

Rastertunnelmikroskopie kombiniert mit optischen Methoden und ihre Anwendung für opto-elektronische Experimente an nanoskopischen Strukturen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des Dr. rer. nat.
im Fachbereich Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von:

Volker Jacobsen

geboren in Karlsruhe

Mainz, Mai 2004

Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2004

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2001 bis April 2004 unter der Betreuung von Prof. Dr. W. Knoll und Dr. M. Kreiter am Max-Planck Institut für Polymerforschung in Mainz angefertigt. Ein Teil der Daten ist in der Zeit von Januar bis Juni 2001 während eines Forschungsaufenthalts am RIKEN in Wako (Japan), Frontier Research System, Labor Dr. M. Hara entstanden.

Für finanzielle Unterstützung dankt der Autor dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) Förderkennzeichen 03N6500 „Zentrum für multifunktionelle Werkstoffe und miniaturisierte Funktionseinheiten“, dem German-Israeli Project on Future-oriented Topics (DIP, Grant D 3.1) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), SPP 1072 „Halbleiter und Metallcluster als Bausteine für organisierte Strukturen“.

Der Autor freut sich über Kommentare an volker.jacobsen@gmx.de.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Rastertunnelmikroskopie kombiniert mit optischen Methoden	6
2.1	Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie	6
2.2	Konzeption des Aufbaus	8
2.2.1	Zielsetzung	8
2.2.2	Invertiertes STM und optische Detektion von oben	9
2.3	Das Rastersondenmikroskop	10
2.3.1	Scankopf	10
2.3.2	Grobannäherung	12
2.3.3	Schwingungsisolation	13
2.3.4	STM-Regelkreis und Datenerfassung	13
2.3.5	STM-Spitzen	15
2.3.6	Kalibration	16
2.4	Das optische Mikroskop	17
2.4.1	Optischer Aufbau	17
2.4.2	Laterale Justage des Fokus	19
2.4.3	Faseroptik	21
2.5	Zusammenfassung	22
3	Tunnelspektroskopische Methoden	23
3.1	Grundlagen der Tunnelspektroskopie	23
3.1.1	Spektroskopie der lokalen elektronischen Zustandsdichte	23
3.1.2	Interpretation der differentiellen Leitfähigkeit	25
3.1.3	Spektroskopie der lokalen Austrittsarbeit	26
3.2	Spektroskopie bei variablem Tunnelabstand	26
3.3	Experimentelles	28
3.3.1	Aufbau und Messmodi	28
3.3.2	Abstandsstabilität der Tunnelbarriere	29
3.4	Dynamische Tunnelmikroskopie zur Messung in elektrisch leitendem Medium	32
3.4.1	Motivation	32
3.4.2	Funktionsbeweis ohne Faraday-Strom	35
3.4.3	Messungen in leitfähiger Flüssigkeit	36
3.4.4	Anwendungsvorschlag	37
3.5	Zusammenfassung	40

4	Elektronentransport in photoelektrochemischen Solarzellen	41
4.1	Einleitung	41
4.1.1	Elementare Funktionsprinzipien photoelektrochemischer Solarzellen	41
4.1.2	Motivation für Einzelobjektstudien	43
4.2	Tunnelspektroskopische Charakterisierung des nanoporösen Titandioxid	44
4.2.1	Präparation und Experimentelles	44
4.2.2	Substratabhängige Tunnelspektren	46
4.2.3	Schichtdickenabhängige Tunnelspektren	47
4.2.4	Alterungsverhalten an Luft	51
4.2.5	Ortsaufgelöste Tunnelspektren	52
4.2.6	Resümee der experimentellen Daten	55
4.2.7	Diskussion	55
4.3	Lokale lichtinduzierte Ströme	59
4.3.1	Experimentelles	59
4.3.2	Abstandsabhängigkeit	62
4.3.3	Analyse der langreichweitigen Komponente	64
4.3.4	Analyse der kurzreichweitigen Komponente	66
4.3.5	Variation des Farbstoffs	78
4.3.6	Resümee der experimentellen Daten	78
4.3.7	Modellierung des Ladungsträgertransports im Titandioxid	80
4.3.8	Diskussion	88
4.3.9	Ausblick	97
4.4	Zusammenfassung	98
5	SNOM/STM mit komplett metallisierten „Apertur“-Spitzen	100
5.1	Grundlagen der optischen Rasternahfeldmikroskopie	100
5.1.1	Apertur-SNOM	100
5.1.2	Aperturlose SNOM	103
5.2	Komplett metallisierte „Apertur“-Spitzen	103
5.3	Präparation	105
5.3.1	Rasterelektronen-Mikroskopie zur Kontrolle der Spitzenpräparation	105
5.3.2	Glasfaserspitzen durch chemisches Ätzen	105
5.3.3	Goldbeschichtung der Spitzen	106
5.3.4	Apexmodifikation	107
5.3.5	Doppelwinklige Spitzen	110
5.4	Nahfeldoptische Charakterisierung	112
5.4.1	Abstandsabhängigkeit des optischen Signals	112
5.4.2	Lateral lokalisiertes Bleichen von Fluoreszenzmolekülen	114
5.4.3	Diskussion	117
5.5	Zusammenfassung	120
6	Optisch transparente Tunnelspitzen aus Sb-dotiertem Zinnoxid	121
6.1	Motivation	121

