauschen aufgrund des digitalen Übersprechens nahezu vollständig eliminiert werden. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die Beibehaltung der vollen Bandbreite der Steuersignale.

Dieses Verfahren funktioniert jedoch nur für Signale der Digital-Analog Konverter. Für Signale, die vom STM kommend mit den Analog-Digital Konvertern gemessen werden sollen, kann es nicht angewendet werden. Diese Signale sind aber in der Regel rauscharm und werden durch die (ebenfalls differenzielle) Rückgabe aus dem Low-Noise Teil in eine stärker rauschende kommerzielle Elektronik eingespeist⁹. Um dieses Mißgeschick möglichst klein zu halten, können die Signale im Low-Noise Teil in feinen Abstufungen vorverstärkt werden und so mit einem erhöhten Signal-Rausch-Verhältnis (SNR, von *Signal-to-Noise Ratio*) zur Messung an die kommerzielle Elektronik übergeben werden.

Das zweite Ziel der Modifikationen war neben der Rauschreduzierung die Erhöhung der Signalauflösung. Diese läßt sich auf verschiedenen Wegen erreichen. Eine bereits am LT-STM umgesetzte Lösung zeigt Abbildung 3.26. Das vom DAC kommende Steuersignal wird abgeschwächt auf den Hochspannungsverstärker gegeben. Hierdurch werden die zur Verfügung stehenden 16 Bits des DACs auf ein Spannungsfenster mit geringerem Gesamthub konzentriert. Dieses Fenster kann mit Hilfe eines Offsets über den gesamten ursprünglichen Spannungsbereich verschoben werden. Die Vorteile dieser Methode sind eine schnelle Implementierung in eine bestehende Elektronik, sowie die Möglichkeit, prinzipiell keinen Gesamthub einzubüßen. Ein wesentlicher Nachteil ist die Reduzierung des SNR aufgrund der Abschwächung des Steuersignals.

Eine andere, in der Umsetzung aufwendigere Methode, ist die Reduzierung der Hochspannungsverstärkung. Da das Steuersignal nicht abgeschwächt wird, bleibt das SNR erhalten, und es kommt wegen der geringeren Nachverstärkung sowohl zu einer besseren Bitauflösung als auch zu einem geringeren Rauschen auf der Hochspannungsseite. Der Nachteil dieser Methode liegt in der Reduzierung des Gesamthubs und erfordert, daß der Tunnelkontakt möglichst in der Spannungsnulllage des Scanner-Piezos hergestellt wird. Ferner darf die Probe keine Verkippung zur Scanner xy -Ebene aufweisen, die den reduzierten Gesamthub des z -Signals übersteigen würde. Diese Forderungen können nur über eine exakte und parallele Positionierung des Proben-Schlittens relativ zur Spitze erreicht werden. Die neue in Kapitel 3.4.2 vorgestellte Elektronik zur Steuerung der

⁹Durch das Eigenrauschen der kommerziellen Elektronik verwaschen die niederwertigsten drei Bits des Analog-Digital-Wandlers. Ein Meßsignal benötigt somit eine Signalthöhe von $U \geq 2,5 \text{ mV}$, um vom Ruherauschen getrennt werden zu können. Für die Messung stehen dann effektiv nur noch dreizehn Bits zur Verfügung.

Grobpositionierung erfüllt diese Bedingungen.

Aufgrund der verschiedenen Vor- und Nachteile wurde beiden Methode umgesetzt und können alternativ oder zusammen genutzt werden.

Alle Steuersignale erhielten neben Abschwächern und einer Offsetsteuerung auch die Möglichkeit das jeweilige Signal mit einer zusätzlichen Spannung zu modulieren. Dies eröffnet weitere Meßmethoden die z.B. in [12, 17, 115] beschrieben werden.

Der Hochspannungsverstärker erhielt eine für xy und z getrennt umschaltbare Verstärkung von $g = 4, 8, 12$ und 16 . Die Bandbreite wurde für die xy -Signale auf $f_{-3dB} = 1$ kHz reduziert. Für das z -Signal kann die Bandbreite nun in vier Stufen zwischen $f_{-3dB} = 1$ kHz und $f_{-3dB} = 10$ kHz variiert werden.

Nach allen durchgeführten Modifikationen wurde das Rauschen der Hochspannungssignale¹⁰ (z -Kanal, $f_{-3dB} = 10$ kHz, Verstärkung $g = 16$) mit $U_{noise} = (690 \pm 50) \mu V_{pp}$ gemessen. Durch die Wahl einer geringeren Verstärkung ($g = 4$) läßt es sich bei voller Bandbreite bis auf $U_{noise} = (290 \pm 15) \mu V_{pp}$ reduzieren. Dies entspricht einem Rauschen des Scanner-Piezos in z -Richtung von $z_{noise} = 0,012 \text{ \AA}$ bzw. $z_{noise} = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. Die Bitauflösung läßt sich bis auf maximal $\Delta U = 61 \mu V$ erhöhen, was einer Scanner-Auflösung in z -Richtung von $\Delta z = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ entspricht.

Eine detaillierte Übersicht über das Rauschen und die Auflösung der verschiedenen Signale ist dem Anhang B zu entnehmen.

Nach diesen Modifikationen werden die in Kapitel 3.1.3 gestellten Anforderungen an die Auflösung und Stabilität der Signale weit übertroffen. Die Meßelektronik stellt somit keinen limitierenden Faktor mehr für die STM-Auflösung dar. Abbildung 3.27 auf der nächsten Seite zeigt abschließend ein Photo der neu gebauten Komponenten der STM-Elektronik.

3.5 Software

Durch die im vorherigen Kapitel beschriebenen Erweiterungen der Elektronik wurden viele neue Parameter (Abschwächungen, Nachverstärkungen, Hochspannungsverstärkungen. . .) eingeführt, die bei der Darstellung der Meßwerte zu berücksichtigen sind. Da die kommerzielle Software als Quelltext vorliegt, konnte ich für das PC-Programm neue Menüs schreiben, die die Eingabe der neuen Parameter ermöglichen. Um die korrekte Umrechnung der Meßwerte zu gewährleisten, mußte ich auch Änderungen im Assembler-Code des DSPs vornehmen.

Da das kommerzielle Programm nur im DOS Protected Mode läuft, wurde von mit ein unabhängiges Programm zur Darstellung der Meßergebnisse unter Windows geschrieben. Es ermöglicht zudem ein schnelles Extrahieren von Daten wie Abständen oder Stufenhöhen und erlaubt die nachträgliche Rekalibrierung von STM-Parametern.

Ferner wurden im Rahmen dieser Arbeit diverse Programme zur Steuerung der Anlage und der Präparation geschrieben. Zu diesen gehören Programme zum zeitgesteuerten Sublimieren von Titan, zum kontrollierten Ausgasen von Filamenten oder Verdampfern sowie zur Steuerung von frei programmierbaren Ausheilzyklen für die Probenpräparation.

¹⁰Bei diesen Werten handelt es sich nicht um das Eigenrauschen des modifizierten Hochspannungsverstärkers, sondern um das im Betrieb mit allen weiteren Komponenten gemessene Signalrauschen.



Abbildung 3.27: Die neuen Komponenten der STM-Elektronik:
Oben: der modifizierte Hochspannungsverstärker, Mitte und Unten: Die zusätzlichen Module zur Rauschunterdrückung und Auflösungserhöhung.

Kapitel 4

Erste Messungen und Kalibrierung

Die ersten Messungen und die Kalibrierungen des Scanner-Piezos wurden an einkristallinen Goldoberflächen durchgeführt. Da alle niedrig-indizierten Goldoberflächen dazu tendieren, ihre Oberflächenenergie durch die Bildung von Rekonstruktionen zu verringern [30], läßt sich eine Kalibrierung des STMs an diesen Rekonstruktionen auch ohne atomare Auflösung erreichen.

4.1 Die Proben

Zur Kalibrierung des Scanner-Piezos wurden eine Au(110)- und eine Au(111)-Probe verwendet. Beide Oberflächen wurden bereits mit einer Vielzahl von Methoden untersucht (siehe z.B. [45] und dort zitierte Referenzen), insbesondere findet man STM-Messungen von beiden Oberflächen (z.B. Au(110) [8, 44, 45], Au(111) [5, 18, 117]). Ihre jeweilige Struktur und Rekonstruktion ist somit hinreichend bekannt und kann zur Kalibrierung dienen.

4.1.1 Die Au(110) Rekonstruktion

Die Au(110)-Oberfläche erhöht ihre Packungsdichte an der Oberfläche durch die Bildung einer sogenannten (1×2) -*Missing-Row*-Überstruktur (fehlende Reihe). Das Entfernen jeder zweiten atomaren Reihe in $[1\bar{1}0]$ -Richtung führt zur Bildung von (111)-Mikrofacetten mit höheren Packungsdichten und geringerer Oberflächenenergie [8].

Der Abstand zwischen den Reihen der Überstruktur beträgt $8,16 \text{ \AA}$, der Abstand zwischen nächsten Nachbarn (Atome entlang einer Reihe in $[1\bar{1}0]$ -Richtung) $2,88 \text{ \AA}$. Die Höhe einer monoatomaren Stufe läßt sich auf $1,44 \text{ \AA}$ bestimmen. Die durch die Überstruktur hervorgerufene Korrugation wird in [45] mit $0,8 \text{ \AA}$ für $U_{tip} = 0,37 \text{ V}$ und $I = 250 \text{ pA}$ angegeben. Dieser relativ hohe Wert macht die Au(110)-Oberfläche ideal für eine erste Messung.

4.1.2 Die Au(111) Rekonstruktion

Die Au(111) Oberfläche bildet die bekannte $(23 \times \sqrt{3})$ Herringbone-Rekonstruktion (Fischgräten-Rekonstruktion).

Die eigentliche $(23 \times \sqrt{3})$ -Überstruktur entsteht durch zwei konkurrierende Prozesse, nämlich dem Bestreben, die atomaren Oberflächenabstände zu minimieren, und der Möglichkeit, die Oberflächenatome auf fcc- (kubisch flächenzentriert, von *face centered cubic*) oder hcp-Plätze (hexagonal dichteste Packung, von *hexagonal close-packed*) zu plazieren [29, 104]. Indem beide Möglichkeiten genutzt werden, können die Atome in den Übergangsregionen dichter gepackt werden, was zu einer leichten Anhebung relativ zur Oberflächenebene führt. Die fcc-Plätze werden aufgrund der Festkörperstruktur bevorzugt und sind energetisch etwas günstiger als die hcp-Plätze. Dies führt zu breiteren fcc-Regionen ($\approx 38 \text{ \AA}$) und schmalen hcp-Regionen ($\approx 25 \text{ \AA}$) [18].

Das charakteristische Zick-Zack-Muster, das aus zwei der drei möglichen Orientierungen der $(23 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion gebildet wird, kommt durch den weiteren Abbau von Oberflächenspannungen zustande. Ohne diese zusätzliche langreichweitige Struktur würde die zur Bildung der Übergangsregionen (Domänenwände) benötigte Energie die Rekonstruktion instabil werden lassen. Die drei möglichen Orientierungen der $(23 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion und ein anisotroper Spannungstensor führen zur Bildung sogenannter Spannungsdomänen und ermöglichen dadurch die Stabilisierung der Herringbone-Rekonstruktion [81, 87]. Die Korrugation wird in der Literatur mit $\sim 0,2 \text{ \AA}$ angegeben und ist, im Gegensatz zur atomaren Korrugation, weitgehend unabhängig von den benutzten Tunnelparametern und der Spitzenform [5].

4.2 Experimentelle Details

4.2.1 Vakuum

Mit der neuen Anlage wurde ein Basisdruck in der Präparationskammer von typisch $p \leq 2 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Je nach Präparationsvorgang steigt dieser Wert auf bis zu $p \approx 1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Der Druck in der STM-Kammer liegt unterhalb der Nachweisgrenze der Druckmeßröhren, die vom Hersteller mit $4 \cdot 10^{-11}$ mbar angegeben wird [113].

4.2.2 Spitzen-Präparation

Als Spitzen wurden gerissene Iridium-Spitzen und elektrochemisch geätzte Wolfram-Spitzen [56] eingesetzt. Letztere wurden zur Entfernung des beim Ätzen gebildeten Oxids innerhalb des Vakuums kurzzeitig bis auf $\approx 1100 \text{ K}$ erhitzt [118]. Anschließend wurden sie, ebenso wie die Iridium-Spitzen, zum Schärfen mit Argon-Ionen beschossen [6].

4.2.3 Proben-Präparation

Die Proben wurden durch wiederholten Beschuß von Argon-Ionen mit Energien von $E = 600 \text{ eV}$ und Ionenströmen bis $I_{Ion} = 2,5 \mu\text{A}$ gereinigt. Der Winkel zwischen Ionenstrahl und Oberfläche betrug hierbei 30° . Zum Ausheilen wurden sie auf Temperaturen von 700 K erhitzt.

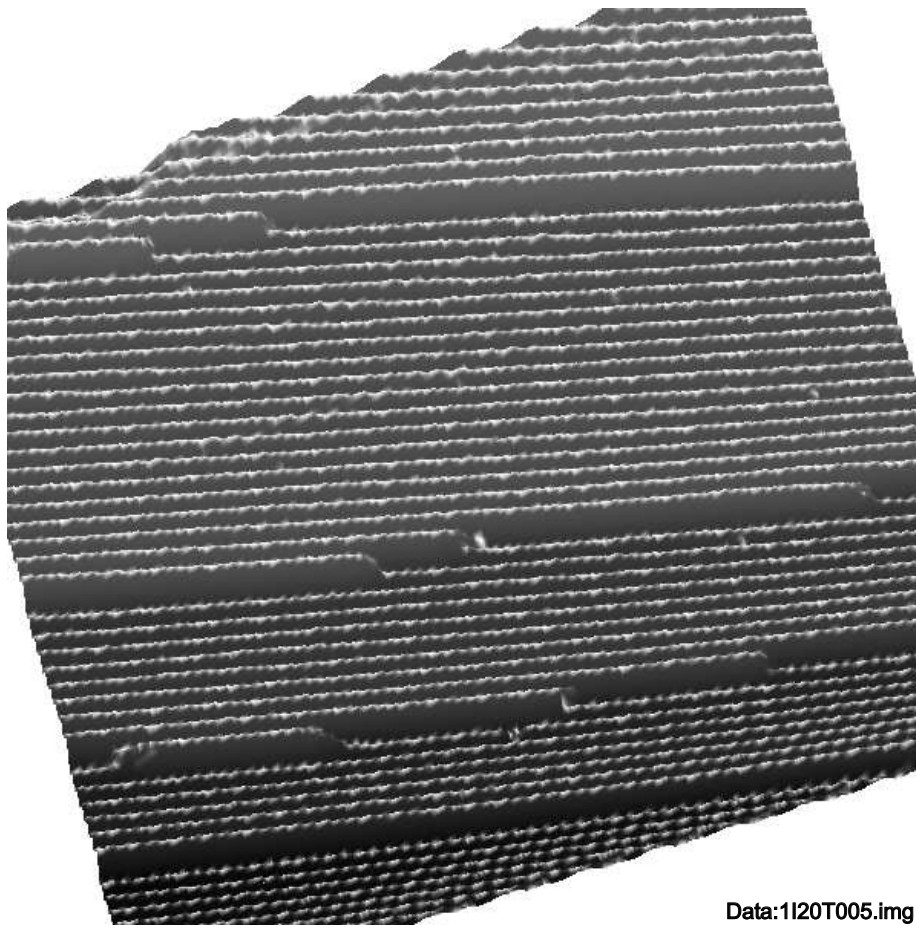


Abbildung 4.1: Pseudo-3d-Ansicht einer Au(110) Oberfläche, aufgenommen mit einer Iridium Spitze. $U_{tip} = 80$ mV, $I = 10,25$ nA.

4.3 Messungen und Kalibrierung

Die Kalibrierung des Scanner-Piezos erfolgte anhand einer Vielzahl von Topographien von Au(110)- und Au(111)-Oberflächen mit verschiedenen Spitzen. Die experimentell ermittelten Proportionalitätskonstanten belaufen sich auf

$$c_{xy} = (90 \pm 15) \frac{\text{\AA}}{\text{V}}, \quad (4.1a)$$

und

$$c_z = (18 \pm 3) \frac{\text{\AA}}{\text{V}}. \quad (4.1b)$$

Die Abweichung um bis zu 14% von den rechnerisch aus der Geometrie ermittelten Werten lassen sich durch Toleranzen bei der Fertigung erklären. Die

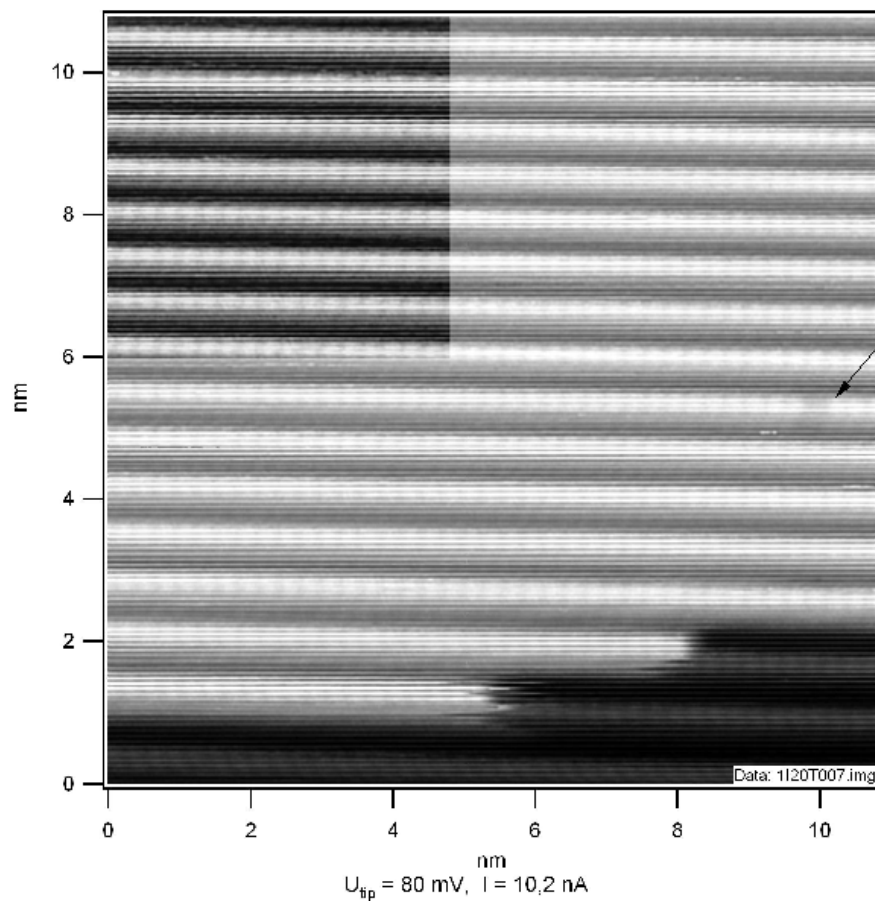


Abbildung 4.2: Atomare Auflösung auf einer Au(111)-Oberfläche, aufgenommen mit einer Iridium Spitze. Der Pfeil im Bild zeigt auf eine atomare Fehlstelle in einer Reihe. Im oberen linken Bildteil wurde der Kontrast zur Darstellung der Atome angepaßt.

Fehlerangaben in Gleichung (4.1) schließen Effekte aufgrund von Temperaturänderungen sowie verschiedene Spitzenlängen ein. Sie spiegeln somit die erzielbare Genauigkeit ohne weitere Rekalibrierung wieder. Sind Strukturen mit bekannten Abmessungen in einer Topographie, so läßt sich durch eine Rekalibrierung die Meßgenauigkeit für eine Einzelmessung erheblich steigern.

Im Folgenden werden exemplarisch einige der für die Kalibrierung benutzten Topographien vorgestellt. Abbildung 4.1 auf Seite 43 zeigt eine 3D-Pseudo-Ansicht einer Au(110)-Oberfläche, die mit einer Iridium-Spitze aufgenommen wurde. Neben einigen monoatomaren Stufen kann man deutlich die Reihen der (1×2) -Missing-Row-Überstruktur auf den einzelnen Terrassen erkennen. Sie zeigen bei den benutzten Tunnelparametern eine Korrugation von $\approx 1,15 \text{ \AA}$. Entlang der Reihen ist ebenfalls eine Korrugation zu sehen, die jedoch aufgrund der Punktdichte nicht sicher einer atomaren Korrugation zuzuordnen ist. Abbildung 4.2 auf der vorherigen Seite zeigt die ungefilterten Rohdaten eines kleineren Ausschnitts einer Au(110)-Oberfläche. Hier lassen sich neben der (1×2) -Überstruktur auch die Atome entlang der Reihen erkennen. Die Korrugation der Überstruktur liegt wieder bei $\approx 1,1 \text{ \AA}$, die atomare Korrugation beläuft sich auf $\approx 0,07 \text{ \AA}$. Der Pfeil im Bild zeigt auf eine atomare Fehlstelle in einer Reihe.

Bei dieser hochauflösenden Darstellung macht sich die laterale Drift (xy -Richtung) des RT-STMs bemerkbar. Diese liegt typisch in der Größenordnung $\sim 0,1 \text{ \AA/s}$. Im Bild 4.2 führt sie zur Stauchung des Reihen-Abstandes mit zunehmender Bildhöhe.

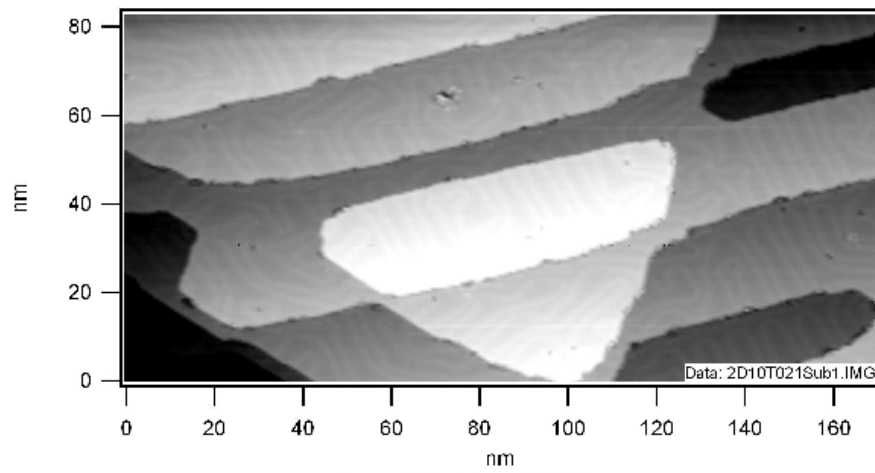
Abbildung 4.3 auf der nächsten Seite zeigt verschiedene Bilder einer Au(111)-Oberfläche, die bei verschiedenen Tunnelparametern mit einer Wolfram-Spitze aufgenommen wurden. Alle Bilder zeigen die $(23 \times \sqrt{3})$ Herringbone-Rekonstruktion, obwohl sie zum Teil mit extrem kleinen Tunnelströmen von $I \approx 200 \text{ fA}$ aufgenommen wurden. Die Korrugation der Herringbone-Rekonstruktion liegt für alle Topographien bei etwa $0,2 \text{ \AA}$ und bestätigt damit die weitgehende Unabhängigkeit von den Tunnelparametern. Ferner demonstrieren diese Bilder, daß das RT-STM mit Tunnelströmen bis hinab zu $I \approx 200 \text{ fA}$ stabil arbeiten kann¹.

Abbildung 4.4(a) auf Seite 47 zeigt eine hochauflösende Aufnahme einer Au(111)-Oberfläche mit möglicher atomarer Auflösung. Da bei dieser starken Vergrößerung wieder Verzerrungen durch Drift sichtbar werden, läßt sich die hexagonale Struktur nur schlecht erkennen. Die Fourier-Analyse (FFT, von *fast fourier transformation*) der Topographie (Abbildung 4.4(b)) zeigt jedoch eine verzerrte sechszählige Symmetrie. Da FFT und Topographie stets die gleiche Symmetrie aufweisen [16], ist dies ein Indiz dafür, daß es sich bei der abgebildeten Struktur wirklich um eine Drift-verzerrte Darstellung der atomaren Struktur der Au(111)-Oberfläche handelt.

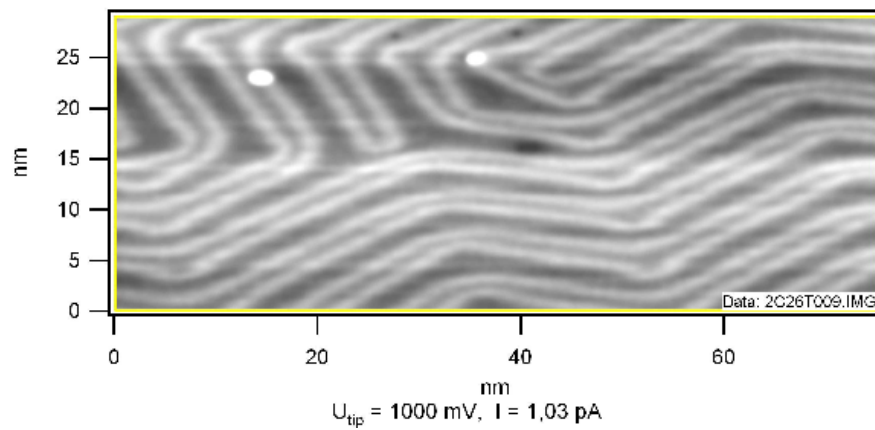
4.4 Zusammenfassung

Erste Messungen mit dem RT-STM verliefen erfolgreich und konnten zu einer Kalibrierung des Scanners benutzt werden. Aufgrund thermischer Toleranzen und dem Einfluß von Spitzendimensionen liegt die erzielbare Genauigkeit für unbekannte Strukturen bei etwa 17%. Durch Rekalibrierung mittels bekannter

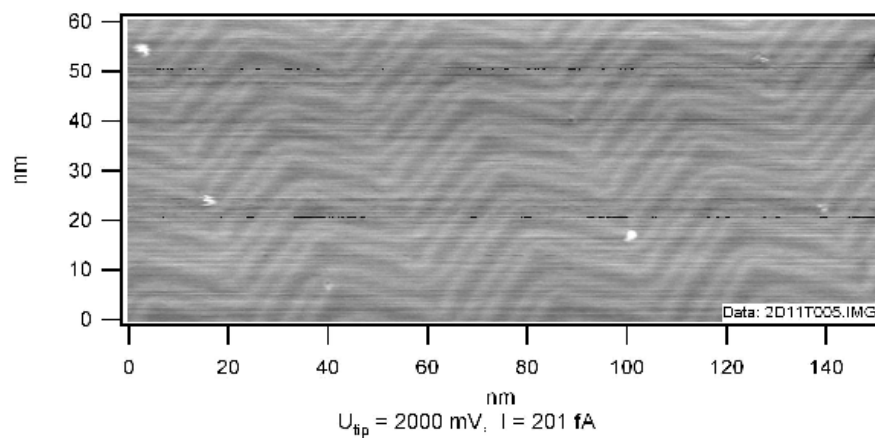
¹Das derzeitige Minimum liegt bei einem Tunnelstrom von $I \approx 50 \text{ fA}$.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.3: Herringbone Rekonstruktion auf Au(111) Oberflächen mit verschiedenen Tunnelparametern.