6.2	Experimentelles	122
6.3	Tunneleigenschaften der SbTO-Spitzen	122
6.4	STM-Elektrolumineszenz auf irregulär geformten Gold-Nanopartikeln	124
6.5	Zusammenfassung	126
7	Ko-adsorbierte selbstorganisierte Monolagen aus Oktanthiol und -dithiol	127
7.1	Einleitung	127
7.1.1	Mechanismus der molekularen Selbstorganisation an Oberflächen	127
7.1.2	Methoden der Herstellung gemischter SAMs	130
7.1.3	Ko-Assemblierung aus stark asymmetrischer Lösung	130
7.2	Präparation	131
7.2.1	Atomar glatte, polykristalline Gold-Oberflächen	131
7.2.2	Selbstassemblierung der Alkan(di)thiole	132
7.3	STM-Charakterisierung	132
7.3.1	1-Oktanthiol-SAMs	132
7.3.2	1,8-Oktandithiol-SAMs	133
7.3.3	Ko-assemblierte Oktanthiol- und Oktandithiol-SAMs	135
7.4	Diskussion	142
7.5	Zusammenfassung	145
8	Coulomb-Blockade-Experimente bei Umgebungsbedingungen	147
8.1	Motivation	147
8.1.1	Grundlagen zur Coulomb-Blockade	147
8.1.2	Optische Schaltung der Coulomb-Blockade	150
8.2	Präparation	151
8.2.1	Methoden zur Kontrolle der Präparationschemie	151
8.2.2	Optisch semitransparentes, polykristallines Gold	153
8.2.3	Dielektrischer Abstandshalter	154
8.2.4	Immobilisierung der Nanopartikel	157
8.3	Untersuchung der Tunnelcharakteristika	164
8.3.1	Tunnelspektroskopische Daten	164
8.3.2	Diskussion	167
8.4	Zusammenfassung	170
9	Zusammenfassung	171
	Literaturverzeichnis	175
	Abkürzungen und Formelzeichen	184
	Publikationsliste	187

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Aufbau eines Rastertunnelmikroskops in Kombination mit optischer Mikroskopie und deren Anwendung für nanoskopische elektro-optische Experimente. Gut 20 Jahre nach ihrer Erstveröffentlichung [16] ist die Tunnelmikroskopie gemeinsam mit der Rasterkraftmikroskopie die herausragende Technik zur Abbildung von Oberflächen im Ortsraum mit einer Auflösung bis in den sub-atomaren Bereich. Die Tunnelspektroskopie ermöglicht den lokalen Zugang zu einer Reihe von Größen, die auch optisch von Interesse sind, wie die elektronische Zustandsdichte, die Austrittsarbeit, die Besetzung und Energieniveaus von Elektronenzuständen, etc.. Der Tunnelstrom wird von einem starken elektrischen Feld angetrieben, welches mit optischen Feldern wechselwirken kann. Die Kombination von Tunnel- und optischen Experimenten ist somit ein interessantes Feld, welches erstmals 1987 von van der Walle *et al.* [150] zur Tunnelmikroskopie auf photoleitfähigen Materialien eingesetzt wurde und in dem bis heute neue Effekte entdeckt werden [49].