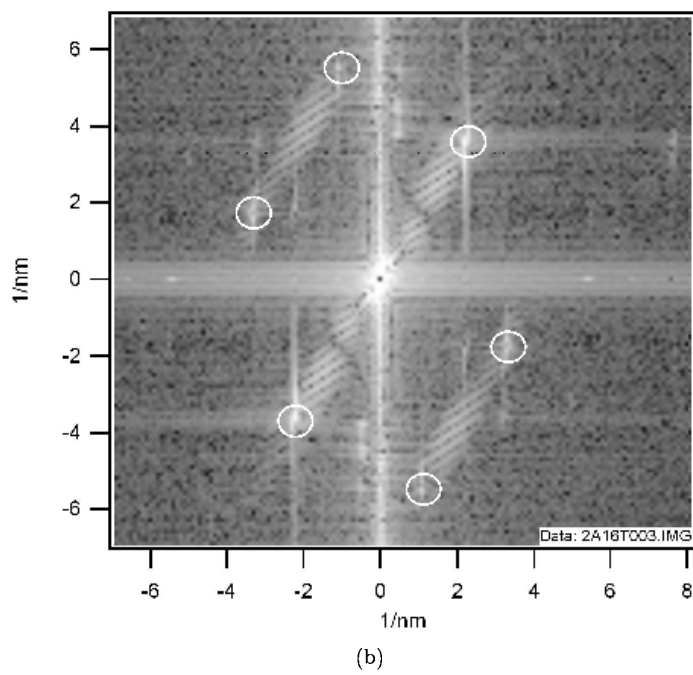
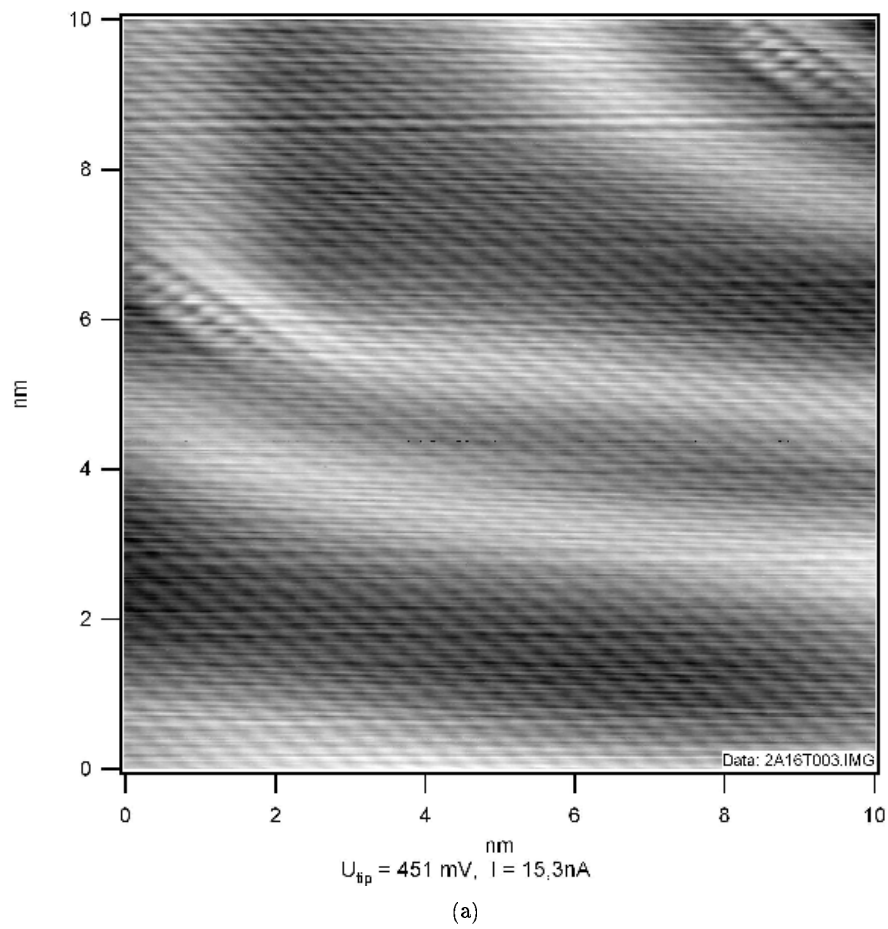


Abbildung 4.4: Atomare Auflösung auf Au(111): (a) Topographie und (b) FFT der Topographie.

Strukturen in einer Topographie kann die Genauigkeit einer Einzelmessung erheblich gesteigert werden.

Die beobachtete laterale thermische Drift liegt in der Größenordnung von $0,1 \text{ \AA/s}$ und spielt nur bei hochaufgelösten Bildern eine Rolle.

Das STM kann mit Tunnelströmen bis zu $I = 200 \text{ fA}$ stabil betrieben werden und erzielte bei den ersten Messungen bereits eine z -Auflösung von $0,07 \text{ \AA}$, die das Erreichen atomarer Auflösung ermöglichte.

Kapitel 5

Moleküle

Grenzflächen aus organischen und anorganischen Materialien gewinnen zunehmend an Bedeutung. Organische Molekülschichten können vielfältige Modifikationen und neue Funktionalität zur Verfügung stellen, die, kombiniert mit der Robustheit anorganischer Substrate, zu wichtigen Anwendungen in Bereichen der Optoelektronik, Halbleitertechnik, Sensorik und Katalyse geführt haben.

Dieses Kapitel beschreibt Experimente mit Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic-Dianhydrid (PTCDA) und Pyridin auf Metalloberflächen. PTCDA war bereits Gegenstand vieler Untersuchungen und diente in dieser Arbeit als Testmolekül bei der Inbetriebnahme der Präparationseinrichtungen. Die Messungen an Pyridin ergaben neue Resultate und ergänzen die wenigen STM-Untersuchungen an diesem Molekül.

5.1 PTCDA

PTCDA besitzt neben vielen funktionellen Eigenschaften wie Photoleitfähigkeit und starker elektrischer und optischer Anisotropie auch die idealen Voraussetzungen für eine einfache experimentelle Handhabung. Ein niedriger Dampfdruck kombiniert mit hoher thermischer Stabilität ließen das relativ große Molekül zum Prototyp der organischen Molekularstrahlepitaxie (OMBE, von *organic molecular beam epitaxy*) werden. PTCDA wurde bereits mit vielen oberflächensensitiven Methoden auf verschiedenen Substraten untersucht. Insbesondere existieren STM-Messungen von PTCDA auf Graphit [71], verschiedenen Edelmetalloberflächen (Au(100) [95], Au(111) [94], Ag(110) [11], Ag(111) [46, 112], Cu(110) [41, 99, 100]) und Halbleiterheterostrukturen (GaAs(001) [80], InAs(001) [59]). PTCDA wächst auf den meisten Oberflächen in einer geordneten wohldefinierten Struktur, die in vielen Fällen der sogenannten *Herringbone*-(Fischgräten)-Struktur¹ des PTCDA-Festkörpers ähnelt. Seine besonderen Eigenschaften führten bereits zum erfolgreichen Einsatz in der Bauteilentwicklung [10].

Das PTCDA-Molekül besteht aus einem Perylen-Zentrum mit zwei äußeren Anhydrid-Gruppen ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) und besitzt eine planare, nahezu rechteckige Geometrie (siehe Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite). Als Festkörper wächst es schichtweise in der Herringbone-Struktur in zwei polymorphen Typen α und

¹Diese Struktur unterscheidet sich von der gleichnamigen Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche.

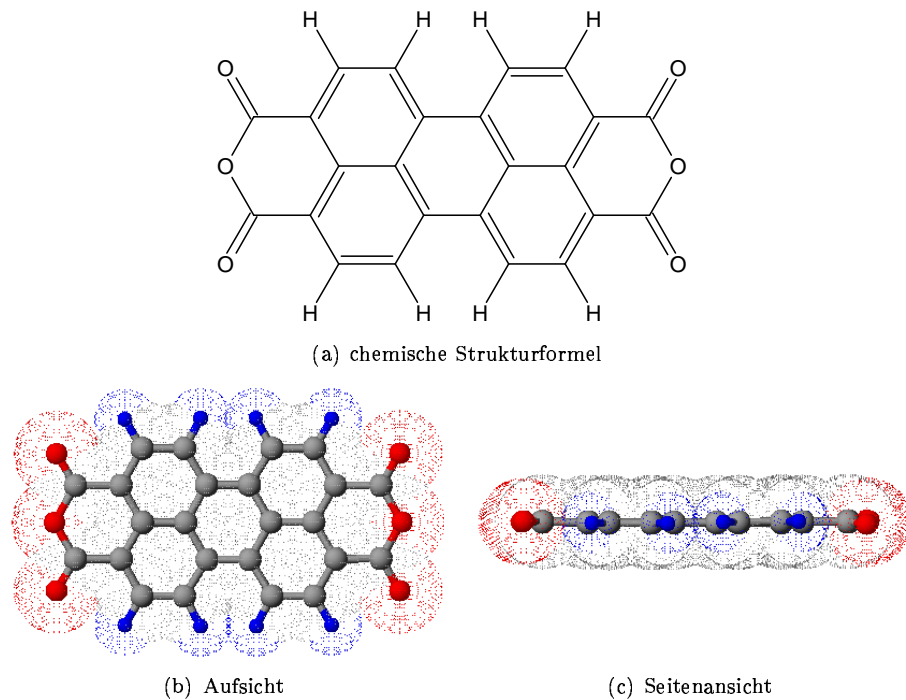


Abbildung 5.1: PTCDA: chemische Strukturformel (a) und räumliche Geometrie: (b) Aufsicht, (c) Seitenansicht.

β [65, 77]. Die Moleküle liegen jeweils flach in der (102)-Ebene des Kristallgitters und bilden einen Winkel von 90° zwischen ihren langen Symmetrieachsen. Ihre Anordnung kann in der (102)-Ebene durch eine rechteckige zweidimensionale (2D) Einheitszelle mit den Dimensionen $b_1^\alpha = 11,96 \text{ \AA}$ und $b_2^\alpha = 19,91 \text{ \AA}$ für die α -Phase bzw. $b_1^\beta = 12,45 \text{ \AA}$ und $b_2^\beta = 19,30 \text{ \AA}$ für die β -Phase beschrieben werden (siehe Abbildung 5.2 auf der nächsten Seite). Die zweidimensionale Einheitszelle der zweiten Lage ist für die α -Phase entlang der langen Achse der unterliegenden 2D-Einheitszelle verschoben, die der β -Phase entlang der kurzen Achse.

Für monomolekulare Schichten läßt sich allein aus den Dimensionen b_1 und b_2 der 2D-Einheitszelle die polymorphe Phase nicht sicher bestimmen. Eine Zuordnung erfolgt in der Regel über die beobachtete Versetzung der zweiten Schicht relativ zur ersten. Im Folgenden wird daher für monomolekulare Schichten nur die Bezeichnung Herringbone-Struktur ohne Angabe eines polymorphen Typen benutzt.

In unserem Experiment wurde PTCDA auf Cu(111) untersucht. Die erste Lage PTCDA wächst auf dieser Oberfläche in der Herringbone-Struktur des Festkörpers, zeigt jedoch in der zweiten Lage drei unterschiedliche Phasen [9].

5.1.1 Präparation

Die Cu(111)-Probe wurde durch wiederholten Beschuß von Argon-Ionen mit Energien bis zu 1200 eV und Ionenströmen bis zu $3,4 \mu\text{A}$ gereinigt. Zum Ausheilen wurde sie auf Temperaturen bis 720 K erhitzt und im Anschluß mit dem

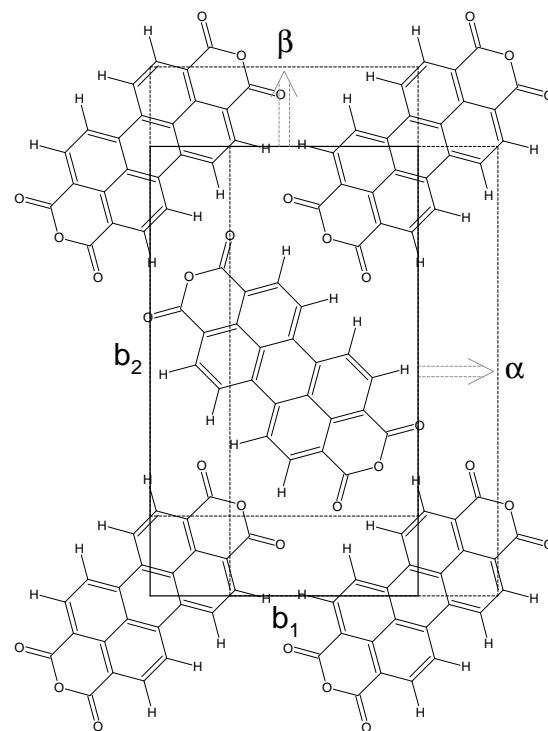


Abbildung 5.2: PTCDA-Herringbone-Struktur in der (102)-Kristallebene. Ein-gezeichnet ist die zweidimensionale Einheitszelle (durchgezogene Linie) sowie die projizierten zweidimensionalen Einheitszellen der zweiten Lage. Diese ist für die α -Phase entlang der langen Einheitszellenachse verschoben, für die β -Phase entlang der kurzen Achse.

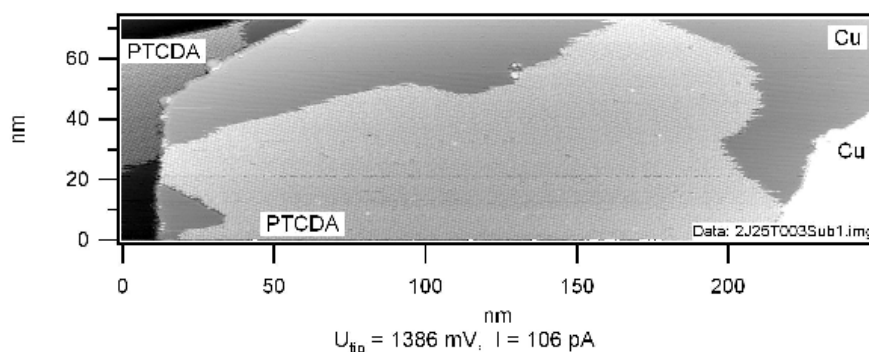


Abbildung 5.3: Ansicht eines (248×73) (nm)² großen Ausschnitts einer Cu(111)-Oberfläche mit großen PTCDA-Inseln.

STM kontrolliert. PTCDA wurde in einem selbstgebauten Molekülverdampfer (siehe Kapitel 3.2.4) zunächst mehrere Stunden wenig unterhalb der Verdampfungstemperatur ausgegast und dann bei einer Temperatur von etwa 520 K auf die Probe aufgedampft. Diese befand sich auf Raumtemperatur und wurde nicht nachträglich erhitzt. Die Aufdampftrate wurde mittels Quarzwaage kontrolliert. Bei den STM-Messungen wurde eine geätzte Wolframspitze verwendet.

5.1.2 Ergebnisse

Abbildung 5.3 zeigt einen (248×73) (nm)² großen Ausschnitt einer Cu(111)-Oberfläche. Neben mehreren Kupferterrassen, die durch monoatomare Stufen getrennt werden, sieht man große Inseln aus PTCDA mit einer monomolekularen Schichtdicke. Die PTCDA-Inseln zeigen eine strukturierte Oberfläche, die Kupferterrassen werden hingegen deutlich glatter dargestellt. Die PTCDA-Schichtdicke liegt bei den hier verwendeten Tunnel-Parametern bei etwa 1 Å und damit unterhalb der Höhe einer monoatomaren Kupferstufe von etwa 2,1 Å. Die Kupferterrassen scheinen frei von PTCDA zu sein, zumindest wurden auf den meisten STM-Bildern keine einzelnen Moleküle abgebildet. Im Vergleich zu einem reinen Cu(111)-Kristall ist der Tunnelstrom jedoch unruhiger und zeigt vereinzelte scharfe Peaks. Dies könnte auf eine Diffusion von PTCDA-Molekülen hindeuten, wie sie auch auf Au(110)-Oberflächen bei Raumtemperatur beobachtet wurde [11]. Abbildung 5.4 auf der nächsten Seite zeigt eines der wenigen Bilder, bei denen einzelne PTCDA-Moleküle, die nicht zu einer Insel gehören, abgebildet wurden (siehe Pfeile (a) und (b)). Rechts neben dem mit (b) bezeichneten Molekül ist ein waagerechter Streifen zu sehen, der typisch für die spitzeninduzierte Mitbewegung von Atomen oder Molekülen ist. Weitere Streifen auf der freien Kupferoberfläche deuten ebenfalls auf das Vorhandensein von weit mehr diffundierenden Molekülen hin.

Bemerkenswert ist, daß sich die geordneten Inselstrukturen ohne ein Erwärmen der Probe gebildet haben. Von der Cu(110)-Oberfläche ist bekannt, daß sich geordnete PTCDA-Schichten nur nach Zufuhr von Wärme bilden [41]. Hieraus kann zum einen geschlossen werden, daß die Diffusionsbarriere für PTCDA auf Cu(111) geringer ist als auf Cu(110), zum anderen bestärkt dies die Annahme

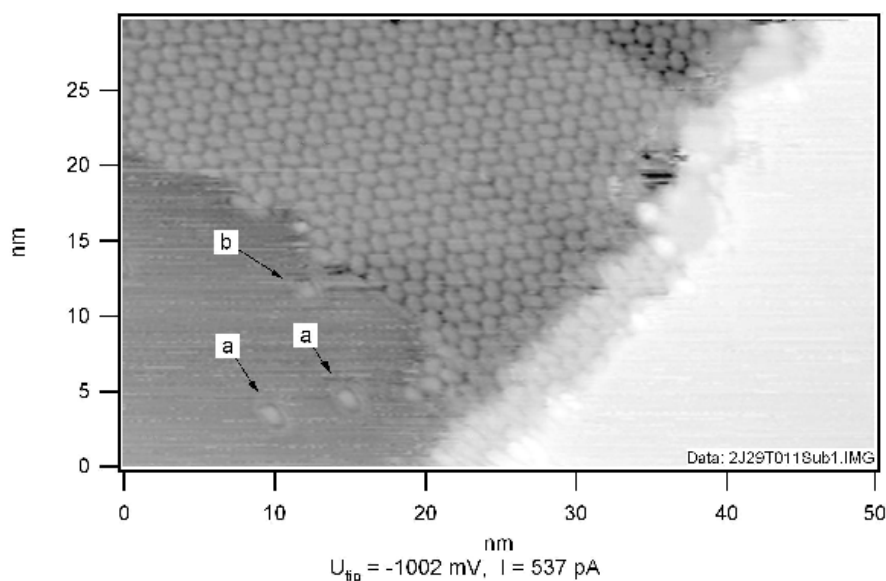


Abbildung 5.4: Einzelne PTCDA-Moleküle auf einer Cu(111)-Terrasse (siehe Text).

von diffundierenden Molekülen auf den frei erscheinenden Kupferterrassen.

Die im Experiment beobachtete Struktur vom PTCDA gleicht in der Tat der Herringbone-Struktur des Festkörpers. Abbildung 5.5 zeigt einen Ausschnitt aus einer PTCDA-Insel mit molekularer Auflösung. Vereinzelt sind kleinere Störungen in der Struktur sichtbar. Bestimmt man aus vielen solcher Bilder eine mittlere Größe der rechteckigen 2D-Einheitszelle, so ergeben sich Werte von $b_1 = (14,0 \pm 0,4) \text{ \AA}$ und $b_2 = (19,5 \pm 0,9) \text{ \AA}$. Während b_2 in guter Übereinstimmung mit dem Festkörperwert ist, besitzt b_1 einen um etwa $1,5 \text{ \AA}$ größeren Wert. Abbildung 5.6 zeigt eine hochauflösende STM-Aufnahme der Herringbone-Struktur mit einer eingezeichneten 2D-Einheitszelle der experimentell bestimmten Größe. Die Orientierung der PTCDA-Einheitszelle relativ zur unterliegenden Cu(111)-Oberfläche konnte wegen fehlender atomarer Auflösung des Substrats nicht bestimmt werden.

Insgesamt zeigen diese Daten eine gute Übereinstimmung mit den bekannten Meßergebnissen von PTCDA auf Cu(111). PTCDA wächst in der ersten Lage bereits bei Raumtemperatur in einer Herringbone-Struktur, wie in [9] berichtet. Die Dimension der 2D-Einheitszelle wurde in dieser Arbeit bestimmt und zeigt einen gegenüber dem Festkörper in b_1 -Richtung vergrößerten Wert.

5.2 Pyridin

Pyridin ist in den 1990-er Jahren hauptsächlich im Hinblick auf seine oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS, von *surface enhanced Raman scattering*) auf Silberoberflächen untersucht worden [3, 24–26]. Mit zunehmendem Interesse für organische Substanzen wurde es neben Benzol zu einem Prototyp für grundlegende Forschungen an aromatischen Molekülen auf Halbleitern [83, 84]

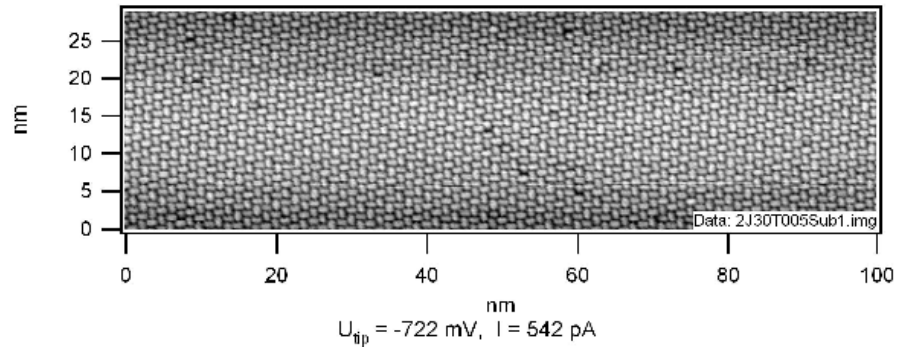


Abbildung 5.5: Die PTCDA-Herringbone-Struktur.

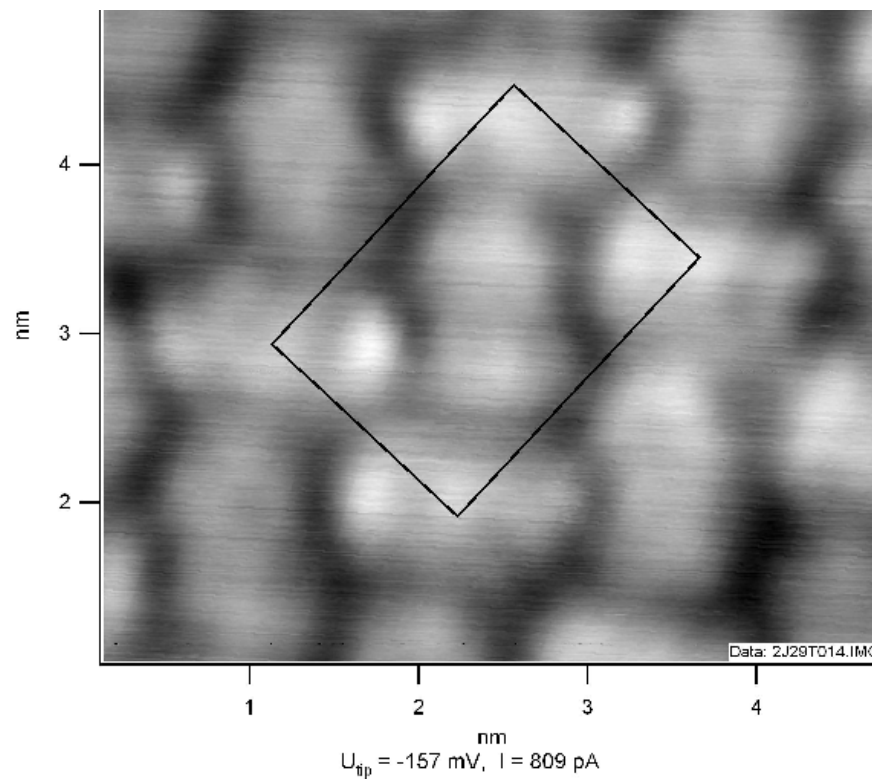


Abbildung 5.6: Hochauflösende STM-Topographie der PTCDA-Herringbone-Struktur auf Cu(111). Eingezeichnet ist die 2D-Einheitszelle mit experimentell ermittelten Dimensionen (siehe Text).

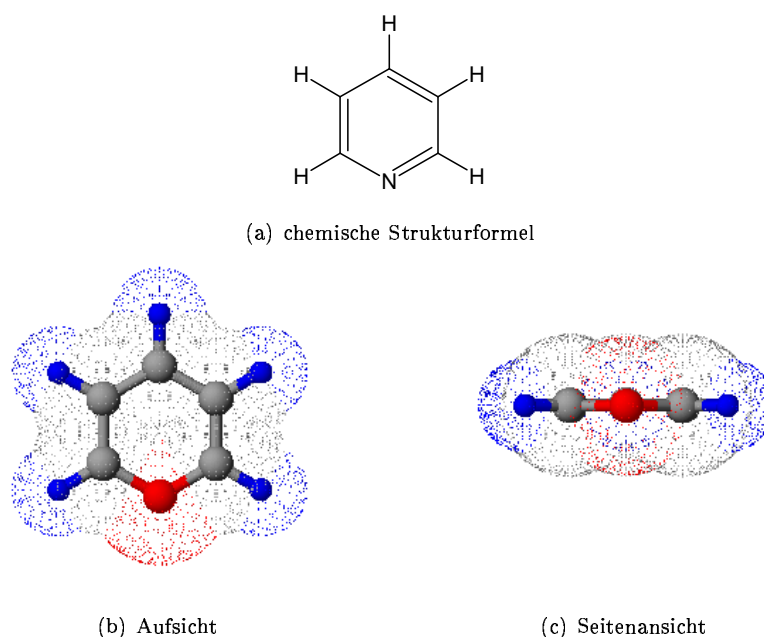


Abbildung 5.7: Pyridin: chemische Strukturformel (a) und räumliche Geometrie: (b) Aufsicht, (c) Seitenansicht.

und Metallen [54, 109, 110, 125]. Zur Messung wurden überwiegend optische und elektronische Streumethoden eingesetzt, so daß nur wenige STM-Messungen von Pyridin existieren. Diese beschränken sich auf Tieftemperaturexperimente von Pyridin auf Si(111) [96, 123] und Cu(100) [69, 70].

Pyridin besteht aus einem Benzolring, bei dem eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt wurde (siehe Abbildung 5.7). Wie Benzol besitzt Pyridin sechs delokalisierte π -Elektronen, die das charakteristische π -Elektronensextett der Benzolderivate bilden. Durch die höhere Elektronegativität des N-Atoms zieht der Stickstoff die π -Elektronen stärker an. Dies führt zu einer Abnahme der Elektronendichte an den C-Atomen im Ring und zu einer Polarisierung des Gesamtmoleküls mit einem resultierenden Dipolmoment von $7,5 \cdot 10^{-30}$ Cm [114].