Ihr volles Potenzial entfaltet die Tunnelmikroskopie im Ultra-Hochvakuum auf *in situ* präparierten Proben, die auch auf molekularer Ebene frei von Verunreinigungen sind. Diese Bedingungen erlauben Tieftemperatur-Tunnelmikroskopie und -spektroskopie mit thermisch nicht limitierter Energieauflösung und hoher Stabilität, da das Mikroskop frei von Temperaturgradienten ist und die untersuchten Moleküle keine thermisch angeregten Bewegungen ausführen. Viele Systeme müssen jedoch bei Raumtemperatur und unter Normaldruck, oftmals in Flüssigkeiten studiert werden, da die zu untersuchenden Eigenschaften nur unter diesen Bedingungen zum Tragen kommen. Daher ist es eine zentrale experimentelle Herausforderung, Tunnelexperimente auch unter weniger geeigneten Bedingungen stabil durchzuführen. Mittlerweile sind insbesondere an Flüssig-Fest-Grenzflächen sehr stabile und rauscharme Tunnelmikroskopie-Experimente mit submolekularer Auflösung möglich [116].

Das lässt sich weitgehend auch für ionenhaltige – d.h. leitfähige – Flüssigkeiten sagen, wobei hier zur elektrischen Isolierung eine Lackbeschichtung der Spitze unumgänglich ist, die aber eine stabile und reproduzierbare Abbildung erschwert. Zwischen Spitze und Probe ist ein elektrochemischer Strom möglich, der abhängig von der Ionenkonzentration, der Spannung zwischen Spitze und Probe und der freien Fläche auf der Spitze um Größenordnungen stärker sein kann als ein typischer Tunnelstrom. Zur Abbildung der Probe in molekularer Auflösung eignet sich dieser Strom nicht, weil seine Abstandsabhängigkeit viel zu gering ist. Die im Vergleich viel stärkere Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms nutzt ein als „dynamische Tunnelmikroskopie“ bezeichnetes Konzept in Kap. 3 aus, indem die Ableitung des Stroms nach dem Abstand gemessen und an Stelle des Stroms zur Abstandsregelung der Tunnelspitze genutzt

wird. Diese rein apparative Methode ermöglicht die Unterdrückung des elektrochemischen Stroms um mehrere Größenordnungen. Anwendungen sind als Alternative oder Ergänzung zu der herkömmlichen Spitzenisolation denkbar und insbesondere dann von Interesse, wenn in aggressiven Flüssigkeiten (z. B. dem Elektrolyten von photoelektrochemischen Solarzellen, vgl. Kap. 4) gemessen wird, in denen übliche Beschichtungen nicht beständig sind.

Das verwendete Tunnelmikroskop ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Eigenbau für die Kombination mit der Optik und zur Arbeit unter Umgebungsbedingungen konzipiert und aufgebaut worden. Dies stellt naturgemäß einen großen Teil der experimentellen Arbeit dar, deren Ergebnis in Kap. 2 zusammengefasst ist.

Die Kombination von Tunnelmikroskopie und Optik in der vorliegenden Arbeit orientiert sich an zwei Leitmotiven. Das erste Leitmotiv ist die lichtunterstützte Tunnelmikroskopie und -spektroskopie. Die Kombination eines optischen Experiments mit einem Tunnelexperiment geht weit über die lediglich simultane Messung hinaus. Stattdessen tritt der Tunnelstrom auf verschiedene Weisen in Wechselwirkung mit optischen Feldern [49]. Exemplarisch sei genannt: Thermische Ausdehnung verändert den Tunnelabstand; thermisch oder optisch angeregte Elektronen (v. a. in Halbleitern) driften von der Oberfläche weg und erzeugen eine Spannung, die sich zur Tunnelspannung addiert; das optische Feld wechselwirkt unmittelbar mit dem elektrischen Feld des Tunnelkontakts mit der Folge, dass aufgrund der nicht-linearen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom elektrischen Feld Modulationseffekte des Tunnelstroms (Summenfrequenzbildung, gleichgerichtete Komponente, etc.) gemessen werden. Der messtechnische Weg zur Detektion selbst geringer lichtinduzierter Beiträge zum Tunnelstrom ist die intensitätsmodulierte optische Anregung in Verbindung mit einer phasensensitiven Messung des Signals.