Das Stickstoff-Atom besitzt neben den drei Atombindungen, die durch Koppelung des Stickstoffs an die Kohlenstoffatome entstanden sind, noch ein einsames, ungebundenes Elektronenpaar. Dieses zeigt die Tendenz in ein bindendes Paar überzugehen, obwohl Stickstoff bereits die Oktett- oder Edelgaskonfiguration aufweist [114]. Für Pyridin bedeutet dies, daß es neben dem π -Elektronensystem auch über das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs Bindungen eingehen kann. Welcher Bindungstyp überwiegt, hängt vom verwendeten Substrat, der Bedeckung und der Temperatur ab [110]. Generell führt eine Dominanz der π -Bindung zu einer flachen Absorptionsgeometrie, bei der die Molekülebene parallel (oder nahezu parallel) zur Oberfläche ausgerichtet ist. Ein Überwiegen der N-Bindung führt zu einer Aufrichtung des Moleküls, so daß die Molekülebene mehr und mehr senkrecht zur Oberfläche zu stehen kommt.

In dieser Arbeit wurden Kupfer und Gold als Substrate benutzt. Von Kupfer-

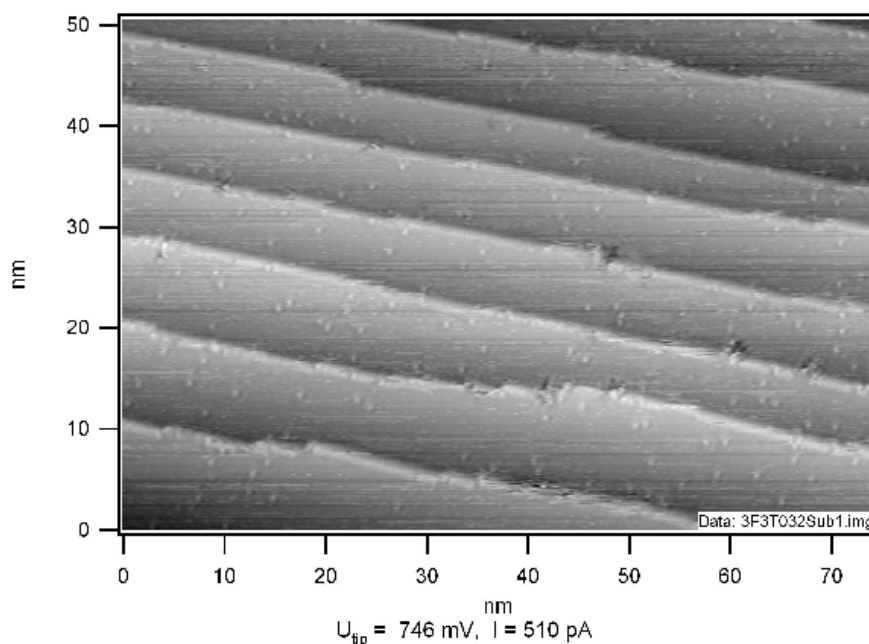


Abbildung 5.8: Pyridin an Stufen des Cu(100)-Kristalls. Pyridin zeigt sich als helle Erhebung und befindet sich überwiegend an den Stufen des Kristalls.

fer ist bekannt, daß Pyridin bereits bei kleinen Bedeckungen die N-Bindung bevorzugt [4, 125]. Über Pyridin auf Gold liegen keine Arbeiten vor.

Die von uns benutzte Au(788)-Oberfläche ist eine stabile Vicinalfläche der Au(111)-Oberfläche. Sie weist in $[\bar{2}11]$ -Richtung der ursprünglichen (111)-Oberfläche regelmäßige monoatomare Stufen mit Terrassenbreiten von 38 Å auf [88]. Solche Vicinalflächen werden gern als natürliche Vorlagen für die Selbstorganisation von Adsorbaten verwendet, da sie regelmäßige Strukturen auf kleinster Längenskala besitzen [89].

5.2.1 Präparation

Die Cu(100)- und Au(788)-Proben wurden durch wiederholtes Bombardement von Argon-Ionen mit Energien bis zu $E \leq 1500$ eV und Ionenströmen bis $I_{ion} = 2,8 \mu\text{A}$ (Cu) bzw. $E \leq 1200$ eV und $I_{ion} = 4,2 \mu\text{A}$ (Au) gereinigt. Zum Ausheilen wurden sie auf Temperaturen von 820 K (Cu) bzw. 720 K (Au) erhitzt. Pyridin liegt bei Raumtemperatur (20°C) als Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von 20 hPa = 20 mbar vor [76]. Es wurde durch wiederholtes Einfrieren mit flüssigem Stickstoff ($T_{LN} = 77$ K), Pumpen und Wiederauftauen gereinigt und zum Begasen der Proben über ein Feindosierventil in die Präparationskammer eingelassen. Die Reinheitskontrolle erfolgte durch die Aufnahme von Massenspektren vor und während der Probenpräparation. Bei den STM-Messungen wurde eine geätzte Wolframspitze verwendet.

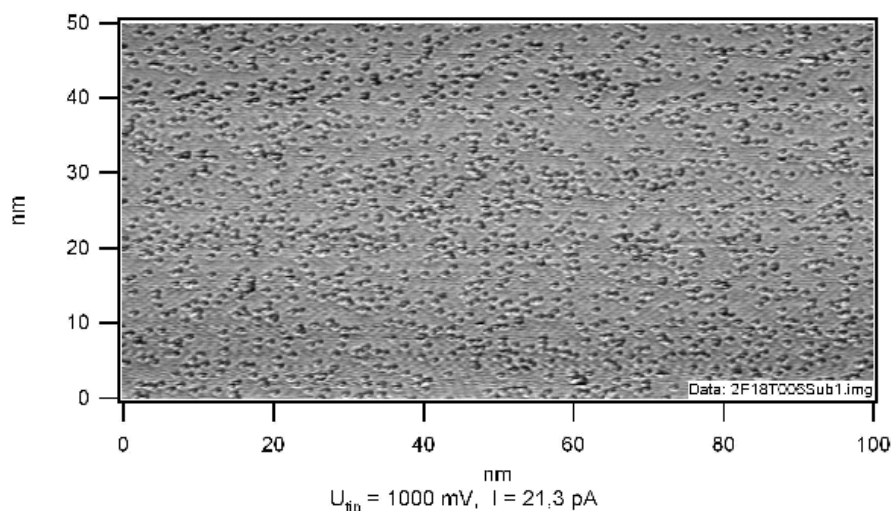


Abbildung 5.9: Pyridin auf Terrassen des Cu(100)-Kristalls. Jede dunkle Vertiefung entspricht einem einzelnen Pyridin-Molekül.

5.2.2 Pyridin auf Cu(100)

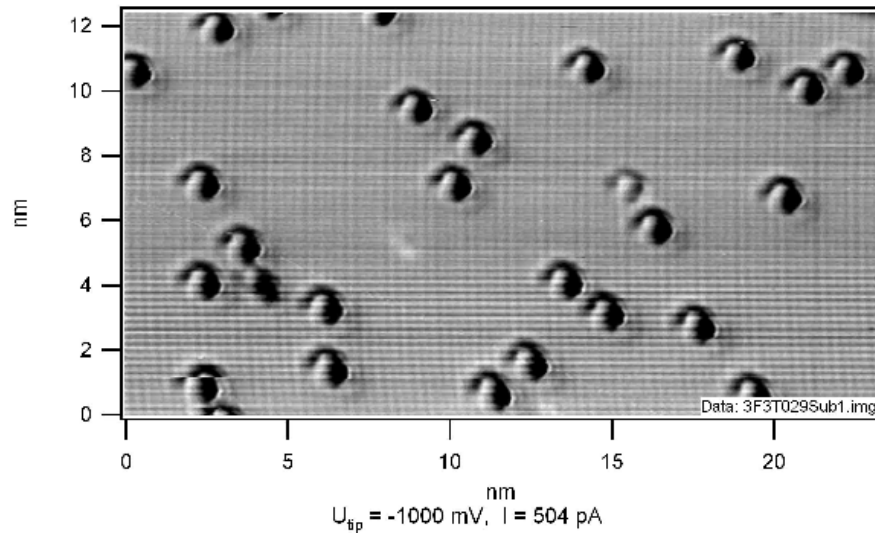
Abbildung 5.8 auf der vorherigen Seite zeigt eine Aufnahme von Pyridin auf Cu(100). Pyridin befindet sich überwiegend an den Stufen der Kupferterrassen. Es gelingt aber auch, einzelne Pyridin-Moleküle auf den Terrassen abzubilden. Durch wiederholtes Abbilden der gleichen Probenregion läßt sich zeigen, daß Pyridin bei Raumtemperatur auf Cu(100) nicht mobil ist².

Pyridin liegt in Form vieler Einzelmoleküle auf den Kupferterrassen vor (siehe Abbildung 5.9). Eine Tendenz zur Cluster- oder Inselbildung ist nicht zu erkennen. Dieses Verhalten deckt sich mit photoemissionsspektroskopischen Messungen von Pyridin auf Cu(111) [125]. Dort wurde zur Erklärung der Daten vorgeschlagen, daß Pyridin-Moleküle bei Bedeckungen bis etwa 0,7 Monolagen einzeln auf der Oberfläche absorbieren müßten. Eine Monolage wurde in diesem Artikel mittels Thermischer-Desorptionsspektroskopie definiert. Beim Erhitzen desorbieren Moleküle je nach Lage bei verschiedenen Temperaturen. Die Sättigung eines charakteristischen Lagen-Signals definiert eine volle Monolage. Zum Vergleich wurde für unser Experiment eine obere Bedeckungsgrenze aus dem Verhältnis der bedeckten Fläche zur Gesamtfläche ermittelt. Dieses Verhältnis liegt bei etwa 30% und damit deutlich unterhalb von 0,7 Monolagen.

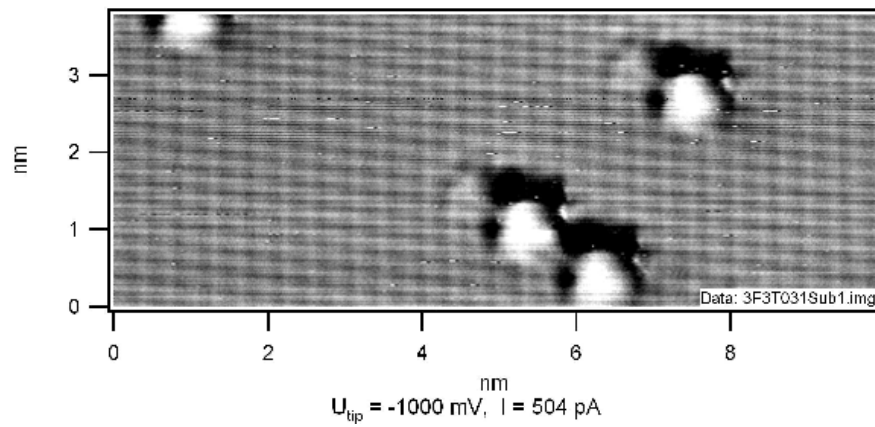
Das Erscheinungsbild im STM von Pyridin auf Cu(100) ist stark spitzenabhängig. Abbildung 5.10 zeigt zwei höher aufgelöste Aufnahmen von Pyridin, bei denen auch das unterliegende Kupfer-Atomgitter sichtbar wird³. Pyridin wird in dieser Abbildung, trotz gleicher Tunnelparameter, anders abgebildet. Innerhalb einer Topographie sieht ein Molekül fast immer gleich aus, insbeson-

²Bei erhöhten Tunnelparametern kommt es jedoch zu einer Verschiebung von Molekülen, die durch das STM induziert ist.

³Alle Bilder zeigen Rohdaten, bei denen lediglich eine Ebene subtrahiert wurde. Mit zunehmender Vergrößerung macht sich daher die thermische Drift bemerkbar und führt zu Verzerrungen im atomaren Gitter.



(a)



(b)

Abbildung 5.10: Einzelne Pyridin-Moleküle auf Cu(100): Trotz gleicher Tunnelparameter wird Pyridin verschieden abgebildet.

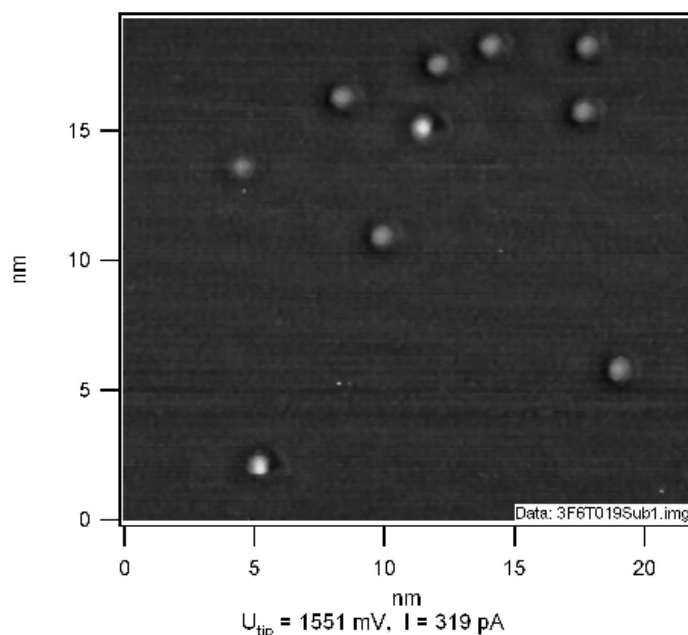


Abbildung 5.11: Abbildung von Pyridin als runde Punkte. Laut Ho ist der Einfluß der Spitzengeometrie hier minimal [70].

dere ist die Orientierung des abgebildeten Musters stets gleich. Daraus muß gefolgert werden, daß hier keine Molekülgeometrie, sondern die für ein Bild immer gleiche Spitzengeometrie abgebildet wird.

Diese starke Dominanz der Spitzengeometrie wurde bereits von Lauhon und Ho in einem Tieftemperatur-Experiment von Pyridin auf Cu(100) bei einer Temperatur von 8 K beobachtet [70]. Sie gehen davon aus, daß die originalgetreueste Darstellung des Pyridin-Moleküls durch eine runde, in lateraler Richtung etwa 10 Å große Erhebung ohne Substruktur gegeben ist (siehe Abbildung 5.11).

Aufgrund der Vielfalt der möglichen Darstellungen ist eine sichere Unterscheidung zwischen einem aufrecht stehenden oder liegenden Molekül nicht möglich.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Pyridin auch bei Raumtemperatur mit dem STM als Einzelmolekül auf Cu(100)-Terrassen abgebildet werden kann. Die Moleküle zeigen keine Cluster- oder Inselbildung. Die explizite Abbildung von Pyridin mit dem STM wird stark von der Spitzengeometrie bestimmt und verhindert eine sichere Unterscheidung der dominierenden Bindung zum Substrat.

5.2.3 Pyridin auf Au(788)

Abbildung 5.12 auf der nächsten Seite zeigt eine typische Aufnahme von Au(788) nach einer Pyridin-Exposition von ungefähr 0,2 Langmuir⁴. Auf den Terrassen lassen sich keine Moleküle nachweisen, statt dessen sammelt sich Pyridin ent-

⁴1 Langmuir = 1 L = 10⁻⁶ torr · s.

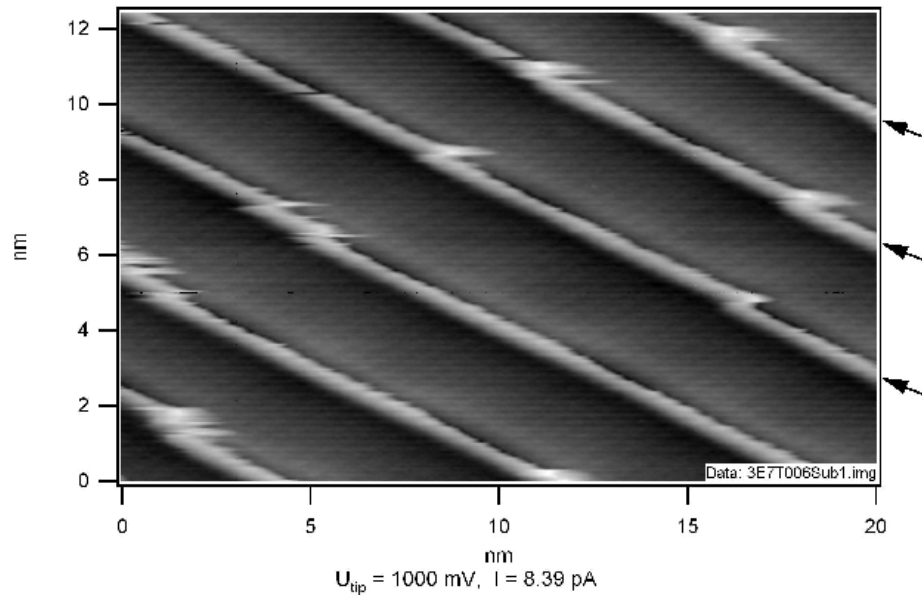


Abbildung 5.12: Pyridin auf Au(788). Die Gold-Terrassen steigen im Bild von links unten nach rechts oben an. Pyridin wird hell abgebildet und lagert sich entlang der Stufen an (siehe Pfeile).

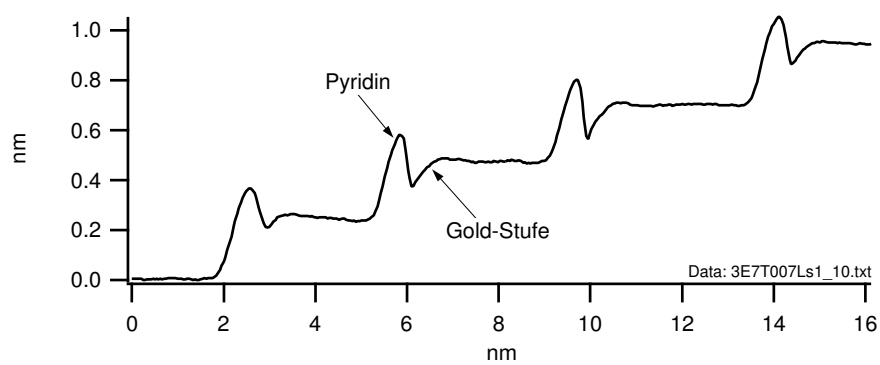


Abbildung 5.13: Höhenprofil der Pyridin-Einzelketten senkrecht zu den Au(788)-Stufenkanten: Die Moleküle befinden sich auf der jeweils tieferen Terrasse der Stufe.

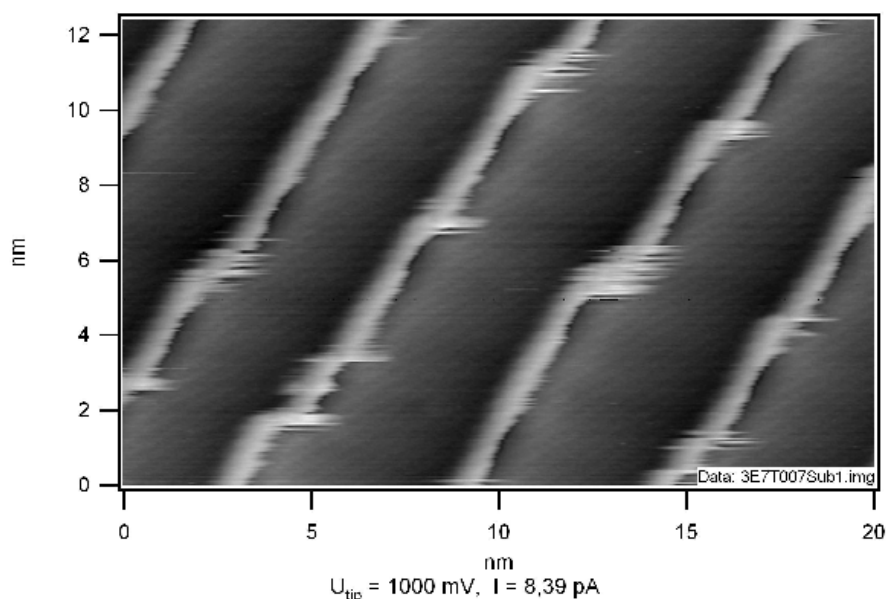


Abbildung 5.14: Pyridin auf Au(788): Die Scanrichtung wurde geändert und läßt die Probe gedreht erscheinen. Die Streifen bleiben parallel zur schnellen Scanrichtung.

lang der Stufen. Die Moleküle bilden Ketten, deren Breite von etwa 10 \AA der Abbildungsgröße eines Moleküls entspricht. Ein Höhenprofil senkrecht zu den Stufen zeigt, daß sich die Pyridin-Moleküle auf der jeweils tieferen Terrasse der Stufen befinden (siehe Abbildung 5.13).

Vereinzelt weisen die Molekülreihen fahnenartige Streifen auf. Diese deuten auf eine spitzeninduzierte Mitbewegung der Pyridin-Moleküle hin⁵. Abbildung 5.14 zeigt einen Ausschnitt, der mit geänderter Scanrichtung aufgenommen wurde und die Probe gedreht erscheinen läßt. Die Streifen verlaufen jedoch wiederum parallel zur schnellen Scanrichtung und belegen somit den Einfluß der Spitze. Da nicht alle Moleküle an den Stufen zur Mitbewegung neigen, sind offenbar nur besondere Bereiche empfindlich für den Spitzeneinfluß.

In Abbildung 5.15 auf Seite 63 wurde zusätzlich zur Topographie ein Bild beim Scannen in Rückrichtung aufgenommen. Diese Topographien werden im Folgenden kurz als Hin- und Rückscan bezeichnet.

Im Rückscan 5.15(b) fällt ein Kontrastunterschied der Pyridinreihen und eine reduzierte Streifenbildung auf. Beide Effekte sind durch die endliche Antwortzeit der Regelschleife zu erklären, die die Spitze ihrer idealen Trajektorie stets hinterherlaufen läßt. In Richtung auf eine höhere Terrasse (Hinscan) kommt die Spitze dem Molekül somit näher als beim Scannen in Richtung auf tiefere Terrassen (Rückscan). Der geringere Abstand im Hinscan führt zu einer verstärkten Wechselwirkung mit den Molekülen und zu einer erhöhten Korrektur

⁵Die Bildaufnahme erfolgt zeilenweise von unten nach oben. Die schnelle Scanrichtung entlang einer Zeile ist stets parallel zum unteren Rand einer Topographie. Die Aufnahme der Bildpunkte in einer Zeile erfolgt standardmäßig beim Scannen von links nach rechts.

der Regelschleife, woraus ein verstärkter Kontrast in dieser Richtung resultiert.

Im streifenärmeren Rückscan lassen sich nun die Bereiche identifizieren, die zur Mitbewegung von Molekülen neigen. Streifen, und damit Instabilitäten in den Pyridin-Reihen, treten stets an den Stellen auf, wo ein Versatz in der Stufenkante zu sehen ist.

Um dies zu verstehen, sollen noch einmal die Bindungsmöglichkeiten von Pyridin betrachtet werden. Das Molekül kann über das Stickstoffatom eine N-Bindung und über den aromatischen Ring eine π -Bindung mit dem Substrat eingehen. Neben diesen Möglichkeiten existieren noch attraktive intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen. Obwohl diese van-der-Waals-Kräfte im Vergleich zu der stärkeren kovalenten Wechselwirkung eine eher untergeordnete Rolle spielen, gewann ihre stabilisierende Wirkung in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung bei der Erklärung von Selbstorganisation oder komplexen Strukturen wie der Doppelhelix der DNA [19,43]. Bei der Anordnung der aromatischen Ringe kann prinzipiell zwischen einer Stapelanordnung mit parallelen Ringen (*face-to-face*) und einer sogenannten *point-to-face*- oder T-Konfiguration unterschieden werden (siehe Abbildung 5.16 auf Seite 64) [55,102]. Der Abstand zwischen den parallelen Molekülebenen der Stapelanordnung beträgt typisch 3,3 – 3,8 Å. Die Ringe müssen nicht perfekt übereinander liegen, sondern können auch einen parallelen Versatz aufweisen. Diese beiden Konfigurationen werden üblicherweise mit der π - π -Wechselwirkung in Verbindung gebracht und demzufolge als π -Stapelung oder π -*Stacking* bezeichnet. Die *point-to-face*-Konfiguration kommt durch die Wechselwirkung einer CH-Gruppe mit einem π -Orbital zustande und wird im folgenden als T-Konfiguration bezeichnet⁶.

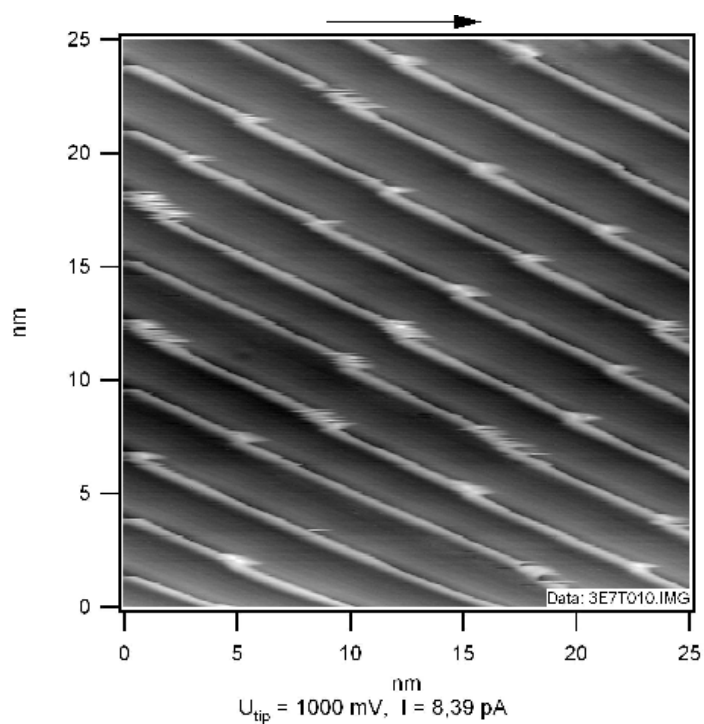
Um eine Reihe entlang der atomaren Goldstufen zu bilden, haben die Pyridin-Moleküle verschiedene Möglichkeiten. Zunächst werden nur die Anordnungen betrachtet, bei denen aufgrund der Molekülorientierung keine aromatisch-aromatische-Wechselwirkung zu erwarten ist⁷. In Abbildung 5.17(a) auf Seite 65 stehen die Moleküle an der Stufe. Das Molekül bindet bestenfalls mit einer N-Bindung an das Substrat und mit einer aufgrund der Größenverhältnisse unvollständigen π -Bindung an die Stufenkante. Eine vergleichbar starke Bindung sollte auch bei einem verkippten Molekül auf einer Terrasse möglich sein. Dies wurde experimentell jedoch nicht beobachtet. Daher kann man annehmen, daß diese Bindung allein zu schwach für eine stabile Reihenbildung ist. Die Bindung wird außerdem durch einen Stufenversatz nicht beeinträchtigt, so daß diese Konfiguration keine Erklärung für Instabilitäten an den Kanten der Stufen gibt. Sie scheidet daher als Möglichkeit aus.