In der vorliegenden Arbeit wird diese Technik zum Studium des Elektronentransports in photoelektrochemischen Solarzellen angewendet (Kap. 4). Diese sog. „Grätzel-Zellen“ enthalten einen breitbandigen Farbstoff zur Absorption von Sonnenlicht. Das Farbstoffmolekül injiziert das Elektron aus dem angeregten Zustand in einen Halbleiter, der zur Maximierung der Oberfläche aus einem Netzwerk aus Nanopartikeln besteht. Ladungstrennung und -transport geschehen im Halbleiter einerseits sowie in einem Elektrolyten andererseits, der in einem elektrochemischen Kreisprozess Elektronen von einer Gegenelektrode zu den ionisierten Farbstoffmolekülen transportiert. Diese Zellen wurden erstmals 1991 vorgeschlagen [108] und erreichen zur Zeit Umwandlungseffizienzen von Licht- in elektrische Energie von 10%. Die Effizienz der Zelle ist limitiert durch Verlustprozesse, die dem gewünschten Ladungstransport entgegenstehen. Zur Optimierung der Zelle ist daher die Untersuchung der Zeitkonstanten von Verlust- und gewünschten Transportprozessen von zentraler Bedeutung. Der Elektronentransport, d. h. die Anregung des Farbstoffs und die Ladungstrennung im Halbleiter, ist ein elektro-optisches System, welches dementsprechend mit elektro-optischen Methoden, beispielsweise der Intensitätsmodulierten Photostrom-Spektroskopie [165], untersucht wird. Die lichtunterstützte Tunnelmikroskopie bietet darüberhinaus einen lokalen Zugang, um Transporteigenschaften mit einer Auflösung im Nanometer-Bereich zu messen und Inhomogenitäten auf der Längenskala einzelner Halbleiterpartikel zu bestimmen. Kap. 4 untersucht das System aus nanoporösem Halbleiter (TiO_2) und Farbstoff ohne Elektrolyt. Diese Proben unterscheiden sich in eini-

gen Punkten grundlegend von der realen Zelle: in Abwesenheit des Elektrolyten können sich elektrische Felder und Raumladungszonen aufbauen, die vom Elektrolyten abgeschirmt oder neutralisiert werden würden, und der Potenzialverlauf an der Oberfläche, an der sich der Farbstoff befindet, ist ohne Elektrolyt ein anderer. Experimente auf diesen Schichten sind daher im Hinblick auf zwei Zielsetzungen interessant: die Messung von Transportcharakteristika des Halbleiternetzwerks, die in Anwesenheit des Elektrolyten nicht oder nur eingeschränkt möglich ist (z. B. der Aufbau einer lichtinduzierten Raumladungszone), sowie für ein besseres Verständnis des Einflusses des Elektrolyten auf den Ladungstransport im Halbleiter aus dem Vergleich mit Arbeiten im Elektrolyten.

Im Zusammenhang mit lichtunterstützter Tunnelmikroskopie stehen auch Experimente zu Einzelelektronen-Tunneleffekten auf metallischen Nanopartikeln. Eine Doppeltunnelbarriere mit einer kleinen leitfähigen Insel in ihrer Mitte zeigt eine Unterdrückung des Tunnelstroms für geringe Spannungen, die nicht ausreichen, um die elektrostatische Aufladungsenergie der Insel aufzubringen. Dieser Effekt wird als Coulomb-Blockade bezeichnet und lässt sich in Vakuum- und Tieftemperaturexperimenten überzeugend messen [153]. Eine Coulomb-Blockade ist ein für die lichtinduzierte Tunnelspektroskopie interessantes System, wenn sich eine Wechselwirkung zwischen der strombestimmenden Aufladungsenergie und optischen Feldern erreichen lässt. Dies wird nach Funktionalisierung des Partikels mit Molekülen erwartet, die eine optisch induzierte Konformationsänderung zeigen. Die Experimente erfordern i. d. R. Raumtemperatur, z. T. sogar den Übergang zu einem Elektrolyten als Umgebung, in welchem die Oberflächenchemie funktioniert. Mit sehr kleinen Partikeln werden auch unter solchen Bedingungen Coulomb-Blockaden gemessen [89]. Auf Basis der veröffentlichten Literatur bleibt aber die Frage offen: Sind diese Experimente ausreichend reproduzierbar, um Ausgangspunkt zum Studium lichtinduzierter (Schalt-)Effekte zu sein? Unter dieser Fragestellung werden in Kap. 8 Gold-Nanopartikeln auf einer selbstorganisierten Alkanthiol-Monolage immobilisiert und auf Einzelelektronen-Tunneleffekte untersucht.

Das zweite Leitmotiv der Kombination von Tunnelmikroskopie und Optik sind Ansätze, optische Nahfelder in dem mit der Optik kombinierten Tunnelmikroskop zu messen. Während die Rastertunnelmikroskopie zur elektronischen und die Rasterkraftmikroskopie zur mechanischen Abbildung von Oberflächen weit verbreitete und vergleichsweise einfach handhabbare Standardmethoden geworden sind, ist die optische Oberflächencharakterisierung mittels einer Rastersondentechnik (die optische Rasternahfeld-Mikroskopie) bis heute eine schwierige Methode ohne vergleichbaren Erfolg geblieben. Zur nahfeldoptischen Charakterisierung bedarf es einer lokalen Lichtquelle oder der optischen Detektion auf einer Längenskala unterhalb der Wellenlänge. Sogenannte Aperturproben, die diese Anforderung mit einem Loch in einer Metallschicht (auf einer dielektrischen wellenleitenden Spitze) erfüllen, erreichen im Rahmen der minimalen Größe der Apertur meist vergleichsweise bescheidene Auflösungsvorteile (50–100 statt ~ 300 nm) gegenüber klassischer beugungslimitierter Optik (wie dem konfokalen Mikroskop) und lassen sich (im Vergleich zu metallischen STM-oder AFM-Spitzen) nur aufwendig und eingeschränkt reproduzierbar präparieren. Metallische Spitzen, die von außen beleuchtet werden, führen zu einer optischen Feldverstärkung, die als Lichtquelle verwendet werden kann.

Dies führt zu besseren Ergebnissen [88]. Dafür liegt die Feldüberhöhung auf einer starken Hintergrundintensität, die viele Experimente (beispielsweise Fluoreszenzmessungen an Farbstoffmolekülen, die ausgebleicht werden) unmöglich macht.

Novotny *et al.* [105] haben vorgeschlagen, die Vorzüge der beiden oben skizzierten Methoden zu verbinden, indem eine Aperturprobe mit einer dünnen Metallschicht bedeckt wird. So ist die Nutzung einer optischen Feldverstärkung an der Metallspitze bei gleichzeitiger Beleuchtung durch die Spitze und damit untergrundfreier Messung möglich. Simulationsrechnungen zeigen eine beeindruckende Auflösung von ~ 20 nm. Die Rechnungen setzen idealisierte Metalle ohne Rauigkeit voraus und verwenden die für das makroskopische Volumen geltende Dielektrizitätskonstante, so dass die Frage, ob die vorgeschlagene Struktur die zitierte Auflösung ermöglicht, letztlich experimentell geklärt werden muss. Angesichts bislang nur einer experimentellen Arbeit zu diesem Thema [39] bleibt das eine offene Frage. Als Messgröße zur Abstandskontrolle der komplett metallbeschichteten Spitze bietet sich ein Tunnelstrom an, da diese leitfähig ist und im Tunnelmikroskop eine stabile Positionierung sehr nahe an die Oberfläche – eine weitere Voraussetzung für eine hohe optische Auflösung – realisiert wird. Die Zielsetzung von Kap. 5 ist es, die vorgeschlagene Spitzenstruktur zu präparieren und einen Umsetzungsversuch zur Klärung der Fragestellung beizusteuern, ob die theoretischen Voraussagen unter experimentellen Bedingungen realisierbar sind.

Angesichts der zu Beginn aufgezählten Wechselwirkungen des Tunnelstroms mit optischen Feldern können auch Tunnelexperimente zur Messung optischer Felder und damit zur nahfeldoptischen Oberflächencharakterisierung unter Umgehung der Schwierigkeiten der Rasternahfeld-Optik dienen. Umgekehrt zeigen Tunnelelektronen mit ausreichender Energie eine Elektrolumineszenz, die als lokalisierte Lichtquelle verwendet werden kann [130]. Die Lokalisierung des Tunnelexperiments ist auf atomarer Skala gegeben und erlaubt damit echte atomar bzw. molekular aufgelöste Optik, die mit Rasternahfeld- oder beugungslimitierter Optik undenkbar ist. Elektro-optische Experimente im Tunnelmikroskop haben jedoch ein Problem mit der Rasternahfeld-Optik¹ gemeinsam: die metallische Spitze. Metallische Oberflächen haben einen massiven Einfluss auf optische Felder, da sie diese kurzschließen und in der Nähe der Oberfläche abhängig von den experimentellen Bedingungen sowohl Lichtemission unterdrücken (Quenching) als auch optische Felder verstärken (Feldüberhöhung) können. Die metallische Spitze modifiziert so das zu messende optische Nahfeld in signifikanter Weise. Hierin ist die Zielsetzung von Kap. 6 motiviert, die metallische Tunnelspitze durch eine optisch transparente, leitfähige Spitze zu ersetzen. In einem Sol-Gel-Prozess hergestellte Antimon-dotierte Zinnoxid-Spitzen werden auf ihre Tauglichkeit für Tunnelmikroskopie-Aufnahmen und Elektrolumineszenz-Messungen getestet.