Ebenso verhält es sich mit der in Abbildung 5.17(b) gezeigten Konfiguration. Hier könnte ein liegendes Molekül zwar mittels N-Bindung zur Stufe und π -Bindung zur unteren Terrasse eine stabile Lage erreichen, jedoch werden beide Bindungen durch einen Stufenversatz nicht beeinträchtigt. Diese Anordnung kann somit keine Erklärung für die im Experiment beobachteten Instabilitäten geben.

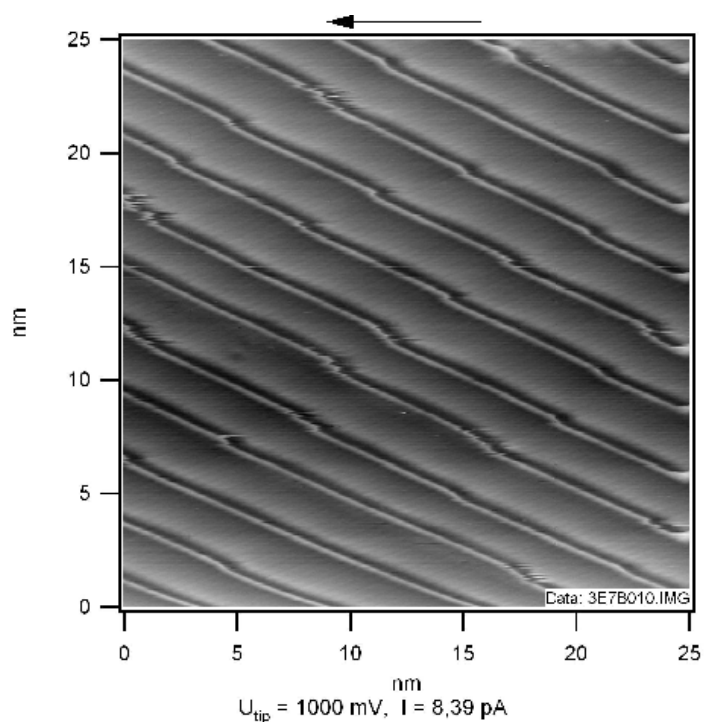
Offenbar läßt sich die Streifenbildung nur mit einer zusätzlichen intermo-

⁶Eine verkippte Form der T-Konfiguration, eine weitere sogenannte Herringbone-Struktur, ist in manchen Publikationen als eigene, vierte Orientierung zu finden. Sie beruht jedoch auch auf einer *point-to-face*-Orientierung und wird hier nicht einzeln behandelt.

⁷Alle hier diskutierten Konfigurationen sind als idealisierte Grenzfälle zu verstehen. Insbesondere kann über die genaue Position des Stickstoff-Atoms nur spekuliert werden.



(a) Die Bildpunkte einer Zeile wurden beim Scannen von links nach rechts aufgenommen.



(b) Die Bildpunkte einer Zeile wurden beim Scannen von rechts nach links aufgenommen.

Abbildung 5.15: Vor- und Rückscan: Pyridin auf Au(788).

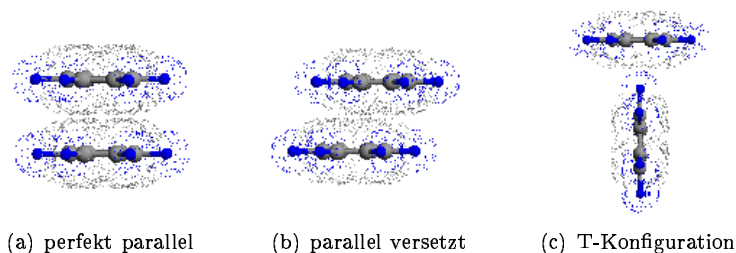


Abbildung 5.16: Konfigurationen der aromatisch-aromatischen-Wechselwirkung: (a) π -Stacking, perfekt parallel ausgerichtet, (b) π -Stacking, parallel versetzt, (c) T- oder *point-to-face*-Konfiguration.

lekularen Wechselwirkung erklären, deren stabilisierende Wirkung an den Stufenversätzen reduziert wird. Daher werden im Folgenden die Konfigurationen betrachtet, bei denen eine attraktive Wechselwirkung der aromatischen Ringe zu erwarten ist.

Abbildung 5.18 auf Seite 66 zeigt die drei wesentlichen Möglichkeiten. Allen ist gemeinsam, daß ihre aromatisch-aromatische Wechselwirkung entlang der Molekülkette an einer Stufenkante gestört wird. Dies verringert die Stabilität der Kette und macht sie dort anfällig für eine spitzeninduzierte Mitbewegung von Molekülen.

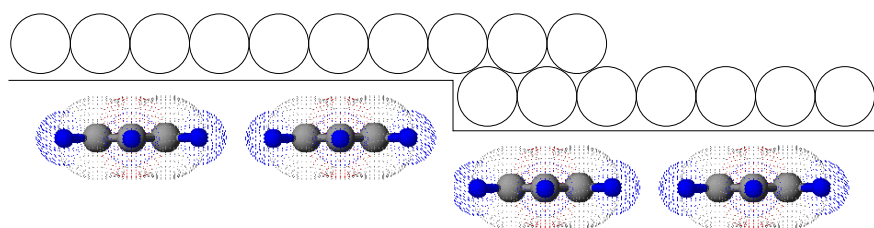
Die beiden möglichen T-Konfigurationen sollten aufgrund ihrer alternierenden Molekülorientierung eine gewisse Korrugation entlang der Reihen zeigen. Dies wurde im Experiment jedoch nicht beobachtet. Ferner erwartet man von Pyridin aufgrund des elektronenarmen Rings eine höhere Tendenz zum π -Stacking als zur Bildung einer T-Konfiguration [55].

Zur Erklärung der experimentellen Beobachtungen wird daher eine π -Stacking Konfiguration zur Stabilisierung der Reihen, ähnlich der in Abbildung 5.18(c), vorgeschlagen.

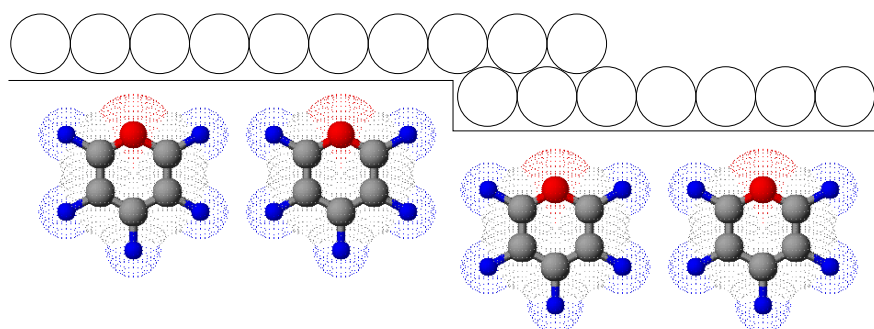
Wiederholt man das Experiment mit einer größeren Pyridin-Exposition von etwa 0,5 L, so bilden sich Molekül-Doppelreihen entlang der Stufen aus (siehe Abbildung 5.19 auf Seite 67). Wie bei den Einzelketten, kommt es an Stufenversätzen zur Streifenbildung durch das Mitbewegen von Molekülen durch die Spitze. Die zweite Pyridin-Reihe hat demnach keine stabilisierende Wirkung an den Stufenversätzen.

Abbildung 5.20(b) auf Seite 68 zeigt zwei Höhenprofile Ls1 und Ls2, die senkrecht zu einer Stufe aufgenommen wurden. Ls2 liegt innerhalb eines Kettendefekts und läßt damit die Lagebestimmung der Goldstufe zu. Man erkennt, daß es sich wirklich um Pyridin-Doppelreihen handelt, von denen sich die eine auf der unteren Terrasse, die andere auf der oberen Terrasse befindet.

Entlang der Doppelreihen können diesmal Einzelmoleküle aufgelöst werden. Die molekulare Höhen-Korrugation beträgt etwa 0,07 Å, der Abstand der Moleküle etwa 4 Å (siehe auch Abbildung 5.20(c)). Ferner erkennt man in den Topographien, daß die Moleküle nicht exakt senkrecht zu den Stufen ausgerichtet sind (siehe Abbildung 5.21 auf Seite 69). Überwiegend werden Winkel von 60 – 75° mit der Stufe gebildet. Berücksichtigt man diese Verkipfung, so ergeben sich Molekülabstände zwischen 3,5 – 3,9 Å und ein paralleler Versatz zwischen den Moleküle von 1 – 2 Å. Diese Abstände stimmen sehr gut mit den

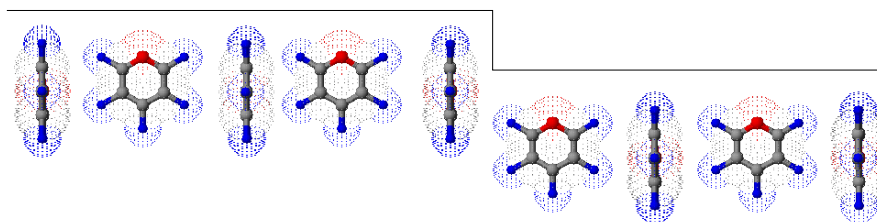


(a) Stehende Konfiguration.

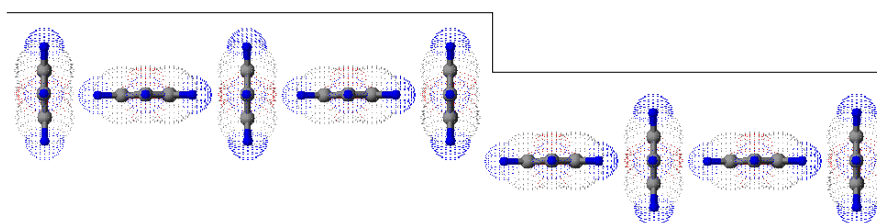


(b) Liegende Konfiguration.

Abbildung 5.17: Mögliche Reihen-Konfigurationen ohne aromatisch-aromatische Wechselwirkung: Gezeigt ist eine Aufsicht auf eine Pyridinreihe. Die Linie stellt eine atomare Stufe mit Versatz dar. Die Kreise entsprechen den Positionen von Gold-Atomen.



(a) T-Konfiguration mit liegenden und stehenden Molekülen.



(b) T-Konfiguration mit stehenden Molekülen.

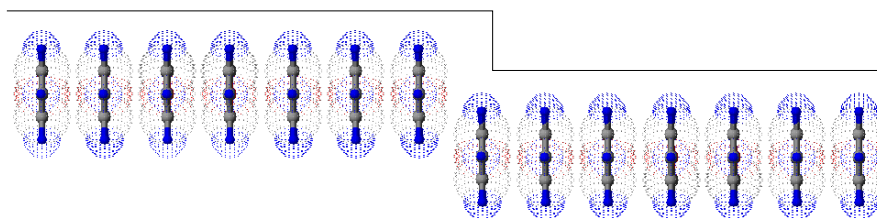
(c) π -Stacking-Konfiguration.

Abbildung 5.18: Mögliche Reihen-Konfigurationen mit stabilisierenden Beiträgen aus aromatisch-aromatischer Wechselwirkung; Gezeigt ist eine Aufsicht auf eine Pyridinreihe. Die Linie stellt eine atomare Stufe mit Versatz dar. Die T-Konfiguration kann durch zwei mögliche Orientierungen erreicht werden (a), (b), die π -Stacking-Konfiguration ist hier ohne Beschränkung der Allgemeinheit nur für die exakt parallele Konfiguration gezeigt (c).

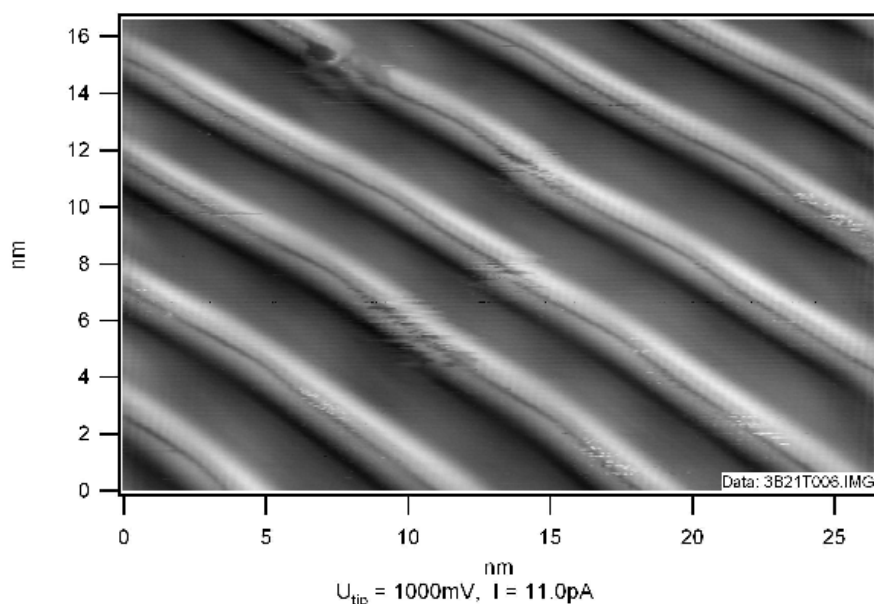


Abbildung 5.19: Doppelreihen von Pyridin auf Au(788).

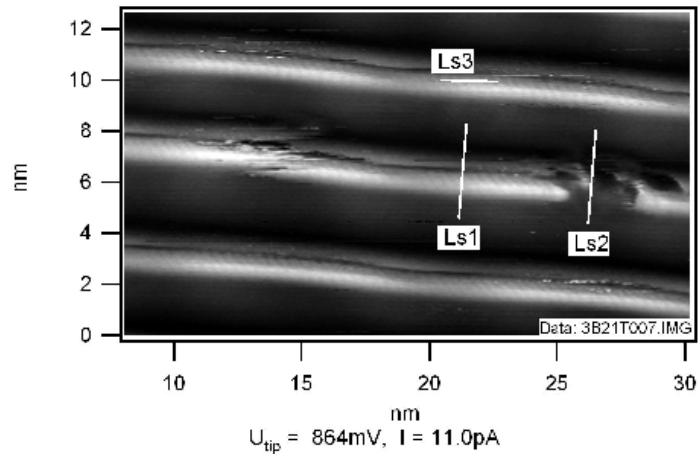
Molekülabständen des π -Stackings überein. Der beobachtete Versatz zwischen den Molekülen liegt in der Größenordnung der C-H-Bindung⁸ und führt dazu, daß Kohlenstoff-Atome aus dem Ring eines Moleküls über Wasserstoff-Atome des benachbarten Moleküls zu liegen kommen (siehe Abbildung 5.16(b) auf Seite 64). Dieses Verhalten führt zu einer Energieminimierung und wurde bereits in vielen aromatischen Systemen beobachtet [55].

Doch warum bildet sich die zweite Pyridin-Reihe gerade auf der oberen Terrasse? Beim Aufbringen von Pyridin auf die Probe wird sich zunächst die erste untere Molekül-Reihe an den Stufen bilden. Weitere Moleküle auf einer Terrasse haben prinzipiell die Möglichkeit eine zweite Reihe direkt neben der bestehenden ersten zu bilden, oder in Richtung auf die tiefer liegende Terrasse zu diffundieren und dort die zweite Kette zu bilden. Nur der zweite Fall wird experimentell beobachtet.

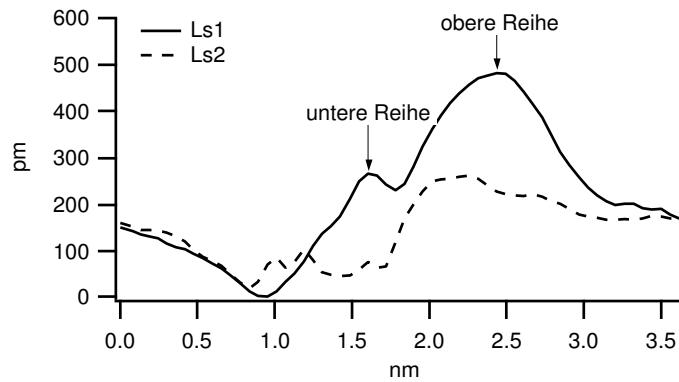
Demnach scheint die direkte Nachbarschaft zweier Ketten auf der gleichen Terrasse energetisch ungünstiger zu sein, als die Nachbarschaft zweier Ketten auf verschiedenen Terrassen. Ursache hierfür kann die positive Partiaalladung der Wasserstoff-Atome sein, die zu einer Abstoßung der benachbarten Reihen führen könnte. Befinden sich die Reihen auf verschiedenen Terrassen wird der Überlapp reduziert und führt zu einer energetisch günstigeren Konfiguration.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die Pyridin-Doppelketten über eine parallel versetzte π -Stacking-Konfiguration stabilisiert werden. Versätze in Stufen führten wie bei den Einfachreihen zu einer Instabilisierung der Ketten. Diese läßt sich experimentell durch die lokal erhöhte Streifenbildung aufgrund spitzeninduzierter Mitbewegung von Molekülen nachweisen. Die Bildung einer zweiten Reihe auf der höheren Terrasse scheint energetisch günstiger zu sein, als eine

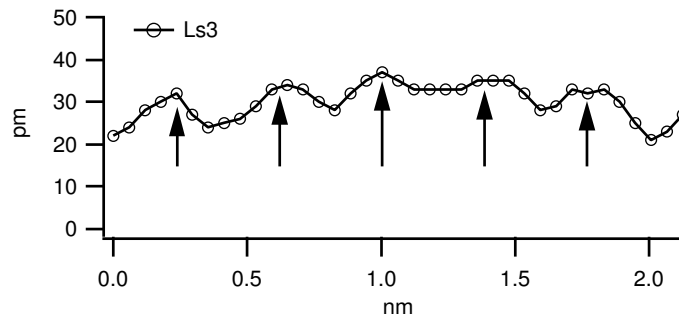
⁸Diese Bindungslänge wird für Benzol in der Literatur mit 1,08 Å angegeben [79].



(a) Topographie mit den Positionen der Höhenprofile.



(b) Höhenprofile senkrecht zu einer Stufe.



(c) Höhenprofil entlang einer Kette.

Abbildung 5.20: Doppelketten von Pyridin auf Au(788): (a) Topographie mit den Positionen der Höhenprofile. (b) Höhenprofile senkrecht zu einer Stufe. Die Lage der Stufe zeigt, daß es sich um Pyridin-Doppelketten handelt, von denen sich die eine Kette auf der unteren, die andere auf der oberen Terrasse befindet. (c) Das Höhenprofil entlang einer Kette gibt die Positionen einzelner Moleküle (Pfeile) in der Kette wieder.

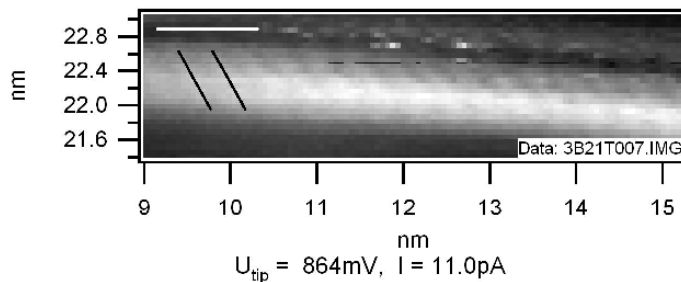


Abbildung 5.21: Moleküle in einer Pyridin-Doppelkette auf Au(788): die weiße Linie kennzeichnet den Verlauf der Kette, die schwarzen Linien geben die Orientierung der aufrecht stehenden Pyridin-Moleküle wieder.

direkte Nachbarschaft der Reihen auf der gleichen Terrasse.

5.3 Zusammenfassung

Mit PTCDA wurde erstmals die neue Probenpräparation erfolgreich in Betrieb genommen. PTCDA bildet, wie in [9] berichtet, in der ersten Monolage auf Cu(111) große Inseln, die ohne ein nachträgliches Erhitzen eine gleichmäßige Struktur besitzen, die der Herringbone-Anordnung des Festkörpers entspricht. Die bestimmte 2D-Einheitszelle weist in einer Richtung einen leicht vergrößerten Wert gegenüber dem PTCDA-Festkörper auf.

Als zweites Molekül wurde Pyridin auf Cu(100) und Au(788) untersucht. Für beide System sind dies die ersten bekannten RT-STM Daten. Pyridin ist bei Raumtemperatur auf Cu(100) immobil und lässt sich mit dem STM auch auf Terrassen abbilden. Es zeigt keine Tendenz zur Cluster- oder Inselbildung und befindet sich fast ausschließlich als Einzelmolekül auf der glatten Oberfläche. Die explizite Darstellung von Pyridin auf Cu(100) in den Topographien wird stark von der Spitzegeometrie mitbestimmt. Dieser Effekt wurde bereits bei tiefen Temperaturen beobachtet [70].

Auf Au(788) findet man Pyridin nur an Stufenkanten, wo es je nach Bedeckung Einzel- oder Doppelketten bildet. Einzelketten befinden sich stets auf der unteren Terrasse einer Stufe, Doppelketten werden durch eine zusätzliche Kette auf der oberen Terrasse gebildet. Beide Kettentypen werden durch eine intermolekulare Wechselwirkung stabilisiert, die über die aromatischen Ringe der Moleküle vermittelt wird. Von den möglichen Konfigurationen beschreibt die π -Stacking-Konfiguration die experimentellen Beobachtungen am besten. Hierbei richten die aufrecht stehenden Moleküle ihre aromatischen Ringe parallel zueinander aus. Bei den Doppelreihen kann auf eine parallel versetzte π -Stacking-Konfiguration geschlossen werden.

Kapitel 6

Schichtkristalle

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichtkristalle gehören zur Gruppe der Übergangsmetalldichalkogenide (TMDCs, von *transition metal dichalcogenide*). TMDCs bestehen aus einem Übergangsmetall T der Gruppe *IVb* bis *VIIIb* im Periodensystem und einem Chalkogenpartner X der Gruppe *VIa*. Von den ca. 60 bekannten Verbindungen bilden etwa zwei Drittel Schichtstrukturen aus [116].

Schichtkristalle des Typs TX_2 besitzen strukturell und chemisch große Ähnlichkeit. Ihre elektronischen Eigenschaften zeigen hingegen ein weites Spektrum von Isolatoren, wie HfS_2 , über Halbleiter, wie WSe_2 , Semimetalle, wie WTe_2 , bis hin zu echten Metallen, wie NbS_2 oder VSe_2 .

Eine Schicht besteht aus jeweils drei atomaren Lagen in der Reihenfolge Chalkogen-Metall-Chalkogen. Innerhalb dieser Schicht überwiegen starke kovalente und ionische Bindungen, wohingegen zwischen den Schichten nur schwache van-der-Waals-Kräfte wirken. Dies führt zu einem quasi zweidimensionalen Charakter und zu starken Anisotropien in den mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Materialien.

Bei niedrig-dimensionalen Metallen, wie es metallische Schichtkristalle sind, lassen sich bei niedrigen Temperaturen oft Phasenübergänge in einen sogenannten Ladungsdichtewellen-Zustand beobachten [22, 120–122]. Hierbei kann der Kristall durch eine periodische Gitterverzerrung, die zum Öffnen eines verbotenen Energiebereichs an der Fermienergie führt, seine Gesamtenergie minimieren [49].

Die Schichtstruktur ermöglicht auch ein leichtes Eindringen von Fremdatomen oder Molekülen zwischen die Schichten (Interkalation) und erlaubt so Modifikationen in der elektrischen Struktur. Dies findet zum Beispiel Anwendung beim Bau von Batterien [28]. Technische Relevanz besitzen Schichtkristalle auch als Feststoff-Schmiermittel [37], für die heterogene Katalyse [23], in der Photoelektrochemie [13, 14] und in der Photovoltaik [60, 61, 72].

Ziele unserer Arbeit in der Forschergruppe sind Untersuchungen von organischen Molekülen auf Schichtkristallen sowie die Verwendung von TMDCs als Substrat für neue Strukturen. In diesem Kapitel werden erste Vorarbeiten und Ergebnisse vorgestellt.

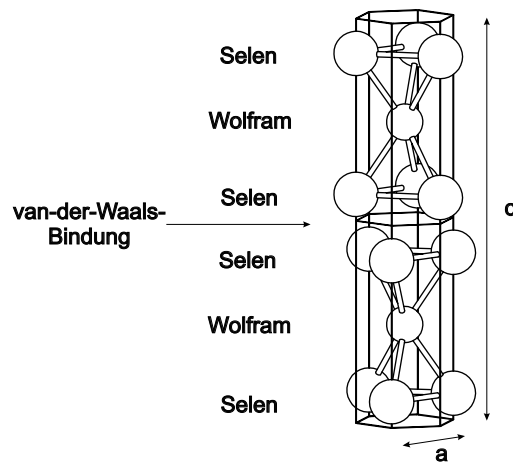


Abbildung 6.1: Einheitszelle von WSe_2 : $a = 3,286 \text{ \AA}$, $c = 2 \times 6,488 \text{ \AA}$ [107]. Zwischen den Schichten wirken nur schwache van-der-Waals-Kräfte.

6.1 Der Schichtkristall WSe_2

WSe_2 bildet wie viele weitere TMDCs eine Schichtstruktur aus. Jede dieser Schichten besteht aus einer hexagonalen Lage von Wolfram-Atomen, die sich zwischen einer oberen und unteren hexagonalen Selen-Atomlage befindet. Abbildung 6.1 zeigt die Einheitszelle von WSe_2 . Jedes Wolfram-Atom ist trigonal prismatisch von sechs Selen-Atomen umgeben. Aufgrund der hexagonalen Kristallsymmetrie spricht man vom sogenannten H-Typ. Durch verschiedene Stapelfolgen können unterschiedliche polymorphe Typen gebildet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten WSe_2 -Proben sind vom 2H_a -Typ. Die Zahl 2 spiegelt die benötigte Anzahl von Schichten zur Definition des Gittervektors c , senkrecht zu den Schichten, wieder. Der Index a spezifiziert die Struktur der Einheitszelle. Im Fall des Polytypen 2H_a sind zwei Metall-Atome aus verschiedenen Schichten übereinander angeordnet. Bei einem Polytyp 2H_b befänden sich die Metall-Atome einer Schicht über den Chalkogen-Atomen aus der darunterliegenden Schicht.

Elektrisch gehört WSe_2 zu den Halbleitern. Die fundamentale indirekte Bandlücke beträgt $1,2 \text{ eV}$, am Γ -Punkt beträgt der entsprechende Bandabstand $2,3 \text{ eV}$ [107]. Aufgrund der Schichtstruktur ist die elektrische Leitfähigkeit stark anisotrop. Sie kann in Schichtrichtung um viele Größenordnungen höher sein, als senkrecht zu den Schichten [107].

Bereits 1988 wurden erste STM-Aufnahmen und spektroskopische Messungen von WSe_2 an Luft veröffentlicht [1, 50]. Zahlreiche Untersuchungen mit Photostreumethoden lieferten ein Bild der elektronischen Bandstruktur [20, 21, 36, 101, 107]. Die weiteren STM-Experimente mit WSe_2 orientierten sich an den speziellen Materialeigenschaften für die Elektrochemie [51] und die Photovoltaik [31] oder dienten der Untersuchung von Metall-Halbleiter-Grenzschichten [92] und Halbleiter-Heterostrukturen [66]. Auch Filme organischer Moleküle auf WSe_2 wurden bereits mit dem STM untersucht [40, 52, 119]. Die Abbildung von Submonolagen-Bedeckungen gelang jedoch nur bei metallisch-organischen Clustern [39]. Tieftemperatur-STM-Daten von WSe_2 sind nicht vorhanden.

6.2 Messungen bei Raumtemperatur

Viele physikalische Eigenschaften von WSe_2 hängen empfindlich von der Dotierung und damit vom Herstellungsprozeß ab [60]. Zur Charakterisierung der Proben wurden daher zunächst Messungen am reinen WSe_2 -Kristall durchgeführt.

6.2.1 Präparation

Die Kristalle wurden uns von der Arbeitsgruppe von Prof. Skibowski und Prof. Kipp (Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) zur Verfügung gestellt. Sie wurden mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD, von *chemical vapor deposition*) aus den stöchiometrisch abgewogenen Elementen hergestellt. Aufgrund des benutzten Transportgases (Jod) sind die Proben p-dotiert.

Die Kristalle wurden mit leitfähigem Silbepoxidkleber ‚Epo-Tek E4110‘ der Firma *Polytec*, Waldbronn, auf einen Kupfer-Probenträger geklebt. Dieser Kontakt wurde mittels Strom-Spannungs-Kennlinien *ex situ* charakterisiert um sicher zu stellen, daß die vorgestellten Probenspektren nicht durch Kontakteigenschaften hervorgerufen werden.

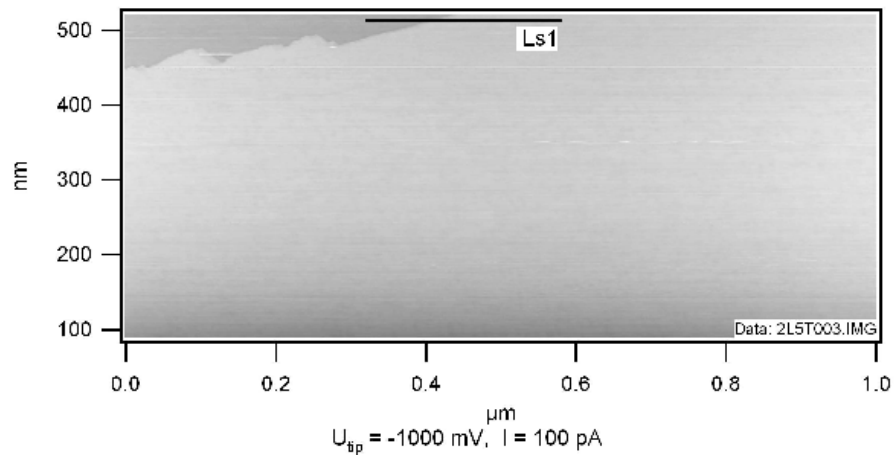
Um saubere Oberflächen zu erhalten, wurden die Proben erst im Ultrahochvakuum gespalten.

6.2.2 Topographische Messungen

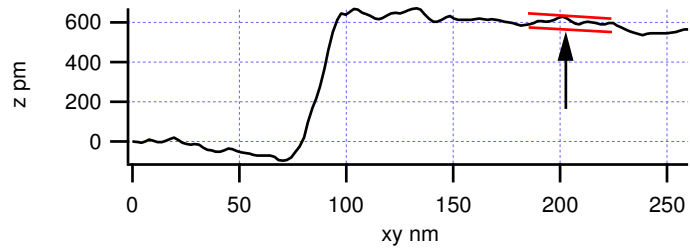
WSe_2 spaltet entlang der schwachen van-der-Waals-Bindung zwischen verschiedenen Selen-Wolfram-Selen-Schichten und bildet überwiegend große, atomar glatte Terrassen (siehe Abbildung 6.2 auf der nächsten Seite). Stufen weisen eine Höhe von etwa $6,5 \text{ \AA}$ auf und entsprechen dem Abstand zweier Selen-Wolfram-Selen-Schichten.

Bei stärkerer Vergrößerung erkennt man dunkle Punkte auf der Oberfläche, die man ionisierten Akzeptorstellen zuordnen kann (Abbildung 6.3 auf Seite 75). Bei negativer Spitzenspannung tunneln Elektronen von der Spitze in die Probe und benötigen dort freie Zustände. Die negativ geladenen Akzeptorstellen können kein weiteres Elektron aufnehmen und stoßen zudem benachbarte Elektronen ab. Dies führt zu einer Verringerung in der lokalen Zustandsdichte und äußert sich als dunkle Vertiefung in der Topographie. Dieser Effekt wurde auch bei anderen Halbleitern beobachtet [124]. Der Durchmesser dieser Vertiefungen ist ein Maß für die elektrostatische Abschirmlänge des Akzeptors. Eine Bestimmung liefert Werte zwischen 3,5 und 8 nm. Diese recht große Streuung läßt vermuten, daß man Akzeptoren aus verschiedenen Probentiefen wahrnimmt. Eine histographische Auswertung der beobachteten Abschirmlängen lieferte jedoch keine signifikanten Häufungspunkte, von denen auf die Anzahl sichtbarer Lagen geschlossen werden könnte. Diese Unsicherheit erschwert auch die Bestimmung der Akzeptorkonzentration. Nimmt man an, daß alle sichtbaren Akzeptoren aus der obersten Schicht stammen, so ergibt sich eine Akzeptorkonzentration von 10^{18} cm^{-3} . Hall-Messungen an Kristallen aus der gleichen Zucht liefern eine Löcherkonzentration von 10^{17} cm^{-3} [107]¹. Dies deutet ebenfalls darauf hin, daß

¹Intrinsische Ladungsträgerdichten bei Raumtemperatur liegen je nach Material zwischen 10^7 bis 10^{14} cm^{-3} [103].



(a) Topographie



(b) Höhenprofil

Abbildung 6.2: WSe_2 bei Raumtemperatur: (a) Die Topographie zeigt große, atomar glatte Terrassen. (b) Höhenprofil entlang einer Stufe: Der Abstand von etwa $6,5 \text{ \AA}$ entspricht dem Abstand zwischen den Selen-Wolfram-Selen-Schichten. Auf den Terrassen ist ein verstärktes Rauschen von bis zu 1 \AA Amplitude zu beobachten (siehe Pfeil).

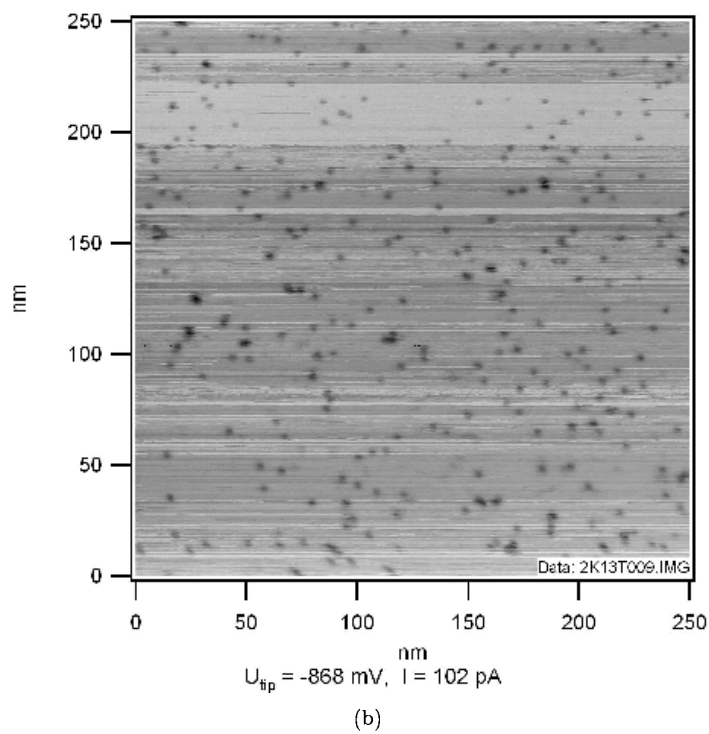
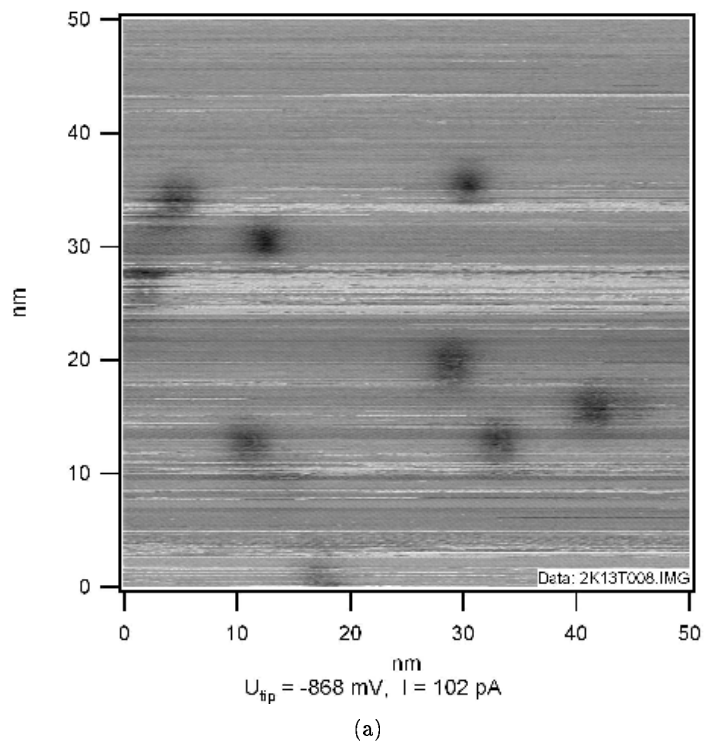
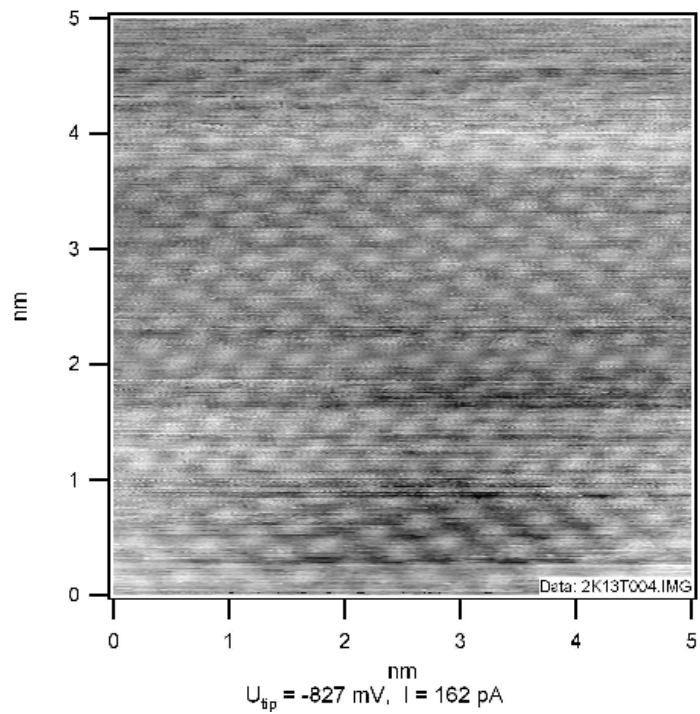
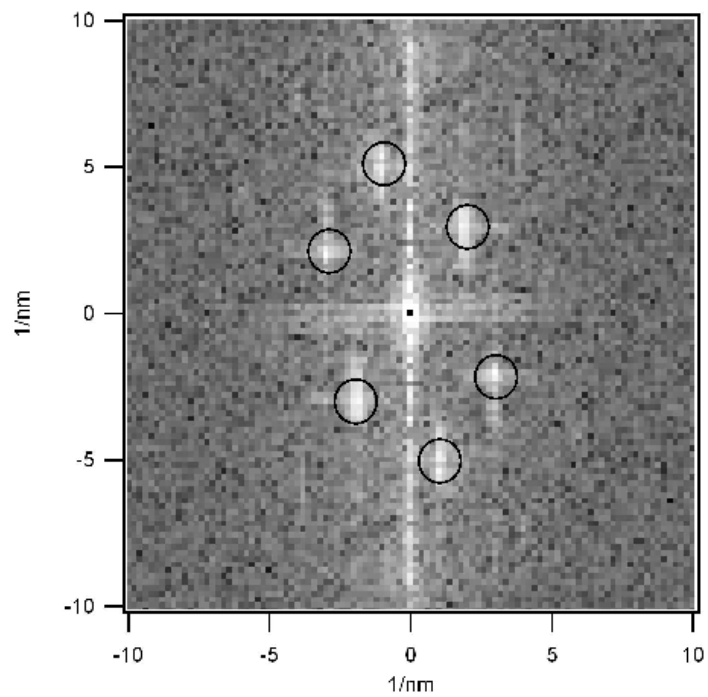


Abbildung 6.3: WSe₂ bei Raumtemperatur: Die dunklen Vertiefungen in den Topographien stammen von Akzeptoratomen.

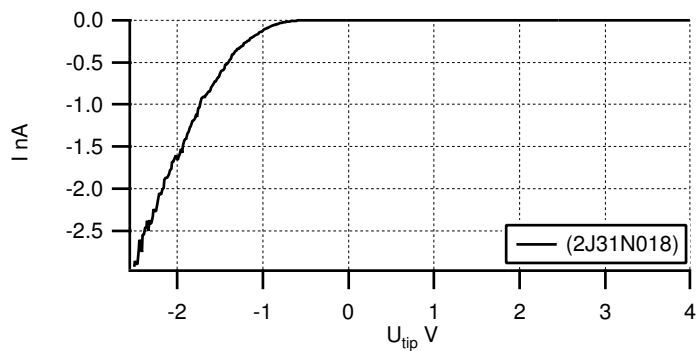


(a) Topographie

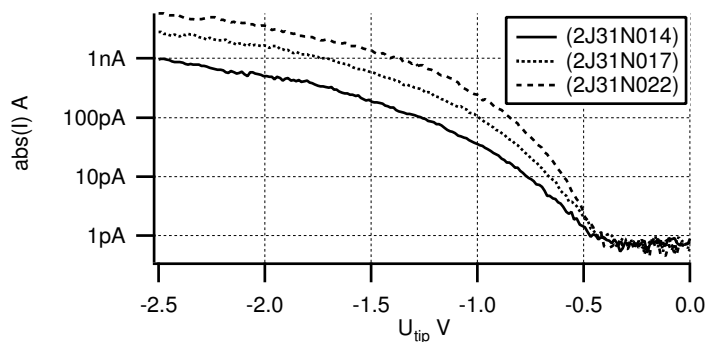


(b) FFT

Abbildung 6.4: Atomare Auflösung auf WSe₂ bei Raumtemperatur: (a) Topographie und (b) Ergebnis einer Fourier-Transformation der Topographie. Man erkennt die drift-verzernte hexagonale Symmetrie der Schicht.



(a) Strom-Spannungs-Kurve



(b) Strom-Spannungs-Kurven: Der Spitze-Probe-Abstand nimmt mit zunehmender Datennummerung ab.

Abbildung 6.5: Raumtemperatur-Spektren von WSe_2 : (a) Strom-Spannungs-Kennlinie über den gesamten Spannungsbereich. (b) Strom-Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Spitze-Probe-Abständen. Um eine logarithmische Darstellung der Strom-Achse zu ermöglichen, ist der Betrag des Stroms aufgetragen.

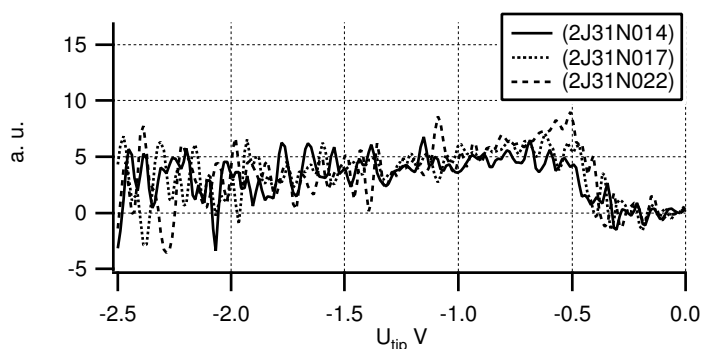
Akzeptoren auch aus tieferen Lagen mit dem STM abgebildet werden.

Abbildung 6.4 auf der vorherigen Seite zeigt eine Topographie mit atomarer Auflösung und das Ergebnis der zugehörigen Fourier-Transformation. Die hexagonale Geometrie ist gut erkennbar, zeigt jedoch drift-bedingte Verzerrungen.

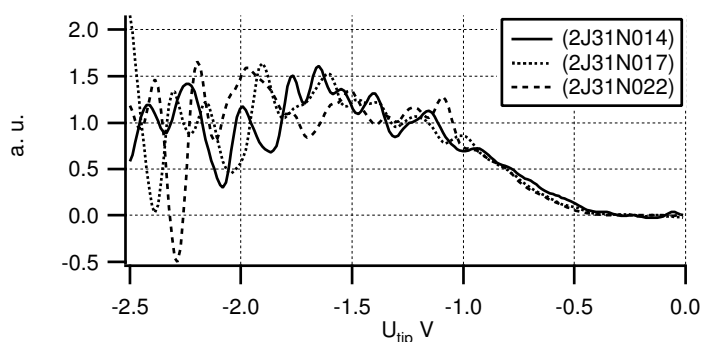
Bei allen Experimenten mit WSe_2 fiel ein Anstieg im Ruherauschen des Stroms auf, der deutlich höher als das Eigenrauschen der STM-Elektronik und auch höher als das Rauschen beim Tunneln auf Metalloberflächen war (siehe auch 6.2(b) auf Seite 74). Dieser Effekt wurde auch von Klein und Mitarbeitern beobachtet [60], die genaue Ursache ist jedoch nicht klar.

6.2.3 Spektroskopie

Die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien von WSe_2 bei Raumtemperatur zeigen einen Stromfluss nur bei negativer Spitzenspannung U_t (siehe Abbildung 6.5(a)). Für positive Spannungen ist bis 4 V kein Strom nachweisbar. Spannungen größer 4 V führten zu Modifikationen der Spitze und konnten nicht



(a) Normierung nach Feenstra



(b) Normierung nach Ukraintsev

Abbildung 6.6: Normierte WSe_2 -Spektren nach (a) Feenstra und (b) Ukraintsev.

untersucht werden. Abbildung 6.5(b) zeigt die Kennlinien dreier Datensätze, bei denen die Regelschleife bei immer kleineren Spannungen U_{RS} ausgeschaltet wurde². Hierdurch werden die Kennlinien mit abnehmendem Spitze-Probe-Abstand aufgenommen. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist der Einsatzpunkt des Stromes unabhängig vom Spitze-Probe-Abstand.

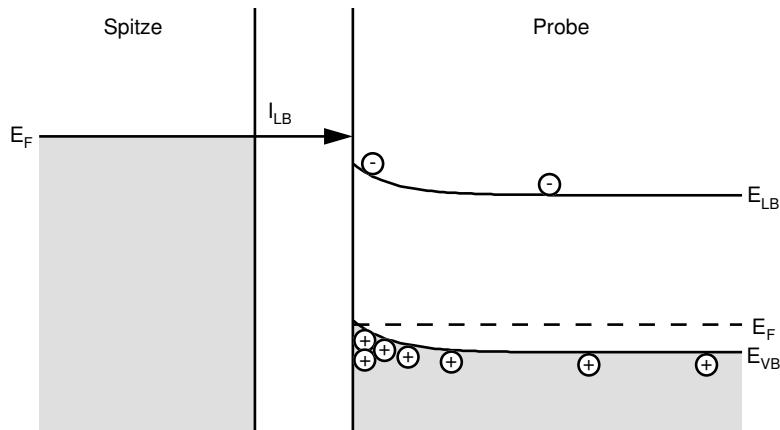
Normiert man die Daten mit den in Kapitel 2.3.2 diskutierten Methoden, so liefert die $d(\log I)/d(\log V)$ -Normierung von Feenstra die in Abbildung 6.6(a) gezeigten Kurven. Die von Ukraintsev vorgeschlagene $dI/dU/F$ -Normierung ist in Abbildung 6.6(b) dargestellt. Die hierfür benötigten dI/dU -Daten wurden numerisch bestimmt³.

Beide Methoden bringen die anfänglich unterschiedlichen Kurven zur Deckung und entfernen die z -Abhängigkeit der Spektren. Die Ukraintsev-Normierung fällt deutlich flacher aus und erschwert das Ablesen des genauen Einsatzpunktes.

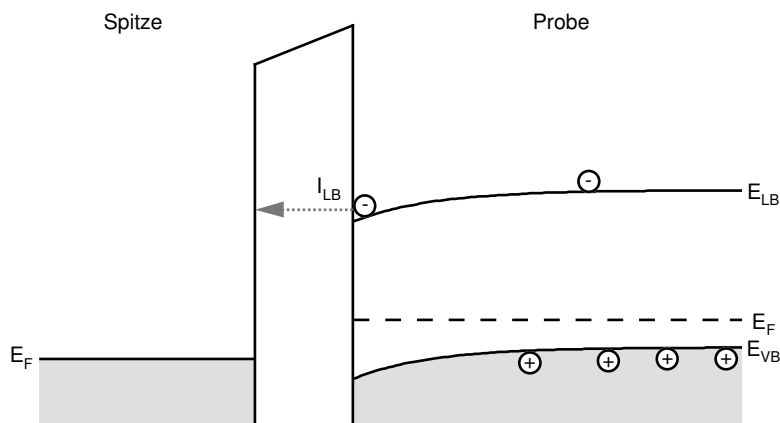
Die in Abbildung 6.5 beobachtete Gleichrichtungs-Kennlinie kommt wie folgt zustande. Elektrische Felder dringen aufgrund der geringeren Ladungsträgerkonzentration tief in Halbleiter ein und erzeugen nicht zu vernachlässigende Bandverbiegungen. Typische Eindringtiefen liegen in der Größenordnung von einigen

² U_{RS} betrug für die Datensätze 2J31N014 - 2J31N022 -2546 mV, -1900 mV und -1418 mV. I_{RS} betrug bei allen Datensätzen $1,09$ nA.

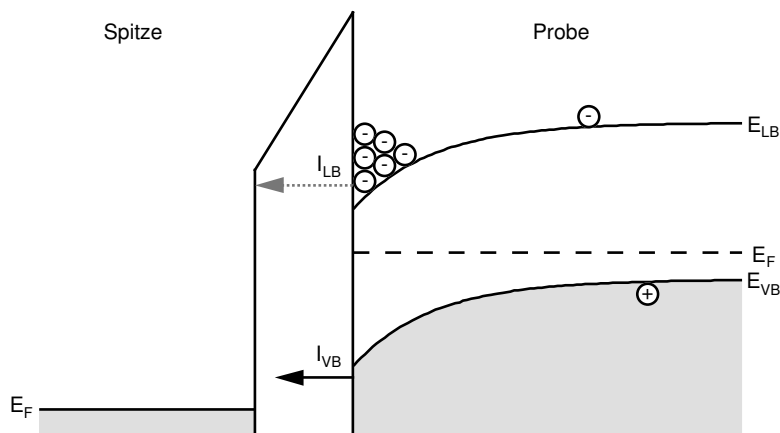
³Für beide Normierungsmethoden wurden die Daten zunächst in gleichem Maße geglättet.



(a) $U_t < 0$, Anhäufung: Elektronen tunneln von der Spitze in das Leitungsband des Halbleiters.



(b) $U_t > 0$, Verarmung: Es fließt kein signifikanter Tunnelstrom.



(c) $U_t \gg 0$, Inversion: Elektronen tunneln vom Valenzband des Halbleiters in die Spitze.

Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der Energieniveaus beim Tunneln in einen p-dotierten Halbleiter. Ströme, die mit gepunkteten Pfeilen dargestellt sind, haben geringe Beiträge zum Gesamtstrom.

10 nm [78]⁴. Beim STM kann dies zu spitzeninduzierten Bandverbiegungen führen, die die experimentell beobachtete Bandlücke eines Halbleiters verbreitern und bei der Interpretation der gemessenen Kennlinien berücksichtigt werden müssen.

Abbildung 6.7 auf der vorherigen Seite zeigt schematisch die relevanten Energieniveaus für die drei wesentlichen Fälle beim Tunneln in einen p-dotierten Halbleiter. Hier wird angenommen, daß die Austrittsarbeiten von Spitze und Probe gleich sind und sich der Halbleiter stets im thermischen Gleichgewicht befindet. Die letzte Annahme bedeutet, daß der Einfluß der Messung, also das Fließen eines Tunnelstroms, vernachlässigt werden kann. Wie im folgenden gezeigt wird, gelten für WSe_2 nicht alle diese Annahmen.

In Abbildung 6.7(a) ist die Spitze negativ vorgespannt. Die Energiebänder an der Oberfläche des Halbleiters werden angehoben und es kommt zu einer Anhäufung von positiven Majoritätsladungsträgern (Löchern) an der Oberfläche. Diese Raumladung schirmt das elektrische Feld der Spitze ab und reduziert die weitere Bandverbiegung. Das Fermienergielevel der Spitze kann dadurch energetisch über die Bandkante des Leitungsbandes an der Oberfläche gelangen, und es fließt ein Tunnelstrom von der Spitze ins Leitungsband des Halbleiters.

In Abbildung 6.7(b) ist die Spitze positiv vorgespannt. Die Energiebänder des Halbleiters werden nun abgesenkt, und es kommt zu einer Verarmung an positiven Ladungsträgern an der Oberfläche. Das elektrische Feld kann nur sehr ineffektiv durch Minoritätsladungsträger (Elektronen) im Leitungsband oder durch ionisierte Akzeptorstellen abgeschirmt werden. Demzufolge kann das Fermienergielevel der Spitze energetisch nicht unter das Valenzbandmaximum an der Oberfläche absinken, und es kommt kein Tunnelstrom zustande. Prinzipiell können Minoritätsladungsträger, die die Oberfläche erreichen, auch zur Spitze tunneln (gepunktet dargestellter Strom I_{LB} in Abbildung 6.7(b)). Dieser Strombeitrag kann jedoch aufgrund der geringen Ladungsträgerkonzentration vernachlässigt werden.

Steigert man die angelegte Spannung, nimmt die Bandverbiegung weiter zu, und es kommt schließlich zur sogenannten Inversion, bei der sich an der Oberfläche mehr Minoritäts- als Majoritätsladungsträger befinden (Abbildung 6.7(c)). Dies reduziert die weitere Bandverbiegung und macht ein Absinken der Spitzen-Fermienergie unterhalb des Valenzbandmaximums möglich, so daß Elektronen aus dem Valenzband des Halbleiters in die Spitze tunneln können. Auch hier ergibt sich prinzipiell wieder ein Strom I_{LB} aus dem Leitungsband des Halbleiters, der Hauptanteil des Stroms wird jedoch aufgrund der deutlich höheren Elektronenkonzentration aus dem Valenzband des Halbleiters geliefert.