Im Rahmen der Probenpräparation zu den Coulomb-Blockade-Experimenten stand die Untersuchung der molekularen Struktur von selbstorganisierten Alkanthiol-Monolagen auf Au(111). Alkanthiole bilden auf Gold i. d. R. eine geordnete Monolage, da der Schwefel eine hohe Affinität zur Goldoberfläche aufweist und die Alkanketten van-der-Waals-Wechselwirkungen ein-

¹Unter Ausnahme der Photontunnel-Mikroskopie, die mit rein dielektrischen Spitzen arbeitet, aber eine schlechtere Auflösung erreicht als die hier diskutierten Rasternahfeld-Methoden.

gehen, so dass die stabile Struktur eine hexagonale Ordnung „stehender“ Moleküle ist [125]. Dies kann zur Präparation eines molekular definierten Abstandshalters genutzt werden, dessen chemische Funktionalität durch Variation der zweiten Endgruppe des Alkanthiols im Prinzip frei gewählt werden kann. Die zusätzliche funktionelle Gruppe darf jedoch nicht den Selbstordnungsprozess zerstören oder die Struktur der Ordnung modifizieren. Dies beschränkt die Zahl möglicher Abscheidestrategien, und nicht jede verwendete „Monolage“ zeigt auch wirklich molekulare Ordnung. Die Tunnelmikroskopie ist ein herausragendes Mittel zum Studium selbstorganisierter Monolagen, da es die unmittelbare Abbildung der molekularen Struktur im Ortsraum ermöglicht. Ein gemischtes System aus 1-Oktanthiol und 1,8-Oktandithiol zeigt ein aus der Sicht der Selbstorganisationskinetik hochinteressantes Verhalten, so dass es als eigenständiges Kap. 7 in die Arbeit aufgenommen wurde. Zwischen den traditionellen Strategien zur Präparation gemischter Schichten – der Abscheidung aus einer gemischten Lösung und der sequentielle Abscheidung aus mehreren Lösungen [84] – wird am Beispiel des Oktan(di)thiols untersucht: Was passiert, wenn aus einer gemischten Lösung mit einem stark asymmetrischen Konzentrationsverhältnis abgeschieden wird, so dass aus statistischen Gründen zunächst nur eines der Moleküle die Oberfläche erreicht?

2. Rastertunnelmikroskopie kombiniert mit optischen Methoden

Das folgende Kapitel beschreibt den Eigenbau eines atomar auflösenden Rastertunnelmikroskops (STM, engl. scanning tunneling microscopy) kombiniert mit einem optischen Mikroskop. Eine effektive optische Detektion bzw. Anregung des Tunnelkontakts mit hoher numerischer Apertur ermöglicht sensitive kombinierte STM- und Optik-Experimente (s. vor allem Kap. 4 und 6) sowie optische Rasternahfeldmikroskopie (SNOM, engl. scanning nearfield-optical microscopy) mit STM-Abstandskontrolle (vgl. Kap. 5).

Mit der Erstveröffentlichung der Tunnelmikroskopie [16] hat eine Flut von Publikationen über experimentelle Möglichkeiten und Designkonzepte eingesetzt. Für Einführungen in STM sei beispielsweise auf [19], [28] und [156] verwiesen, eine ausführliche Übersicht über Mikroskopdesigns findet sich in [80]. Dieses Kapitel beschränkt sich auf eine sehr knappe Einführung in die Grundlagen von STM und stellt primär den Eigenbau mit den besonderen Aspekten und Design-Entscheidungen im Rahmen der Kombination von STM und Optik vor. Eine Einführung in Tunnelspektroskopie geschieht später in Kap. 3. Zudem findet sich in Kap. 6 eine kurze Begriffserklärung zu STM-induzierter Elektrolumineszenz sowie eine knappe Einführung in SNOM zu Beginn von Kap. 5.