Bei WSe_2 beobachtet man die Majoritätsträger-Anhäufung für negative Spitzen-Spannungen, nicht jedoch die Inversion bei positiven Spannungen. Diese sollte im thermischen Gleichgewicht des Halbleiters jedoch spätestens eintreten, wenn die Leitungsbandkante an der Oberfläche das Fermienergielevel des Halbleiters unterschreitet. Die experimentell maximal beobachtbare Bandlücke im thermischen Gleichgewicht wird dadurch auf das Doppelte der Bandlücke begrenzt. Befände sich WSe_2 noch im thermischen Gleichgewicht, müßte in der Strom-Spannungskennlinie spätestens 2,4 V oberhalb des negativen Einsatzpunktes ein positiver Strom detektierbar sein. Dies wurde experimentell jedoch nicht beob-

⁴Bei Metallen wird die Eindringtiefe durch die Thomas-Fermi-Abschirmlänge bestimmt. Für Aluminium liegt diese bei 4×10^{-2} nm.

achtet. Hieraus folgt, daß sich WSe_2 nicht mehr im thermischen Gleichgewicht befindet. Das Fermi-niveau im Halbleiter wird dadurch ortabhängig und senkt sich in Oberflächennähe ebenfalls ab. Eine Bandlücken-Limitierung der Bandverbiegung tritt nicht auf und es fließt auch bei höheren positiven Spitzenspannungen kein Tunnelstrom.

Das Fehlen der Inversion bei WSe_2 ist eng verknüpft mit dem Fehlen von Oberflächenzuständen. Diese könnten dazu beitragen, ein elektrisches Feld wirkungsvoll abzuschirmen und die Bandverbiegungen zu reduzieren. Aufgrund der Schichtstruktur von WSe_2 werden an der Oberfläche jedoch keine Bindungen aufgebrochen und es kommt nicht zur Bildung von Oberflächenzuständen [66, 75]. Eine Abschirmung durch Minoritätsladungsträger im Leitungsband wird durch den Stromfluß I_{LB} durch die Barriere erschwert (siehe Abbildungen 6.7(b) und 6.7(c)) und führt somit dazu, daß der Halbleiter die Ladungsträgerinversion nicht, oder erst bei sehr viel höheren Spannungen außerhalb seines thermischen Gleichgewichts erreicht.

Eine Gleichrichter-Kennlinie, wie bei WSe_2 gemessen, gilt daher als typisch für p-dotierte Halbleiter mit geringer Oberflächenzustandsdichte [97].

Für die Experimente mit p-dotiertem WSe_2 bedeutet dies, daß nur bei negativer Spitzenspannung ein Tunnelstrom fließen kann. Insbesondere können Topographien somit nur bei negativer Spitzenspannung aufgenommen werden.

6.2.4 Moleküle

Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurde lediglich das Aufbringen von PTCDA im Submonolagen-Bereich auf WSe_2 versucht. Die Präparation verlief analog zu dem in Kapitel 5.1.1 geschilderten Experiment mit PTCDA auf Kupfer. Trotz der Möglichkeit, mit extrem geringen Tunnelströmen messen zu können, gelang bis hinab zu 1 pA keine stabile Abbildung von Molekülen. Eine weitere Reduzierung des Stroms konnte aufgrund des erhöhten Ruherausgangs nicht erfolgen (vergleiche Ende von Kapitel 6.2.2). Alle aufgenommenen Topographien gleichen einer freien WSe_2 -Oberfläche, sind jedoch verrauschter und lassen zeitlich enge Spitzen im Tunnelstrom erkennen. Dies läßt auf mobile Moleküle auf der WSe_2 -Oberfläche schließen, die aufgrund der schwachen Substratwechselwirkung von der Spitze bewegt werden oder vielleicht bereits thermisch mobil sind. Da dies ein generelles Problem der Schichtkristalle bei Raumtemperatur ist, könnten Tieftemperatur-Experimente weitere Aufschlüsse liefern. Erste Ansätze hierzu werden im folgenden Kapitel beschrieben.

6.3 Messungen bei tiefen Temperaturen

STM-Messungen bei tiefen Temperaturen erlauben Experimente mit hoher thermischer Stabilität und hoher energetischer Auflösung, die bei Raumtemperatur nicht möglich sind. Die Reduzierung der thermischen Energie $E = k_B T$ (k_B : Boltzmann-Konstante, T: Temperatur) führt bei Halbleitern jedoch zum Verlust der freien Ladungsträger und macht eine Erzeugung freier Ladungsträger durch Einstrahlen von Licht nötig. Insgesamt bleibt die Anzahl der freien Ladungsträger jedoch eher gering, so daß als erstes Adsorbat kein Molekül, sondern das Alkalimetall Natrium ausgewählt wurde. Natrium bildet auf $\text{Cu}(111)$ zweidimensionale Zustände mit interessanten Quantentopf-Eigenschaften aus [53, 62].

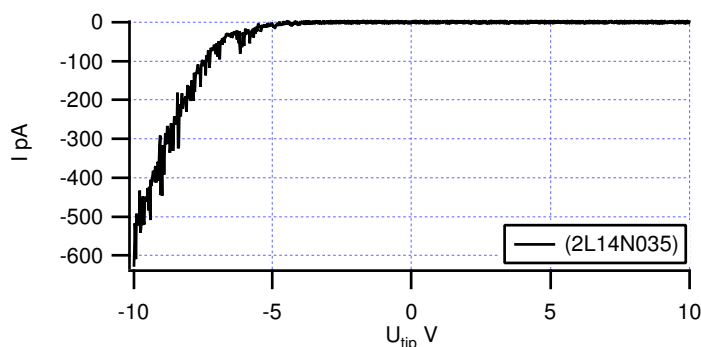


Abbildung 6.8: Strom-Spannungskennlinie von Laser-beleuchtetem WSe_2 bei 4,6 K.

Ferner ist aus Photoemissionsmessungen bekannt, daß Na bei tiefen Temperaturen ($T \leq 150$ K) metallische Schichten auf WSe_2 bildet [91].

6.3.1 Experiment und Präparation

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Daten wurden an dem von Jörg Kliever gebauten LT-STM bei Temperaturen von 4,6 K aufgenommen (Details siehe [63]). Zur Generierung von Ladungsträgern wurde die Probe mit einem Helium-Neon-Laser ($P = 1,5$ mW, $\lambda = 632,8$ nm) beleuchtet. WSe_2 wurde wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben präpariert und erst im Ultrahochvakuum (bei Raumtemperatur) gespalten.

Natrium wurde aus einem kommerziellen Dispenser (*SAES Getters GmbH*, Köln) verdampft. Die Probe mußte zum Aufbringen des Natriums für einige Minuten aus dem LT-STM entfernt werden.

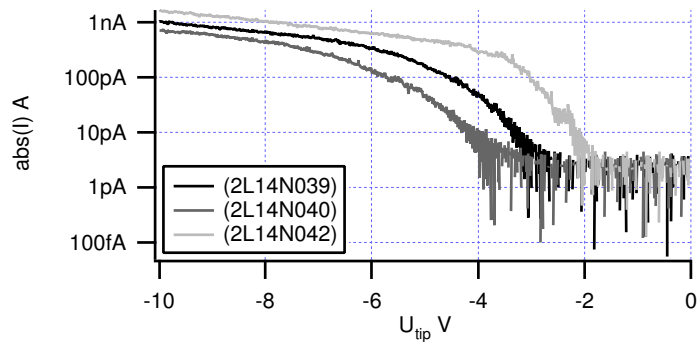
6.3.2 WSe_2 bei tiefen Temperaturen

Topographien von WSe_2 bei 4,6 K zeigen strukturlose, glatte Flächen, bei denen der Kontrast hauptsächlich aus dem Stromrauschen resultiert (siehe z.B. den nicht mit Natrium bedeckten Teil von Abbildung 6.12(a) auf Seite 89). Insbesondere werden keine Akzeptorstellen abgebildet.

Spektroskopisch zeigt WSe_2 eine ähnliche Kennlinie wie bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 6.8). Auch jetzt fließt nur ein Strom bei negativer Spitzenspannung, jedoch liegt der Einsatzpunkt bei deutlich negativeren Spannungen. RT-Experimente berichten bei Laserbeleuchtung von WSe_2 jedoch auch von einem einsetzenden Strom im positiven Spannungsast [97]. Dies wird hier nicht beobachtet.

Variiert man den Spitze-Probe-Abstand zwischen den Spektren, so ergibt sich ein weiterer Unterschied zu den RT-Daten (siehe Abbildung 6.9 auf der nächsten Seite). Der Einsatzpunkt des Stroms schiebt mit zunehmendem Spitze-Probe-Abstand zu negativeren Spannungswerten.

Spätestens bei der Interpretation dieser Daten zeigt sich, daß es sich um ein sehr komplexes System handelt, welches sich aufgrund der Beleuchtung im permanenten Nichtgleichgewicht befindet.



(a) Strom-Spannungs-Kennlinien

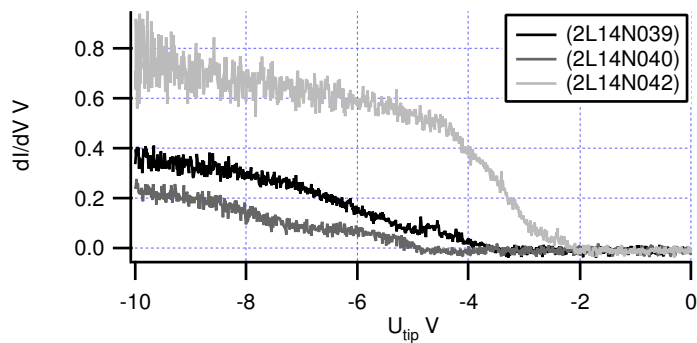
(b) dI/dU -Spektren

Abbildung 6.9: Spektren von WSe_2 bei $T = 4,6 \text{ K}$ und verschiedenen Spitze-Probe-Abständen. Mit zunehmender Datennummerierung nimmt der Spitze-Probe-Abstand ab. (a) Strom-Spannungs-Kennlinien. Um eine logarithmische Darstellung der Strom-Achse zu ermöglichen, ist der Betrag des Stroms aufgetragen. (b) dI/dV -Spektren.

Die durch den Laser erzeugten Elektronen-Loch-Paare werden durch die bestehende Bandverbiegung separiert und erzeugen eine zusätzliche Oberflächenphotospannung (SPV, von *surface photo voltage*), die typischerweise einige 100 mV beträgt [48]. Die von außen angelegte Spannung stimmt daher nicht mehr mit der an der Probe anliegenden Spannung überein. Prinzipiell kann die SPV mit dem STM über eine Kompensationsmethode gemessen werden, indem die äußere Spannung so eingestellt wird, daß sie die SPV gerade kompensiert und kein Tunnelstrom gemessen werden kann. Bei WSe_2 ist diese Methode wegen der Bandlücke jedoch nicht anwendbar. WSe_2 bietet eine weitere Schwierigkeit. Aufgrund fehlender Oberflächenzustände gelten ohne äußere Spannung an der Oberfläche die sogenannten Flachbandbedingungen, d.h. die Energiebänder behalten auch an der Oberfläche ihre energetische Position bei. Es existiert keine merkliche Bandverbiegung. Eine Beleuchtung führt dann aber auch zu keiner SPV [48]! Erst durch das STM wird eine Bandverbiegung induziert und führt zum Auftreten einer SPV. Diese ist dann weniger eine Probeneigenschaft, als vielmehr eine Eigenschaft des Gesamtsystems ‚Probe bei Messung mit dem STM‘.

Eine Messung der SPV könnte in diesem Fall über eine doppelte Modulationstechnik erfolgen, wie sie von Cahill und Hamers vorgeschlagen wurde [15]. Man moduliert die Lichtintensität und erzeugt damit eine oszillierende SPV ΔU_{SPV} , die eine Modulation des Tunnelstroms $\Delta I = (dI/dV)\Delta U_{SPV}$ hervorruft. Diese wird mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers gemessen. Ein zweiter Lock-In-Verstärker mißt simultan das Leitfähigkeitssignal dI/dV durch Modulation der externen Spannung. Dividiert man beide Signale, erhält man die SPV ΔU_{SPV} . Eine solche Messung steht an unserem System jedoch noch aus, weshalb die weitere Diskussion der Ergebnisse nur qualitativ erfolgt.

Im weiteren Verlauf wird angenommen, daß alle freien Ladungsträger durch die Bestrahlung mit dem Laser generiert wurden und der Anteil thermisch erzeugter freier Ladungen vernachlässigt werden kann⁵. Ohne Tunnelstrom existieren im Halbleiter daher gleich viele freie Elektronen und Löcher. Durch die endliche Eindringtiefe des Lasers werden Ladungsträger nur in Nähe der Oberfläche erzeugt, und es kommt zu Konzentrationsgefällen zwischen Oberfläche und innerem Festkörper. In der Stromdichte muß daher die Diffusion explizit berücksichtigt werden [103]:

$$\vec{J}_n = e_0 \mu_n n \vec{E} + e_0 D_n \vec{\nabla} n \quad (6.1a)$$

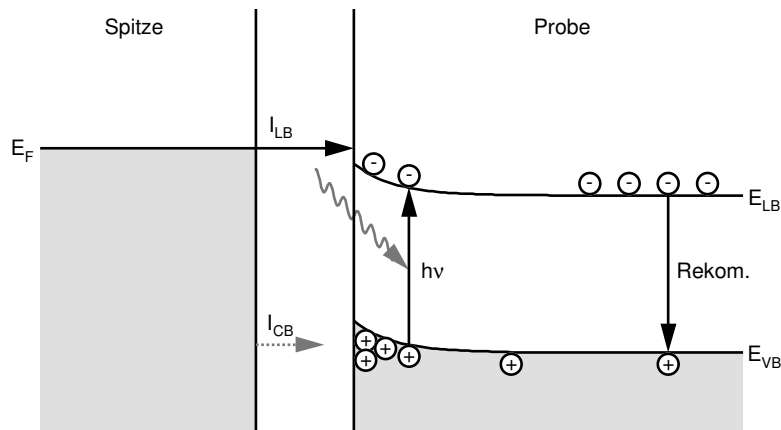
$$\vec{J}_p = e_0 \mu_p p \vec{E} - e_0 D_p \vec{\nabla} p \quad (6.1b)$$

mit

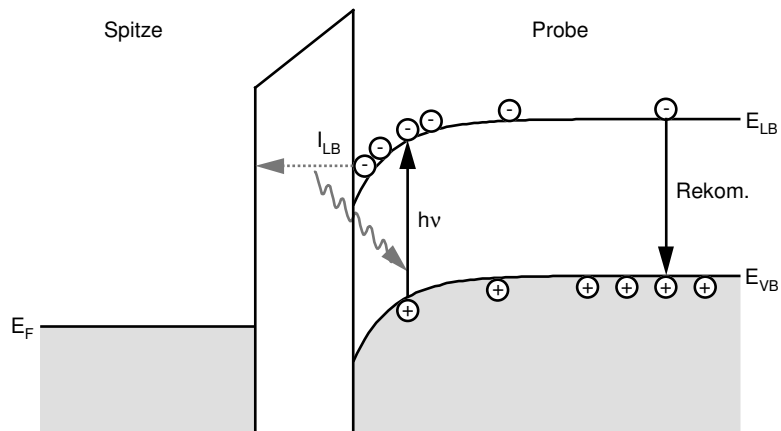
$$\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_p. \quad (6.1c)$$

Hierbei sind $J_{n,p}$ die Stromdichten, $\mu_{n,p}$ die Beweglichkeiten und $D_{n,p}$ die Diffusionskonstanten jeweils für Elektronen (Index n) oder Löcher (Index p). e_0 ist die Elementarladung, \vec{E} das elektrische Feld und n und p die Ladungsträgerkonzentrationen von Elektronen bzw. Löchern. Die Netto-Stromdichte \vec{J} ergibt sich schließlich aus der Summe der Einzelstromdichten.

⁵ $k_B T$ beträgt bei 4,6 K nur noch 400 μeV .



(a) $U_t < 0$: Elektronen können von der Spitze in das Leitungsband des Halbleiters tunneln.



(b) $U_t > 0$: Es fließt kein signifikanter Tunnelstrom.

Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der Energieniveaus beim Tunneln in einen tiefkalten, beleuchteten Halbleiter. Ströme, die mit gepunkteten Pfeilen dargestellt sind, haben geringe Beiträge zum Gesamtstrom.

Abbildung 6.10 auf der vorherigen Seite zeigt schematisch die Energieniveaus beim Tunneln in tiefkaltes, beleuchtetes WSe_2 . Die an der Oberfläche erzeugten Elektronen-Loch-Paare werden aufgrund der bestehenden Bandverbiegung getrennt. Bei negativer Spitzenspannung driften die Elektronen ins Innere des Halbleiters und die Löcher zur Oberfläche (6.10(a)). Das Konzentrationsgefälle der Ladungsdichten zwischen Halbleiterinnerem und Oberfläche erzeugt eine zusätzliche Diffusion von freien Ladungen, so daß auch Löcher tiefer in den Halbleiter eindringen und dort mit Elektronen rekombinieren können. Bei hinreichend großer Bandverbiegung sammeln sich Löcher im Valenzband an der Oberfläche und erzeugen dort eine Raumladung, die eine weitere Bandverbiegung reduziert. Ein Abbau dieser Ladung durch tunnelnde Elektronen von der Spitze in die positive Raumladungszone (I_{CB} in Abbildung 6.10(a)) ist aufgrund der hohen Potentialbarriere stark unterdrückt. Das Fermi-niveau der Spitze kann somit die Leitungsbandkante des Halbleiters an der Oberfläche energetisch überschreiten, und es kommt zu einem Stromfluß von Elektronen aus der Spitze in das Leitungsband des Halbleiters. Dies ist das Analogon zum Fall der Anhäufung von Majoritätsladungsträgern bei Raumtemperatur. Jedoch gibt es hier keine Majoritätsladungen, da Löcher und Elektronen gleich häufig vorkommen. Außerdem ist zumindest die Löcherkonzentration deutlich geringer als beim RT-Experiment.

Für positive Spitzenspannungen ergibt sich ein Bild wie in Abbildung 6.10(b) gezeigt. Die Trennung der Ladungsträger aufgrund der Bandverbiegung erfolgt nun für Elektronen in Richtung der Oberfläche, für Löcher in Richtung des Halbleiterinneren. Durch Diffusion gelangen auch Elektronen tiefer in den Halbleiter und können mit Löchern rekombinieren. Der Aufbau einer Raumladungszone an der Oberfläche wird durch das Tunneln von Elektronen zur Spitze unterdrückt (I_{LB} in Abbildung 6.10(b)). Dieser Strom ist aufgrund der geringeren Potentialbarriere deutlich effektiver als der Tunnelstrom I_{CB} im Fall negativer Spannungen (siehe auch Kapitel 2.2). Obwohl I_{LB} zu klein ist, um im Experiment beobachtet zu werden, reicht der Strom aber offenbar aus, den Aufbau der Raumladungszone bei den verwendeten Spannungen zu verhindern. Damit kommt bis zur experimentellen Spannungsgrenze von 10 V kein meßbarer Tunnelstrom zustande.

Bei höheren Spannungen oder bei einer höheren Elektronenkonzentration im Leitungsband sollte jedoch ein Strom beobachtet werden können. Eine höhere Elektronenkonzentration kann z.B. durch stärkere Beleuchtung erzielt werden. In der Literatur finden sich Experimente, bei denen Laserleistungen von einigen 10 mW, vereinzelt einige 100 mW eingesetzt werden [48, 97]. Dies macht die berichtete Messung von Strömen im positiven Spannungsbereich verständlich.

Eine weitere Methode die Elektronenkonzentration im Leitungsband zu erhöhen wird in Kapitel 6.3.3 noch eine Rolle spielen und führt dort zu einem meßbaren Strom für positive Spitzenspannungen.

Das qualitative Verhalten der Strom-Spannungs-Kennlinien ist somit erklärbar. Bis jetzt nicht behandelt wurde das Schieben des Strom-Einsatzpunktes mit variierendem Spitze-Probe-Abstand. Gleichung 6.1 auf Seite 84 zeigt, daß sich die Stromdichte aus zwei Komponenten zusammensetzt, nämlich der Drift- und der Diffusionskomponente. Die Diffusion erfolgt in erster Näherung stets ins Innere des Halbleiters, wirkt somit dem Aufbau einer Raumladungszone zur Abschirmung des elektrischen Feldes immer entgegen. Um Ladungsträger zur Oberfläche zu bringen, muß diese Diffusion zunächst kompensiert werden.

Formell muß das elektrische Feld \vec{E} somit einen Kompensationswert \vec{E}_{min} überschreiten. Für den eindimensionalen Fall ist das elektrische Feld an der Oberfläche des Halbleiters gegeben durch $E = U_{Vak}/z$. Dabei ist U_{Vak} die Spannung am Vakuumpalt und z der Spitze-Probe-Abstand. Für zunehmende Spitze-Probe-Abstände wird somit auch eine höhere Spannung am Vakuumpalt benötigt, um die Diffusion ins Innere des Halbleiters zu kompensieren. Erst dann beginnt der Aufbau der Raumladungszone und führt zur Reduzierung der Bandverbiegung und schließlich zum Fließen eines Tunnelstroms. Dies ist genau das Verhalten, welches im Experiment beobachtet wird.

Bei Raumtemperatur kann die Diffusionskomponente vernachlässigt werden, und der Aufbau einer Raumladungszone erfolgt direkt mit Anlegen einer äußeren Spannung. Es ist daher keine Abhängigkeit vom Spitze-Probe-Abstand zu beobachten.

Für eine quantitative Verifikation dieser These muß neben der unbekanntem SPV auch die Aufteilung der angelegten Tunnelspannung zwischen Vakuumpalt und Probe bekannt sein. Ferner wird die Änderung des Spitze-Probe-Abstands bei den verschiedenen Spektren benötigt. Sichere Werte für diese Parameter erfordern jedoch weitere Experimente. Aufgrund anderer Projektarbeiten bestand jedoch bis zum Ende dieser Arbeit kein weiterer Zugang zum LT-STM. An dieser Stelle kann daher nur eine qualitative Überprüfung mit Hilfe einiger Näherungen erfolgen. Äußere Tunnelspannung U und SPV U_{SPV} sind die Quellen, deren Spannungssumme sich am Vakuumpalt U_{Vak} und am Halbleiter U_{HL} aufteilen muß. Bis auf die äußere Spannung hängen alle anderen Größen von der Bandverbiegung im Halbleiter und damit vom elektrischen Feld E an der Oberfläche des Halbleiters ab. Es gilt

$$U + U_{SPV}(E) = U_{Vak}(E) + U_{HL}(E). \quad (6.2)$$

Für die Spannung am Vakuumpalt ist der Zusammenhang mit dem elektrischen Feld explizit bekannt.

$$U = Ez + U_{HL}(E) - U_{SPV}(E). \quad (6.3)$$

Legt man den Einsatzpunkt des Stroms U_{min} vereinfachend über das Erreichen des zur Diffusionskompensation benötigten Feldes E_{min} fest⁶, so gilt

$$U_{min} = E_{min}z + U_{HL}(E_{min}) - U_{SPV}(E_{min}). \quad (6.4)$$

und ein Auftragen der Einsatzspannungen über die Spitze-Probe-Abstände z sollte einen linearen Zusammenhang zeigen.

Die Änderungen des Spitze-Probe-Abstands Δz erfolgt im Experiment indirekt durch das Öffnen der Regelschleife bei verschiedenen Strom- und Spannungsparametern. Aus der exponentiellen Abhängigkeit des Stroms vom Abstand z läßt sich bei Vorgabe einer Abklingkonstanten κ der relative Spitzenversatz Δz für Spektren einer festen Regelschleifenspannung ableiten. Für κ wurde ein typischer Wert von 1 \AA^{-1} verwendet (siehe auch Kapitel 2.1). Da die Abklingkonstante nicht experimentell bestimmt wurde, sollte den absoluten Werten von Δz keine zu hohe Bedeutung beigemessen werden. Das qualitative Verhalten wird hierdurch jedoch nicht beeinflusst.

⁶Streng genommen kann ab Erreichen von E_{min} erst der Aufbau der Raumladungszone beginnen. Die dann noch benötigte Spannung bis zum Erreichen des Einsatzpunktes kann jedoch aufgrund der RT-Ergebnisse als konstant angenommen werden.

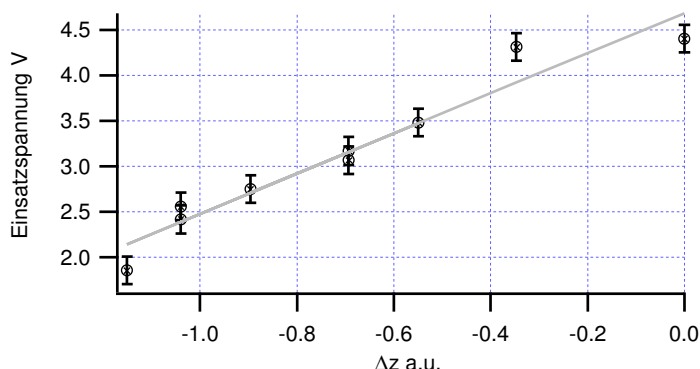


Abbildung 6.11: Einsatzspannung als Funktion der Änderung des Spitze-Probe-Abstandes. Details siehe Text.

Abbildung 6.11 zeigt schließlich die Einsatzspannungen des Stroms als Funktion der Änderung des Spitze-Probe-Abstandes. Es ist klar eine lineare Abhängigkeit zu erkennen, die die oben gegebene Erklärung der Diffusionskompensation untermauert.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß erstmals STM-Messungen an WSe_2 auch bei tiefen Temperaturen durch Beleuchtung der Probe möglich werden. Die beobachteten Kennlinien und das Schieben des Einsatzpunktes als Funktion des Spitze-Probe-Abstands lassen sich unter Berücksichtigung der Ladungsträgerdiffusion im Rahmen eines einfachen Modells qualitativ erklären.

6.3.3 Natrium auf WSe_2 bei tiefen Temperaturen

Abbildung 6.12 auf der nächsten Seite zeigt Topographien von Natrium auf WSe_2 bei 4,6 K. Bei den hier gezeigten Messungen wurde die Probe ebenfalls mit Laserlicht beleuchtet. Natrium bildet zum Teil große Inseln aus, die bei höheren Bedeckungen wachsen und durch viele kleinere Inseln ergänzt werden. Abbildung 6.13 auf Seite 90 zeigt eine Aufnahme, bei der Natrium bereits in der vierten Lage in großflächigen Inseln wächst. Tiefere Lagen zeigen weiterhin Lücken bis hinab zum Substrat. Ab der dritten Lage bildet Natrium periodische Streifenmuster aus, die in verschiedenen Orientierungen auftreten (siehe Abbildungen 6.13 auf Seite 90 und 6.14 auf Seite 91). Die Streifenabstände liegen überwiegend zwischen 32 \AA und 38 \AA . An Störungen in der Lage lassen sich auch breitere Abstände bis über 50 \AA beobachten. Solche Muster wurden bereits in vielen zweidimensionalen Systemen auf verschiedenen Längenskalen beobachtet und werden im allgemeinen auf eine langreichweitige Dipolwechselwirkung zurückgeführt [74], die sich stabilisierend auf die möglichen Domänenmuster der Dipole auswirkt [82]. Die genaue Ursache im Fall von Natrium auf WSe_2 ist zur Zeit noch nicht geklärt.