2.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie

STM gehört zur Familie der Rastersondenmikroskope¹, die alle ein Grundprinzip vereint: Zur Abbildung von Oberflächen mit einer Auflösung weit unter der Auflösungsgrenze optischer Mikroskopie wird eine feine Spitze über eine Oberfläche geführt, die lokal Oberflächeneigenschaften (im einfachsten Fall die Topographie) zu messen vermag. Alle diese Techniken benötigen eine nanoskopisch feine Spitze, um entsprechende Auflösungen zu erzielen (für den Fall von STM geht Absatz 2.3.5 hierauf näher ein). Als Aktuatoren zur feinen Bewegung mit bis zu (sub-)atomarer Empfindlichkeit verwenden alle Techniken piezoelektrische Keramiken [17, 80]. Der Unterschied der verschiedenen Rastersondentechniken liegt in der Messgröße, mittels welcher die Spitze die Oberfläche „sieht“ und welche maßgeblich dafür ist, welche Oberflächeneigenschaften abgebildet werden. Im Fall von STM ist dies der Tunnelstrom zwischen einer leitfähigen Spitze und Probe, die sich nicht berühren. Somit ist STM eine elektronische

¹Neben STM ist die Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. atomic force microscopy) die verbreitetste Technik, die auch in Kap. 8 der vorliegenden Arbeit eingesetzt wird.

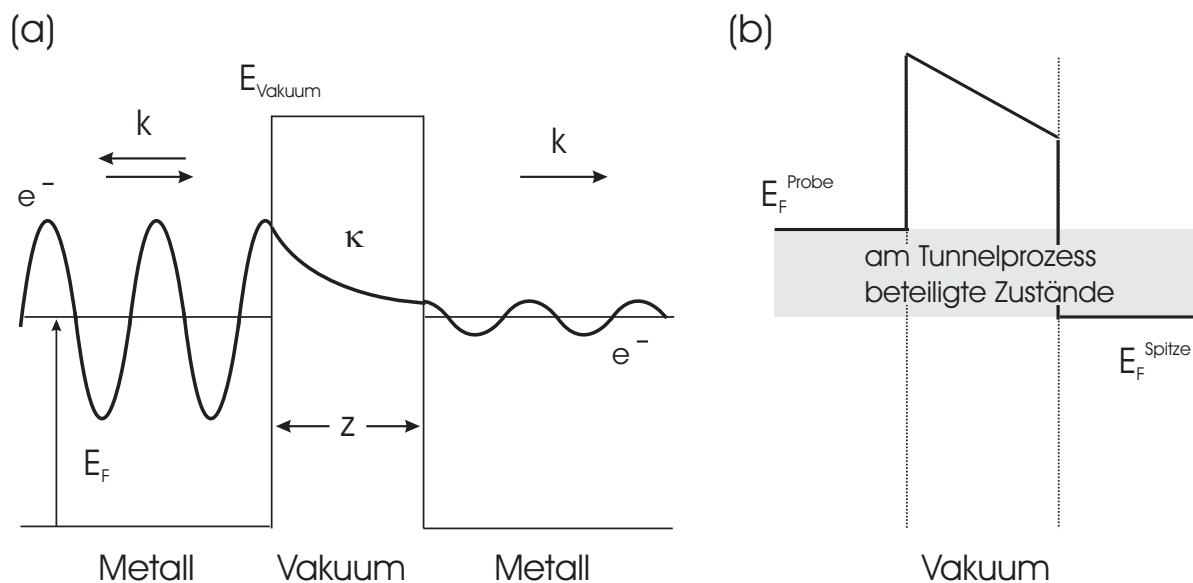


Abbildung 2.1: (a) Skizze zum quantenmechanischen Tunnelprozess (b) Energieschema nach Anlegen des Bias.

Oberflächencharakterisierungsmethode, welche die elektronische Struktur der Oberfläche und deren Topographie miteinander überlagert. D. h. insbesondere, dass ein per STM gemessenes Oberflächenbild nur dann die reale Topographie exakt widerspiegelt, wenn die Leitfähigkeit (genauer: die elektronische Zustandsdichte, vgl. Absatz 3.1) über der Oberfläche konstant ist. Binnig und Rohrer führen in ihrem Review [15] die in der Tunnelmikroskopie gewonnene Information anschaulich und in Gegenüberstellung zu AFM aus. Im Folgenden soll nun auf den Tunnelprozess in STM eingegangen werden.