Die ersten Lagen Natrium sind recht instabil gegen höhere Tunnelspannungen. So konnten sie mit Spannungen von bis zu -8 V noch stabil abgebildet werden, zeigten aber bei spektroskopische Messungen bis -10 V stets Modifikationen der Natriumlagen. Stabile spektroskopische Messungen gelangen erst ab der dritten Lage (siehe Abbildung 6.15 auf Seite 92). Die Spektren werden

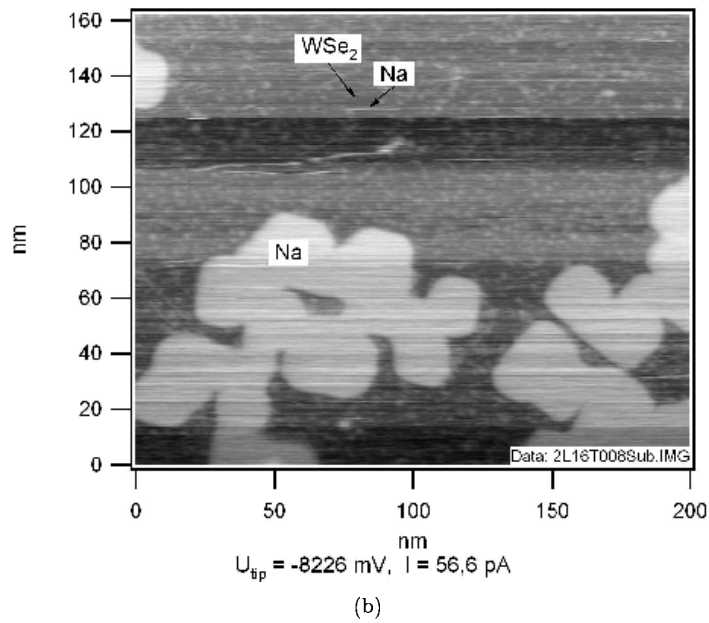
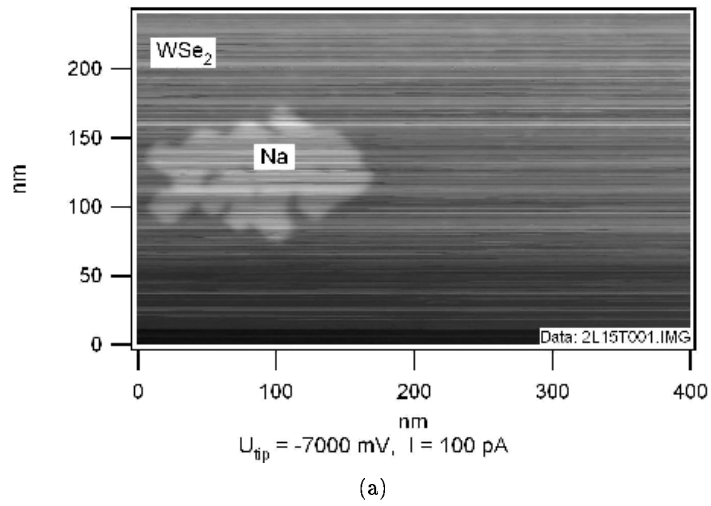


Abbildung 6.12: Verschiedene Bedeckungen von Natrium auf WSe₂ bei 4,6 K. Natrium wird als helle Erhebung abgebildet.

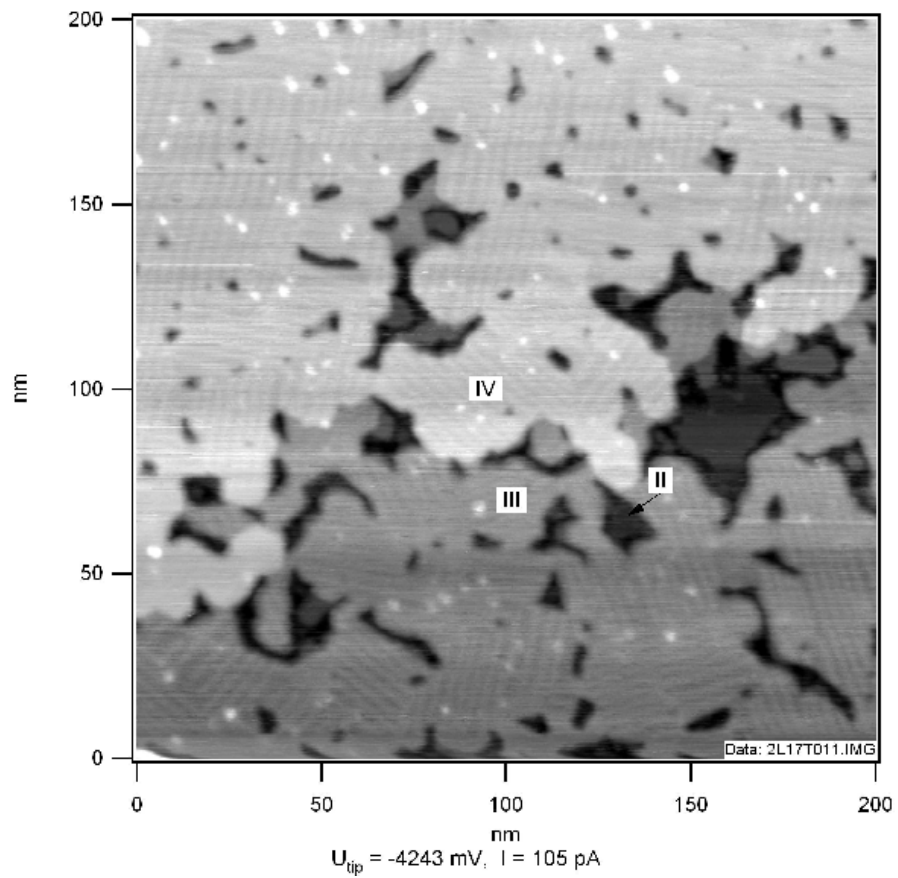
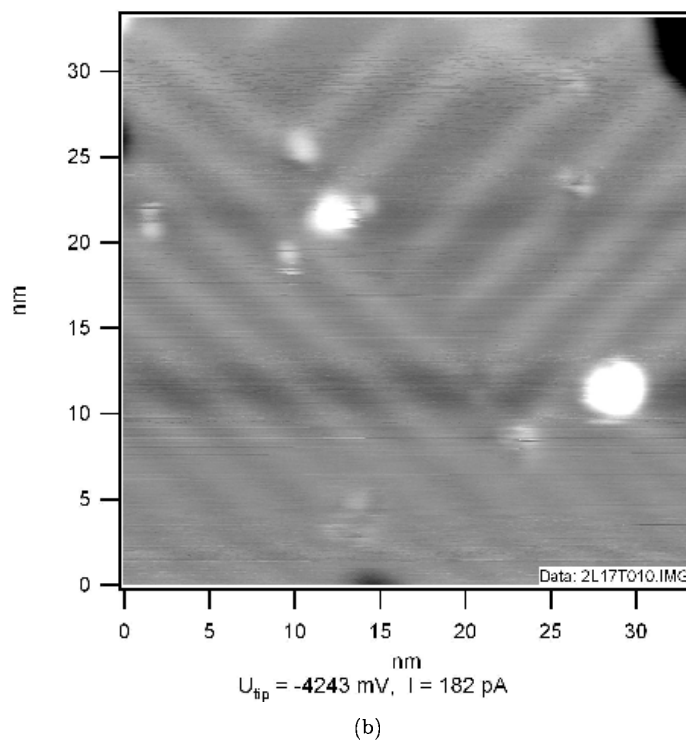
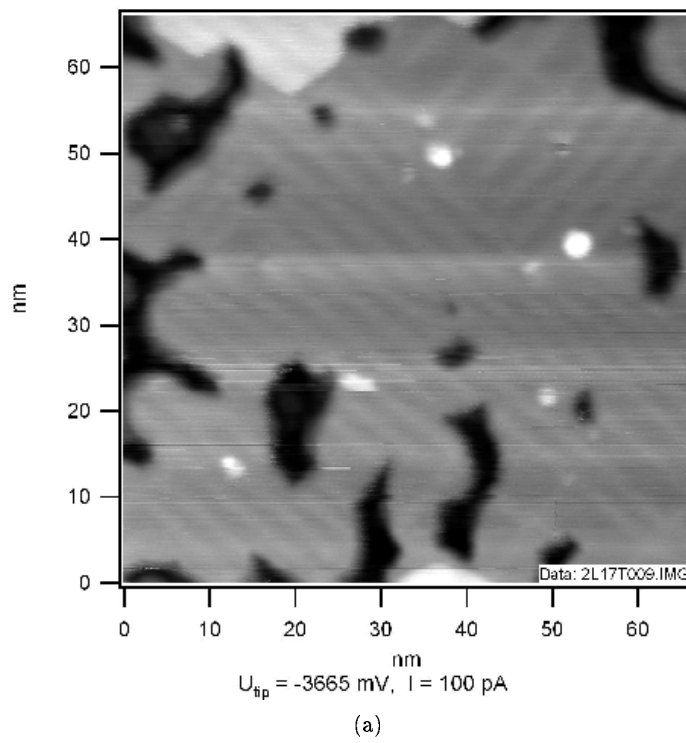
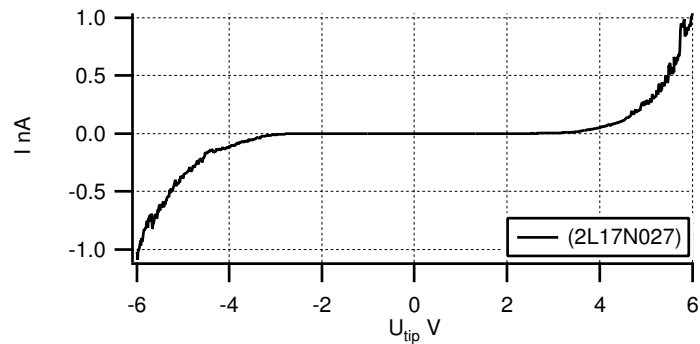
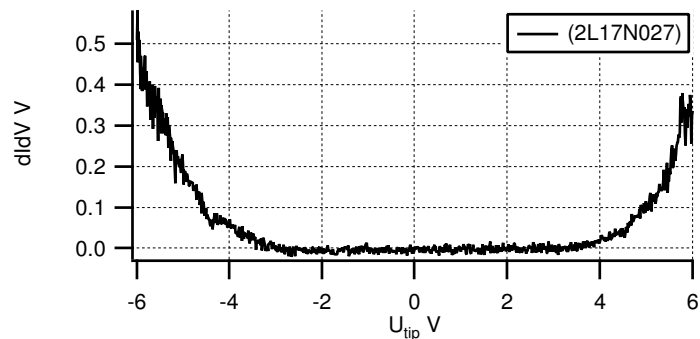


Abbildung 6.13: Natrium auf WSe_2 bei 4,6 K: Ab der dritten Lage Natrium kommt es zur Bildung von Streifenmustern. In der Abbildung sind die verschiedenen sichtbaren Natrium-Lagen mit römischen Ziffern gekennzeichnet.

Abbildung 6.14: Streifenbildung von Natrium auf WSe_2 bei 4,6 K.



(a) Strom-Spannungs-Kennlinie



(b) dI/dU-Daten

Abbildung 6.15: Spektren von Na auf WSe_2 : Natrium wirkt als Elektronendonator und führt erstmals zu einem meßbaren Strom bei positiven Spitzenspannungen.

weiter von den Eigenschaften des Substrats dominiert, zeigen nun jedoch auch einen Strom bei positiver Spitzenspannung.

Hieraus kann gefolgert werden, daß Natrium als Elektronendonator wirkt und sein Valenzelektron dem WSe_2 -Substrat zur Verfügung stellt. Hierdurch steigt die Elektronenkonzentration im Leitungsband, und es kommt bei positiver Spitzenspannung zur Bildung einer ausreichend großen Raumladung, so daß auch bei positiver äußerer Spannung ein Strom fließen kann (vergleiche die Diskussion im vorherigen Kapitel).

Die Bildung einer metallischen Natriumschicht oder das Auftreten von Quantentopfzuständen konnte bei unseren Bedeckungen nicht registriert werden. Ebenso wurden keine Anzeichen auf Interkalation von Natrium gefunden.

6.4 Zusammenfassung

WSe_2 konnte bei Raumtemperatur mit dem STM erfolgreich abgebildet werden. Aufgrund der geringen Oberflächenzustandsdichte zeigt das verwendete p-dotierte WSe_2 eine für diese Materialien typische Gleichrichter-Charakteristik und erlaubt topographische Abbildungen daher nur bei negativen Spitzenspan-

nungen. Der Versuch, PTCDA im Submonolagen-Bereich auf WSe_2 abzubilden, war nicht erfolgreich.

WSe_2 konnte erstmals auch bei tiefen Temperaturen von 4,6 K mit Hilfe von laserinduzierten Ladungsträgern mit dem STM untersucht werden. Auch hier wird eine gleichrichtende Kennlinie gefunden, bei der das Einsetzen des Stroms vom Spitze-Probe-Abstand abhängt. Dieses Verhalten kann unter Berücksichtigung einer Ladungsträgerdiffusion erklärt werden.

Das Aufbringen von Natrium erhöht die Elektronendichte im Leitungsband von WSe_2 und erlaubt den Stromfluß bei positiver Spitzenspannung. Natrium zeigt ab der dritten Lage ein periodisches Streifenmuster. Solche Muster sind generell auf eine langreichweitige Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen. Die genaue Ursache des Musters im Fall von Natrium auf WSe_2 ist zur Zeit noch nicht geklärt.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Ultrahochvakuum-Anlage mit Probenpräparationsmöglichkeiten und einem Raumtemperatur-Rastertunnelmikroskop entworfen und aufgebaut. Neben der Präparation atomar glatter Oberflächen können Moleküle oder Metallatome auf die Probe aufgebracht und im Anschluß mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht werden. Die zur Steuerung der Anlage notwendige Elektronik besteht neben kommerziellen Komponenten auch aus Eigenentwicklungen. Die Elektronik für die Kontrolle der Proben-Grobannäherung wurde vollständig selbst entwickelt. Sie kombiniert die Möglichkeiten eines schnellen Verfahrens der Probe über Strecken von mehreren Millimetern mit einer präzisen Positionierung von bis zu 10 nm. Änderungen und Weiterentwicklungen an der kommerziellen Steuerelektronik erlauben eine um bis zu 100-fach höhere Signalaufösung. Gleichzeitig wurde das Signalrauschen um einen Faktor 17 reduziert. Erste Tests des STMs an Goldoberflächen verliefen entsprechend erfolgreich und erreichten atomare Auflösung. Ferner kann das STM mit Tunnelströmen bis zu $I = 200$ fA stabil betrieben werden.

Die Inbetriebnahme der Probenpräparation erfolgte mit dem Molekül PTCDA. Wir beobachteten, daß PTCDA auf Cu(111) große Inseln mit einer gleichmäßigen Struktur bildet, die der Herringbone-Anordnung des PTCDA-Festkörpers entspricht. Damit reproduzierten wir Ergebnisse, die auch in der Literatur über dieses System existieren [9].

Als zweites Molekül wurde Pyridin auf Cu(100) und Au(788) untersucht. Diese Ergebnisse sind die ersten RT-STM-Daten von Pyridin auf diesen Oberflächen. Pyridin ist bei Raumtemperatur auf Cu(100) immobil und zeigt keine Tendenz zur Cluster- oder Inselbildung. Die explizite Darstellung von Pyridin auf Cu(100) in den Topographien wird stark von der Spitzegeometrie mitbestimmt. Dieser Effekt wurde auch bei tiefen Temperaturen beobachtet [70].

Auf Au(788) bildet Pyridin je nach Bedeckung Einzel- oder Doppelreihen an den Stufenkanten aus. Einzelketten befinden sich stets auf der unteren Terrasse einer Stufe, Doppelketten werden durch eine zusätzliche Kette auf der oberen Terrasse gebildet. Beide Kettentypen werden durch eine intermolekulare Wechselwirkung stabilisiert, die über die aromatischen Ringe der Moleküle vermittelt wird. Die experimentellen Beobachtungen lassen sich am besten durch eine π -Stacking-Konfiguration beschreiben, bei der die aufrecht stehenden Moleküle ihre aromatischen Ringe parallel zueinander ausrichten.

Im Rahmen einer Forschergruppenarbeit wurden erste Messungen an dem

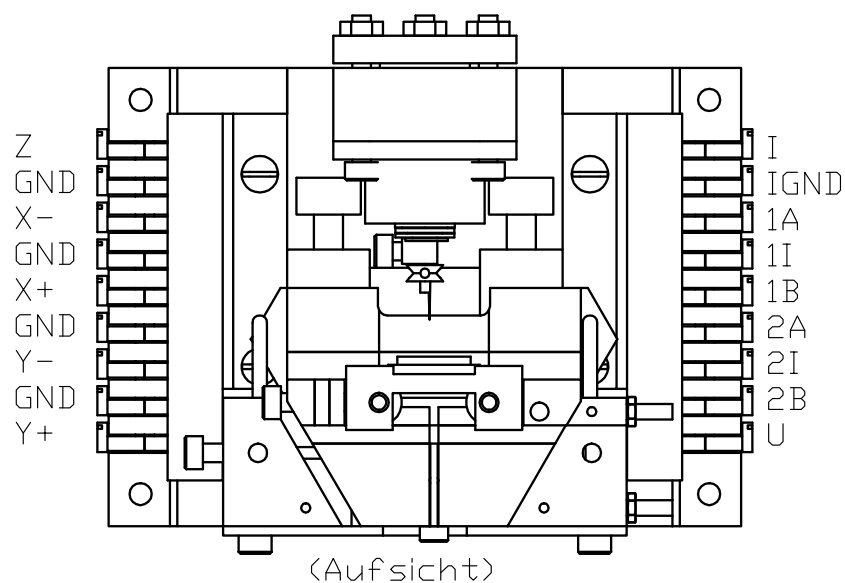
Schichtkristall WSe_2 durchgeführt. WSe_2 konnte bei Raumtemperatur erfolgreich abgebildet werden. Aufgrund der geringen Oberflächenzustandsdichte zeigt das verwendete p-dotierte WSe_2 eine für diese Materialien typische Gleichrichter-Kennlinie und erlaubt topographische Abbildung daher nur bei negativen Spitzenspannungen.

Erstmals konnte WSe_2 auch bei 4,6 K mit Hilfe von laserinduzierten Ladungsträgern mit dem STM untersucht werden. Auch hier wird eine gleichrichtende Kennlinie gefunden, bei der das Einsetzen des Stroms jedoch vom Spitze-Probe-Abstand abhängt. Dieses Verhalten kann unter Berücksichtigung einer Ladungsträgerdiffusion erklärt werden.

Das Aufbringen von Natrium bei 4,6 K führt zu einer erhöhten Elektronendichte im Leitungsband von WSe_2 , die zu einem Stromfluß bei positiven Spitzenspannungen führt. Natrium zeigt ab der dritten Lage periodische Streifenmuster, deren Ursache zur Zeit noch nicht geklärt ist.

Anhang A

Kontakt-Belegung des Raumtemperatur-STMs



Die Signale X+,X-,Y+,Y- und Z bezeichnen die Segmente des Scanner-Piezos. A,B und I sind die Segmente der Grobannäherungspiezos. Sie sind in zwei Gruppen 1 und 2 herausgeführt und heißen demzufolge 1A,1B,1I,2A,2B und 2I. U und I stehen für die Tunnelspannung und den zu messenden Tunnelstrom. GND ist das Masse Potential, IGND die separat verlegte Masse für den Tunnelstrom.

Anhang B

Rauschen und Auflösung der modifizierten STM-Elektronik

Alle Rausch-Angaben sind im normalen Betrieb mit allen Komponenten gemessen und geben somit das gesamte Rauschen des jeweiligen Signals an. Das Eigenrauschen von Einzelkomponenten ist deutlich geringer und hier nicht aufgeführt.

Die Umrechnung der Hochspannungswerte in Auslenkungen des Scanner-Piezos erfolgte mit den experimentell ermittelten Piezokonstanten von

$$c_{xy} = 90 \frac{\text{\AA}}{\text{V}}, \quad (\text{B.1a})$$

und

$$c_z = 18 \frac{\text{\AA}}{\text{V}}. \quad (\text{B.1b})$$

B.1 Steuersignale

	XYZ-Steuerspannungen	Tunnelspannung
Spannungs-Rauschen	$(160 \pm 10) \mu\text{V}_{\text{pp}}$	$(160 \pm 10) \mu\text{V}_{\text{pp}}$
Bitauflösung: ohne Abschwächer	0,31 mV	0,31 mV
Bitauflösung: mit Abschwächer	bis $1,5 \mu\text{V}$	$31 \mu\text{V} / 3,1 \mu\text{V}$
Bandbreite:	10 kHz	10 kHz

B.2 XY-Hochspannungssignale

	Hochspannung, Verstärkung $g = 16$	Hochspannung, Verstärkung $g = 4$
Spannungs-Rauschen	$(420 \pm 40) \mu\text{V}_{\text{pp}}$	$(240 \pm 15) \mu\text{V}_{\text{pp}}$
Bitauflösung: ohne Abschwächer	4,9 mV	1,2 mV
Bitauflösung: mit Abschwächer	bis $24,5 \mu\text{V}$	bis $6,1 \mu\text{V}$
Bandbreite:	1 kHz	1 kHz
<i>xy</i> -Scanner: Rauschen	$(37 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$	$(22 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$
<i>xy</i> -Scanner: Auflösung ohne Abschwächer	0,44 \AA	0,11 \AA
<i>xy</i> -Scanner: Auflösung mit Abschwächer	bis $22,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$	bis $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$

B.3 Z-Hochspannungssignale

	Hochspannung, Verstärkung $g = 16$	Hochspannung, Verstärkung $g = 4$
Spannungs-Rauschen	$(690 \pm 50) \mu\text{V}_{\text{pp}}^1$	$(290 \pm 15) \mu\text{V}_{\text{pp}}^1$
Bitauflösung: ohne Abschwächer	4,9 mV	1,2 mV
Bitauflösung: mit Abschwächer	bis $24,5 \mu\text{V}$	bis $6,1 \mu\text{V}$
Bandbreite:	$(1/2,5/5/10) \text{ kHz}$	$(1/2,5/5/10) \text{ kHz}$
<i>z</i> -Scanner: Rauschen	$(12,4 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$	$(5,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$
<i>z</i> -Scanner: Auflösung ohne Abschwächer	$88 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$	$22 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$
<i>z</i> -Scanner: Auflösung mit Abschwächer	bis $0,44 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$	bis $0,11 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$

¹gemessen bei 10 kHz Bandbreite

Literaturverzeichnis

- [1] AKARI, S., M. STACHEL, H. BIRK, E. SCHRECK, M. LUX und K. DRANSFELD: *Anomalous voltage dependence of tunneling microscopy in WSe_2* . Journal of Microscopy, 152:521 – 526, 1988.
- [2] APPELBAUM, J. A. und W. F. BRINKMANN: *Theory of Many-Body Effects in Tunneling*. Physical Review, 186(2):464–470, 1969.
- [3] BADER, M., J. HAASE, K.-H. FRANK, A. PUSCHMANN und A. OTTO: *Orientalional Phase Transition in the System Pyridin/ $Ag(111)$: A Near-Edge X-Ray-Absorbption Fine Structure Study*. Physical Review Letters, 56(18):1921 – 1924, 1986.
- [4] BANDY, B. J., D. R. LLOYD und N. V. RICHARDSON: *Selection rules in photoemission from adsorbates: Pyridine adsorbed on Copper*. Surface Science, 89(1 - 3):344 – 353, 1979.
- [5] BARTH, J. V., H. BRUNE, G. ERTL und R. J. BEHM: *Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed $Au(111)$ surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects*. Physical Review B, 42(15):9307 – 9318, 1990.
- [6] BIEGELSEN, D. K., F. A. PONCE, J. C. TRAMONTANA und S. M. KOCH: *Ion milled tips for scanning tunneling microscopy*. Applied Physics Letters, 50(11):696 – 698, 1987.
- [7] BINNIG, G., H. ROHRER, C. GERBER und E. WEIBEL: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, 49(1):57 – 61, 1982.
- [8] BINNIG, G., H. ROHRER, C. GERBER und E. WEIBEL: *(111) facets as the origin of reconstructed $Au(110)$ surfaces*. Surface Science, 131:L379 – L384, 1983.
- [9] BOBISCH, C., A. BANNANI, T. WAGNER, M. GABRIEL, M. STÖHR und R. MÖLLER: *STM Study Of Thin Films: 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic-Dianhydride (PTCDA) on $CU(111)$* . Konferenzbeitrag: European Conference of Surface Science 21 in Malmö 2002 (ECOSS 21), 2002.
- [10] BÖHLER, A., P. URBACH, D. AMMERMANN und W. KOWALSKY: *Organic molecular beam deposition: technology and applications in electronics and photonics*. Material Science and Engineering B, 51:58–65, 1998.

- [11] BÖHRINGER, M., W.-D. SCHNEIDER, R. BERNDT, K. GLÖCKLER, M. SOKOŁOWSKI und E. UMBACH: *Corrugation reversal in scanning tunneling microscope of organic molecules*. Physical Review B, 57(7):4081 – 4087, 1998.
- [12] BONNELL, D. (Hrsg.): *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques, and Applications*. Wiley-VCH, 2. Aufl., 2001.
- [13] BOUREZG, R., G. COUTURIER, J. SALARDENNE, J. P. DOUMERC und F. LÉVY: *Interface of n-type WSe₂ photoanodes in aqueous solutions. II. Photoelectrochemical properties*. Physical Review B, 46(23):15411 – 15415, 1992.
- [14] BOUREZG, R., G. COUTURIER, J. SALARDENNE und F. LÉVY: *Interface of n-type WSe₂ photoanodes in aqueous solutions. I. Electrical properties*. Physical Review B, 46(23):15404 – 15410, 1992.
- [15] CAHILL, D. G. und R. J. HAMERS: *Surface photovoltage of Ag on Si(111)-7 × 7 by scanning tunneling microscopy*. Physical Review B, 44(3):1387 – 1390, 1991.
- [16] CARTWRIGHT, M.: *Fourier Methods for mathematicians, scientists and engineers*. Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1990.
- [17] CHEN, C. J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 1993.
- [18] CHEN, W., V. MADHAVAN, T. JAMNEALA und M. F. CROMMIE: *Scanning Tunneling Microscopy Observation of an Electronic Superlattice at the Surface of Clean Gold*. Physical Review Letters, 80(7):1469–1472, 1998.
- [19] CLAESSENS, C. G. und J. F. STODDART: *π - π Interaction in self-assembly*. Journal of Physical Organic Chemistry, 10(10):254 – 272, 1998.
- [20] COEHORN, R., C. HAAS, J. DIJKSTRA, C. J. F. FLIPSE, R. A. DE GROOT und A. WOLD: *Electronic structure of MoSe₂, MoS₂, and WSe₂. I. Band structure calculations and photoelectron spectroscopy*. Physical Review B, 35(12):6195 – 6202, 1987.
- [21] COEHORN, R., C. HAAS und R. A. DE GROOT: *Electronic structure of MoSe₂, MoS₂, and WSe₂. II. The nature of the optical band gaps*. Physical Review B, 35(12):6203 – 6206, 1987.
- [22] COLEMAN, R. V., B. DRAKE, P. K. HANSMA und G. SLOUGH: *Charge-density Waves Observed with a Tunneling Microscope*. Physical Review Letters, 55(4):394 – 397, 1985.
- [23] DAVIS, S. M. und J. C. CARVER: *Oxygen chemisorption at defect sites in MoS₂ and ReS₂ basal plane surfaces*. Applications of Surface Science, 20:193–198, 1984.
- [24] DEMUTH, J. E., P. AVOURIS und P. N. SANDA: *High resolution electron energy loss studies of pyridine, benzene, and pyrazine on Ag(111)*. J. Vac. Sci. Technol., 20(3):588, 1982.

- [25] DEMUTH, J. E. und P. N. SANDA: *Observation of Charge-Transfer States for Pyridine Chemisorbed on Ag(111)*. Physical Review Letters, 47(1):57 – 60, 1981.
- [26] DINARDO, N. J., J. DEMUTH und P. AVOURIS: *Molecular orientation effects on the electronic excitations of chemisorbed pyridine on Ni(001)*. J. Vac. Sci. Technol. A, S. 1015 – 1016, 1984.
- [27] DOMKE, C., P. EBERT, M. HEINRICH und K. URBAN: *Microscopic identification of the compensation mechanisms in Si-doped GaAs*. Physical Review B, 54(15):10288–10291, 1996.
- [28] DUGAEV, V. K.: *Mechanism of Bipolar Diffusion of Intercalated Ions in Layered Crystals*. Physica status solidi(b), 219:31 – 37, 2000.
- [29] EL-BATANOUNY, M., S. BURDICK, K. M. MARTINI und P. STANCIOFF: *Double-Sine-Gordon Solitons: A Modell or Misfit Dislocations on the Au(111) Reconstructed Surface*. Physical Review Letters, 58(26):2762–2765, 1987.
- [30] ERCOLESI, F., M. PARRINELLO und E. TOSATTI: *Simulation of gold in the glue model*. Philosophical Magazine A, 58(1):213 – 226, 1988.
- [31] FAN, F.-R. F. und A. R. BARD: *Photoassisted Scanning Tunneling Microscopy and Tunneling Spectroscopy of n-Type Tungsten Diselenide (n-WSe₂) Single Crystals*. Journal of Physical Chemistry, 97:1431 – 1436, 1993.
- [32] FEENSTRA, R. M. und P. MÅRTENSSON: *Fermi-Level Pinning at the Sb/GaAs(110) Surface Studied by Scanning Tunneling Spectroscopy*. Physical Review Letters, 61(4):447–450, 1988.
- [33] FEENSTRA, R. M., J. A. STROSCIO und A. P. FEIN: *Tunneling Spectroscopy of the Si(111) 2 × 1 Surface*. Surface Science, 181:295–306, 1987.
- [34] FEENSTRA, R. M., J. A. STROSCIO, J. TERSOFF und A. P. FEIN: *Atom-Selective Imaging on the GaAs(110) Surface*. Physical Review Letters, 58(12):1192–1195, 1987.
- [35] FEUCHTWANG, T. E., P. H. CUTLER und N. M. MISKOVSKY: *A theory of vacuum tunneling microscopy*. Physics Letters A, 99(4):167–171, 1983.
- [36] FINTEIS, T., M. HENGESBERGER, T. STRAUB, K. FAUTH, R. CLASSEN, P. AUER, P. STEINER, S. HÜFNER, S. BLAHA, M. VÖGT, M. LUX-STEINER und E. BUCHER: *Occupied and unoccupied electronic band structure of WSe₂*. Physical Review B, 55(16):10400 – 10411, 1997.
- [37] FLEISCHAUER, P. D., J. R. LINCE, P. A. BERTRAND und R. BAUER: *Electronic Structure and Lubrication Properties of MoS₂: A Qualitative Molecular Orbital Approach*. Langmuir, 5:1009 – 1015, 1989.
- [38] FREY, H. und G. KIENEL: *Dünnschicht Technologie*. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1987.

- [39] FRIES, T., C. BECKER, K. WANDELT, G. SCHMID und K. FAUTH: *STM and PES investigations on metal-organic gold clusters*. Physica-Status-Solidi-A, 131(1):29 – 30, 1992.
- [40] FUCHS, H. und K. DRANSFELD: *Molecular resolution of Langmuir-Blodgett monolayers on tungsten diselenide by scanning tunneling microscopy*. Zeitschrift für Physik B (Condensed Matter), 80(3):389 – 392, 1990.
- [41] GABRIEL, M., M. STÖHR und R. MÖLLER: *Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Cu(110) studied by STM*. Applied Physics A, 74:303 – 305, 2002.
- [42] GAISCH, R.: *Scanning Tunneling Microscopy in Ultra High Vacuum at Low Temperatures*. Doktorarbeit, Université de Lausanne, Faculté des Sciences, 1994.
- [43] GAZIT, E.: *A possible role for π -stacking in the self-assembly of amyloid fibrils*. The FASEB Journal, 16:77 – 83, 2002.
- [44] GIMZEWSKI, J. K., R. BERNDT und R. R. SCHLITTLER: *Observation of the temporal evolution of the (1×2) reconstructed Au(110) surface using scanning tunneling microscopy*. Vacuum Science & Technology B, 9(2):897 – 901, 1991.
- [45] GIMZEWSKI, J. K., R. BERNDT und R. R. SCHLITTLER: *Scanning-tunneling-microscope study of antiphase domain boundaries, dislocations, and local mass transport on Au(110) surfaces*. Physical Review B, 45(12):6844 – 6857, 1992.
- [46] GLÖCKLER, K., C. SEIDEL, A. SOUKOPP, M. SOKOLOWSKI, E. UMBACH, M. BÖHRINGER, R. BERNDT und W.-D. SCHNEIDER: *Highly ordered structures and submolecular scanning tunneling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110)*. Surface Science, 405(1):1 – 20, 1998.
- [47] GOMER, R.: *Field emission, field ionisation, and field desorption*. Surface Science, 299 / 300:129 – 152, 1994.
- [48] GRAFSTRÖM, S.: *Photoassisted scanning tunneling microscopy*. Journal of Applied Physics, 91(4):1717 – 1753, 2002.
- [49] GRÜNER, G.: *The dynamics of charge-density waves*. Review of Modern Physics, 60(4):1129 – 1181, 1988.
- [50] HENSON, T. D., D. SARID und L. S. BELL: *STM of layered-structure semiconductors*. Journal of Microscopy, 152:467 – 472, 1988.
- [51] HIESGEN, R., D. MEISSNER und W. SCHMICKLER: *Tip effects in the scanning tunneling microscopy of semiconductor electrodes*. Surface Science, 479:183 – 190, 2001.
- [52] HIESGEN, R., H. SCHÖNHERR, S. KUMAR, H. RINGSORF und D. MEISSNER: *Scanning tunneling microscopy investigations of tricycloquinazoline liquid crystals on gold*. Thin Solid Films, 358(1 - 2):241 – 249, 2000.

- [53] HOFFMANN, G., J. KLIEWER und R. BERNDT: *Luminescence from Metallic Quantum Wells in a Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review Letters, 87(17):176803 – 176806, 2001.
- [54] HÖVEL, S., C. KOLCEZEWSKI, M. WÜHN, J. ALBERS, K. WEISS, V. STAEMMLER und C. WÖLL: *Pyridin adsorption on the polar ZnO(0001) surface: Zn termination versus O termination*. Journal of Chemical Physics, 112(8):3909 – 3916, 2000.
- [55] JANIÁK, C.: *A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands*. Dalton Transaction, 2000(21):3885 – 3896, 2000.
- [56] JENSEN, H.: *Zusammenbau eines Rastertunnelmikroskops und erste Messungen an einkristallinen Metalloberflächen*. Diplomarbeit, Christian Albrechts Universität zu Kiel, 2003.
- [57] JOHN T. YATES, J.: *Experimental Innovations in Surface Science*. Springer-Verlag New York, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [58] JOHNSON, M. B., O. ALBREKTSSEN, R. M. FEENSTRA und H. W. M. SALEMINK: *Direct imaging of dopants in GaAs with cross-sectional scanning tunneling microscopy*. Applied Physics Letters, 63(21):2923–2925, 1993.
- [59] KENDRICK, C. und A. KAHN: *Organic-inorganic interfaces: principles of quasi-epitaxy of a molecular semiconductor on inorganic compound semiconductors*. Applied Surface Science, 123-124:405 – 411, 1998.
- [60] KLEIN, A., P. DOLATZOGLOU, M. LUX-STEINER und E. BUCHER: *Influence of material synthesis and doping on the transport properties of WSe₂ single crystals grown by selenium transport*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 46:175 – 186, 1997.
- [61] KLEIN, A., Y. TOMM, R. SCHLAF, C. PETTENKOFER, W. JAEGERMANN, M. LUX-STEINER und E. BUCHER: *Photovoltaic properties of WSe₂ single-crystals studied by photoelectron spectroscopy*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 51:181 – 191, 1998.
- [62] KLIEWER, J. und R. BERNDT: *Local spectroscopy of two-dimensional states in Na films on Cu(100)*. Applied Physics A, 72:155 – 157, 2001.
- [63] KLIEWER, J. U.: *Dynamics and Manipulation of Surface States*. Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2000.
- [64] KLITSNER, T., R. S. BECKER und J. S. VICKERS: *Observation of the effect of tip electronic states on tunnel spectra acquired with the scanning tunneling microscope*. Physical Review B, 41(6):3837–3841, 1990.
- [65] KRAUSE, B., A. C. DÜRR, K. A. RITLEY, F. SCHREIBER, H. DORSCH und D. SMILGIES: *On the coexistence of different polymorphs in organic epitaxy: α and β phase of PTCDA on Ag(111)*. Applied Surface Science, 175 - 176:332 – 336, 2001.

- [66] KREIS, C., S. WERTH, R. ADELUNG, L. KIPP, M. SKIBOWSKI, D. VOŠ, P. KRÜGER, A. MAZUR und J. POLLMANN: *Surface resonances at transition metal dichalcogenite heterostructures*. Physical Review B, 65(15):153314–153317, 2002.
- [67] KUNTZE, J.: *persönliche Mitteilung*.
- [68] LANG, N. D.: *Apparent Size of an Atom in the Scanning Tunneling Microscope as a Function of Bias*. Physical Review Letters, 58(1):45–48, 1987.
- [69] LAUHON, L. J. und W. HO: *Electronic and vibrational excitation of single molecules with a scanning tunneling microscope*. Surface Science, 451:219–225, 2000.
- [70] LAUHON, L. J. und W. HO: *Single-Molecule Chemistry and Vibrational Spectroscopy: Pyridine and Benzene on Cu(001)*. The Journal of Physical Chemistry A, 104:2463–2467, 2000.
- [71] LUDWIG, C., B. GOMPF, W. GLATZ, J. PETERSEN, W. EISENMENGER, M. MÖBIUS, U. ZIMMERMANN und N. KARL: *Video-STM, LEED and X-ray diffraction investigations of PTCDA on graphite*. Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter, 86:397 – 404, 1992.
- [72] MAHALU, D., L. MARGULIS, A. WOLD und R. TENNE: *Preparation of WSe₂ surfaces with high photoactivity*. Physical Review B, 45(4):1943 – 1946, 1992.
- [73] MÅRTENSSON, P. und R. M. FEENSTRA: *Geometric and electronic structure of antimony on the GaAs(110) surface studied by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review B, 39(11):7744–7753, 1989.
- [74] MAUCH, I., G. KAINDL und A. BAUER: *Formation of NaCl stripes on Cu(100)*. Surface Science, 522:27 – 33, 2003.
- [75] MAYER, T., A. KLEIN, O. LANG, C. PETTENKOFER und W. JAEGERMANN: *H₂O adsorption on the layered chalcogenide semiconductors WSe₂, InSe and GaSe*. Surface Science, 267/270:909 – 914, 1992.
- [76] MERCK KGAA: *Sicherheitsdatenblatt zu Artikel ‚Pyridin reinst‘*. Artikelnummer: 107462.
- [77] MÖBUS, M., N. KARL und T. KOBAYASHI: *Structure of perylene-tetracarboxylic-dianhydride thin films on alkali halide crystal substrates*. Journal of Crystal Growth, 116(3-4):495–504, 1992.
- [78] MOENCH, W.: *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 3. Aufl., 2001.
- [79] MORTIMER, C. E.: *Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- [80] N. NICOARA AND O. CUSTANCE AND D. GRANADOS AND J. M. GARCÍA AND J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ AND A. M. BARÓ AND J. MÉNDEZ: *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy on organic PTCDA films deposited on sulfur passivated GaAs(001)*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15:S2619 – S2629, 2003.

- [81] NARASIMHAN, S. und D. VANDERBILT: *Elastic Stress Domains and the Herringbone Reconstruction on Au(111)*. Physical Review Letters, 69(10):1564 – 1567, 1992.
- [82] NG, K.-O. und D. VANDERBILT: *Stability of periodic domain structures in a two-dimensional dipolar model*. Physical Review B, 52(3):2177 – 2183, 1995.
- [83] PIANCASTELLI, M. N., M. K. KELLY, G. MARGARITONDO, D. J. FRANKEL und G. J. LAPEYRE: *Temperature-dependent absorption of aromatic molecules on silicon*. Physical Review B, 34(4):2511 – 2516, 1986.
- [84] PIANCASTELLI, M. N., M. K. KELLY, G. MARGARITONDO, J. A. D. J. FRANKEL und G. J. LAPEYRE: *Pyridine on cleaved Si(111): Analysis of the vibrational modes and nature of the chemisorption process*. Physical Review B, 32(4):2351 – 2355, 1985.
- [85] POHL, D. W.: *Some design criteria in scanning tunneling microscopy*. IBM Journal of Research and Development, 30(4):417 – 427, 1986.
- [86] POHL, D. W.: *Sawtooth Nanometer Slider: A Versatile Low Voltage Piezoelectric Translation Device*. Surface Science, 181:174 – 175, 1987.
- [87] RAVELO, R. und M. EL-BATANOUNY: *Molecular-dynamics studies of temperature-dependent structural transitions on fcc(111) metallic surfaces*. Physical Review B, 47(19):12771 – 12784, 1993.
- [88] REPAIN, V., G. BAUDOT, H. ELLMER und S. ROUSSET: *Ordered growth of cobalt nanostructures on a Au(111) vicinal surface: nucleation mechanisms and temperature behavior*. Materials Science and Engineering B, 96:178 – 187, 2002.
- [89] ROUSSET, S., V. REPAIN, G. BAUDOT, H. ELLMER, Y. GARREAU, V. ETGENS, J. BERROIR, B. CROSET, M. SOTTO, P. ZEPPENFELD, J. FERRÉ, J. JAMET, C. CHAPPERT und J. LECOEUR: *Self-ordering on crystal surfaces: fundamentals and applications*. Materials Science and Engineering B, 96:169 – 177, 2002.
- [90] RUSSELL, A. M. und D. A. TORCHIA: *Harmonic Analysis in Systems using Phase Sensitive Detectors*. The Review of Scientific Instruments, 33(4):442–444, 1962.
- [91] SCHELLENBERGER, A., R. SCHLAF, C. PETTENKOFER und W. JAEGERMANN: *Synchrotron-induced surface-photovoltage saturation at intercalated Na/WSe₂ interfaces*. Physical Review B, 45(7):3538 – 3545, 1992.
- [92] SCHLAF, R., A. KLEIN, C. PETTENKOFER und W. JAEGERMANN: *Laterally inhomogeneous surface-potential distribution and photovoltage at clustered In/WSe₂(0001) interfaces*. Physical Review B, 48(19):14242–14252, 1993.
- [93] SCHMIDT, P.: *Nachweisoptiken für Licht aus Rastertunnelexperimenten*. Diplomarbeit, Christian Albrechts Universität zu Kiel, 2003.

- [94] SCHMITZ-HÜBSCH, T., T. FRITZ, F. SELLAM, R. STAUB und K. LEO: *Epitaxial growth of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride on Au(111): A STM and RHEED study*. Physical Review B, 55(12):7972 – 7976, 1997.
- [95] SCHMITZ-HÜBSCH, T., T. FRITZ, R. STAUB, A. BACK, N. R. ARMSTRONG und K. LEO: *Structure of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride grown on reconstructed and unreconstructed Au(100)*. Surface Science, 437(1 - 2):163 – 172, 1999.
- [96] SHIROTA, N., S. YAGI, M. TANIGUCHI und E. HASHIMOTO: *Molecular adsorption of CH₃CN and C₅H₅N of Si(111) 7 × 7*. Journal of Vacuum Science and Technologie A, 18(5):2578, 2000.
- [97] SOMMERHALTER, C., T. W. MATTHES, J. BONEBERG und P. LEIDERER: *Tunneling spectroscopy on semiconductors with low surface state density*. Journal of Vacuum Science and Technology B, 15(6):1876 – 1883, 1997.
- [98] STOCKHAUSEN, J.: *Aufbau und Test eines Tieftemperaturrastertunnelmikroskops*. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1999.
- [99] STÖHR, M., M. GABRIEL und R. MÖLLER: *Analysis of the three-dimensional structure of a small crystallite by scanning tunneling microscopy: Multilayer films of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Cu(110)*. Europhysics letters, 59(3):423 – 429, 2002.
- [100] STÖHR, M., M. GABRIEL und R. MÖLLER: *Investigation of the growth of PTCDA on Cu(110): an STM study*. Surface Science, 507 - 510:330 – 334, 2002.
- [101] STRAUB, T., K. FAUTH, T. FINTEIS, M. HENGESBERGER, R. CLAESSEN, P. STEINER und S. HÜFNER: *Valence-band maximum in the layered semiconductor WSe₂: Application of constant-energy contour mapping by photoemission*. Physical Review B, 53(24):R16152 – R16155, 1996.
- [102] SUN, S. und E. R. BERNSTEIN: *Aromatic van der Waals Clusters: Structure and Nonrigidity*. The journal of Physical Chemistry, 100:13348 – 13366, 1996.
- [103] SZE, S. M.: *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., 2. Aufl., 1981.
- [104] TAKEUCHI, N., C. T. CHAN und K. M. HO: *Au(111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure*. Physical Review B, 43(17):13899 – 13906, 1991.
- [105] TERSOFF, J. und D. R. HAMANN: *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review Letters, 50(25):1998–2001, 1983.
- [106] TERSOFF, J. und D. R. HAMANN: *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review B, 31(2):805–813, 1985.

- [107] TRAVING, M., M. BOEHME, L. KIPP, M. SKIBOWSKI, F. STARROST, E. E. KRASOVSKII, A. PERLOV und W. SCHATTKE: *Electronic structure of WSe₂: A combined photoemission and inverse photoemission study*. Physical Review B, 55(16):10392 – 10399, 1997.
- [108] TSONG, T. T.: *Atom-probe field ion microscopy and applications to surface science*. Surface Science, 299 / 300:153 – 169, 1994.
- [109] TYLISZCZAK, T., F. ESPOSTO und A. P. HITCHCOCK: *First Observation by Reflection-Electron-Energy-Loss Spectroscopy of Carbon and Nitrogen K-Shell Near-Edge Spectra of Chemisorbed Molecules*. Physical Review Letters, 62(21):2551 – 2554, 1989.
- [110] TYLISZCZAK, T. und A. P. HITCHCOCK: *Near-edge electron energy loss fine structure: Core excitation of chemisorbed molecules in the laboratory*. J. Vac. Sci. Technol. A, 8:2552–2556, 1990.
- [111] UKRAINTSEV, V. A.: *Data evaluation technique for electron-tunneling spectroscopy*. Physical Review B, 53(16):11176–11185, 1996.
- [112] UMBACH, E., K. GLÖCKLER und M. SOKOLOWSKI: *Surface "architecture" with large organic molecules: interface order and epitaxy*. Surface Science, 402 - 404:20–31, 1998.
- [113] VARIAN DEUTSCHLAND GMBH: *Produktinformation, Hot Filament Type, Bayard Alpert, UHV 24*.
- [114] WALTER, W. und W. FRANCKE: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 23. Aufl., 1998.
- [115] WIESENDANGER, R.: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [116] WILSON, J. A. und A. D. YOFFE: *The Transition Metal Dichalcogenides*. Advances in physics, 18:193 – 335, 1969.
- [117] WÖLL, C., S. CHIANG, R. J. WILSON und P. H. LIPPEL: *Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy*. Physical Review B, 39(11):7988–7991, 1989.
- [118] WOODRUFF, D. P. und T. A. DELCHAR: *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge University Press, 2. Aufl., 1994.
- [119] WÖRTGE, M., S. DEY, S. GRAFSTRÖM, T. HAGEN, J. KOWALSKY, R. NEUMANN und O. PROBST: *An ultrahigh-vacuum system for STM studies*. Review of Scientific Instruments, 65(8):2523 – 2526, 1994.
- [120] WU, X. L. und C. M. LIEBER: *Determination of the structural and the electronic properties of surfaces using scanning tunneling microscopy coupled with chemical modifications*. Journal of American Chemical Society, 110:5200 – 5201, 1988.
- [121] WU, X. L. und C. M. LIEBER: *Scanning Tunneling Microscopy Investigations of a New Charge Density Wave Phase in Niobium-Doped Tantalum Disulfide*. Journal of American Chemical Society, 111:2731 – 2733, 1989.

- [122] WU, X. L. und C. M. LIEBER: *Direct characterisation of charge-density-wave defects in titanium-doped TaSe₂ by scanning tunneling microscopy*. Physical Review B, 48(2):1239 – 1242, 1990.
- [123] YAGI, S., N. SHIROTA, M. TANIGUCHI und E. HASHIMOTO: *Structural study of C₅H₅N on Si(111)-(7 × 7)*. Surface Science, 454 - 456:157 –160, 2000.
- [124] ZENG, J. F., X. LIU, E. R. WEBER, D. F. OGLETREE und M. SALMERON: *Si donors (Si_Ga) in GaAs observed by scanning tunneling microscopy*. Journal of Vacuum Science and Technologie B, 12(3):2104–2106, 1994.
- [125] ZONG, Q., C. GAHL und M. WOLF: *Two-photon photoemission spectroscopy of pyridine adsorbed on Cu(111)*. Surface Science, 496:21–32, 2002.

Danksagung

Ich bedanke mich bei . . .

Prof. Dr. Richard Berndt für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können, für viele wertvolle Hilfen und Tips und das stets unkomplizierte Arbeitsklima.

Dr. Jörg Klierer und Dr. Laurent Libioule, die mir noch in Aachen bei den ersten Entwürfen der Anlage mit Rat und Tat zur Seite standen.

Herrn Kordt und allen Mitarbeitern der Aachener Werkstatt, die erste Teile für die entstehende UHV-Anlage bauten.

Herrn Suhren, Herrn Brix und allen Mitarbeitern der Kieler Werkstatt, die den Großteil der neuen UHV-Anlage bauten.

Herrn Müller, Herrn Scholz, Herrn Holz und Herrn Brix für die tatkräftige Unterstützung bei der Einrichtung des neuen Kieler Labors.

unseren Sekretärinnen, Frau Seeger, Frau Götzke, Frau Müller-Puffe und Frau Krebs, die mich sicher durch alle Formulare leiteten und mir viele Schreibarbeiten abnahmen.

Herrn Dr. Fischer und allen Mitarbeitern der zentralen Verwaltung, die alle Probleme bei Bestellungen lösten.

unseren Technikern, Herrn Neubauer, Herrn Börst, Herrn Krüger, Herrn Stiller, Herrn Jakobs und den Mitarbeitern der zentralen Elektronikwerkstatt, die mir bei vielen Problemen zur Seite standen. Insbesondere Jörg Neubauer danke ich für den unermüdlichen Eifer beim Bau der neuen Elektronik-Komponenten.

Dr. Jörg Kröger für die tatkräftige Unterstützung bei den Tieftemperatur-Experimenten, für viele hilfreiche Diskussionen und das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit.

der restlichen Kieler Arbeitsgruppe, Dr. Jens Kuntze, Dr. Laurent Limot, Dr. Germar Hoffmann, Dr. Thomas Maroutian, Thomas von Hofe, Patrick Schmidt, Henning Jensen, Hongna Wang und Ge Xin. Habt Dank für das Korrekturlesen, wertvolle Tips und die vielen ungezählten Hilfen.

Dr. Jürgen Rathlev für die prompte Hilfe bei Computerproblemen.

Prof. Dr. Michael Skibowski und Prof. Dr. Lutz Kipp für die Bereitstellung der Schichtkristalle.

Dr. Sönke Harm, Dr. Rainer Adlung, Dr. Julia Brandt und Olaf Seifarth
für die Einführung in die Welt der Schichtkristalle.

Prof. Dr. Moritz Sokolowski für die Bereitstellung der PTCDA-
Molekülkristalle.

meiner Frau Barbara und meiner Tochter Anne, für die aufgebrachte Ge-
duld und Unterstützung.

Lebenslauf

Name:	Jürgens
Vorname:	Thomas
Geburtsdatum:	15. Januar 1969
Geburtsort:	Olsberg
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet, Vater einer Tochter
August 1975 – Juni 1979:	Grundschule St. Martinus, Bigge
August 1979 – Juni 1985:	Städtische Realschule, Olsberg
August 1985 – Juni 1988:	Gymnasium der Benediktiner, Meschede
Juni 1988:	Abitur
Oktober 1988 – Juli 1998:	Physikstudium an der RWTH Aachen
März 1992:	Vordiplom in Physik
März 1997 – Juli 1998:	Diplomarbeit am II. Physikalischen Institut bei Prof. Dr. R. Berndt mit dem Thema <i>Aufbau und Test eines Ultrahochvakuum-Kerr-Meßplatzes</i>
Juli 1998:	Diplom in Physik
August 1998:	Beginn der Promotion an der RWTH Aachen bei Prof. Dr. R. Berndt
Juli 1999:	Wechsel an die Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Rahmen eines Institutssumzuges
Juli 1999 – Dezember 2003:	wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Kiel.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich diese Arbeit selbständig unter der Beratung meiner wissenschaftlichen Lehrer und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln erstellt habe. Diese Arbeit wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Frühere Promotionsversuche wurden von mir nicht vorgenommen.

Kiel, den