Elastisches Elektronentunneln ist ein quantenmechanischer Prozess, der hier qualitativ anhand eines stark vereinfachten, eindimensionalen Modells diskutiert werden soll. Siehe dazu die Skizze in Abb. 2.1(a): Zwei leitfähige Elektroden sind durch eine rechteckige Potenzialbarriere (idealisiert Vakuum) getrennt. In beiden Elektroden wird zunächst nur ein elektronischer Zustand betrachtet. Ein Elektron wird in der linken Elektrode durch eine ebene Welle e^{ikx} beschrieben. An der Grenze zur Vakuumbarriere überschreitet die potentielle Energie $eV = E_{\text{Vakuum}}$ die Gesamtenergie des Elektrons mit der Folge, dass ein nun reeller Exponent die Wellenfunktion in eine exponentiell abklingende Funktion $e^{-\kappa x}$ verwandelt. Erreicht die Wellenfunktion die zweite Elektrode nimmt sie wieder eine oszillierende Form mit entsprechend verringerter Amplitude an. Die Tunnelwahrscheinlichkeit T zwischen den beiden Zuständen ergibt sich aus dem Verhältnis der Amplitudenquadrate der Wellenfunktion in den beiden Elektroden. Die Berechnung von T führt in eindimensionaler Betrachtung auf einen Ausdruck der Form [156]:

$$T \propto \zeta(k, \kappa) \cdot e^{-2\kappa \cdot z} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{\text{Vakuum}} - E_F)} \quad (2.1)$$

$\zeta(k, \kappa)$ ist eine i. A. komplizierte Funktion der Kenngrößen² der Tunnelbarriere. Entscheidend ist jedoch der zweite Faktor, in dem κ ein Abklingen der Tunnelwahrscheinlichkeit auf der

²Hier geht der reale Potenzialverlauf und die Geometrie des Tunnelkontakts ein.

Ångströmskala beschreibt. Dieser extrem steile Abfall ist maßgeblich dafür, dass STM die besten Auflösungen unter den Rastersondentechniken erreicht.

Um einen Nettostrom in eine Richtung zu bekommen, muss eine Spannung an den Tunnelkontakt gelegt werden, die im folgenden als Bias (engl., Vorspannung) bezeichnet wird. Dieser Bias wird mit einer Spannungsquelle „makroskopisch“ zwischen Probe und Spitze angelegt. Auf die Biasabhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit geht Absatz 3.1 näher ein. Außerdem sind real natürlich mehr als zwei elektronische Zustände am Tunnelprozess beteiligt. Wie in Abb. 2.1(b) angedeutet, definiert dann der Bias ein Energieintervall zwischen den Fermienergien der beiden Elektroden, in dem auf der linken Seite der Barriere Elektronen zur Verfügung stehen, die rechts freie Zustände bei ihrer Energie finden. Dieser Energiebereich enthält also die zum Tunnelstrom beitragenden Elektronenzustände. Damit lässt sich die „elektronische Struktur“, die in STM-Bildern mit der Topographie überlagert wird, präziser fassen: Der STM-Kontrast ergibt sich neben der Topographie aus der lokalen, elektronischen Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie E_F . Auch dies wird im Rahmen der Tunnelspektroskopie (s. Absatz 3.1) genauer diskutiert.

Um die Tunnelspitze im Kontakt mit der Oberfläche zu halten, bedarf es eines Regelkreises, der den gemessenen Tunnelstrom als Abstandssignal verwendet. In der Praxis einer STM-Messung existieren zwei Grenzfälle idealisierter Abbildungsbedingungen: Wird der Tunnelstrom durch eine ausreichend schnelle Regelung konstant gehalten, bewegt sich die Spitze auf der Hyperfläche konstanten Tunnelstroms, welche sich dann durch Auswertung der drei Spannungen am Piezo (für die Raumrichtungen x, y und z , vgl. Absatz 2.3.1) rekonstruieren lässt. Dies wird als „constant current“ Modus (engl., konstanter Strom) bezeichnet. Wird im Gegenteil die Regelung so langsam eingestellt, dass der Tunnelabstand an kleinen Objekten nicht nachgeregelt werden kann, so führen diese zu einer Variation des Tunnelstroms und dem als „constant height“ Modus (engl., konstante Höhe) bezeichneten Abbildungsverfahren. Schließlich eröffnet sich ein weiteres Abbildungsverfahren durch eine leichte Modulation der Tunneldistanz z zwischen Spitze und Probe und Aufzeichnung der demodulierten Antwort. Damit ist die Messgröße nicht mehr der Tunnelstrom I , sondern $\frac{dI}{dz}$. Dies zeigt in dem einfachen Modell (2.1) eine zusätzliche Proportionalität zu κ und ist so ein Maß für $\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}$, die lokale Austrittsarbeit. Diese Methode wurde bereits von Binnig und Rohrer kurz nach Erfindung des STMs eingeführt [14], um einen erhöhten Kontrast bezüglich chemischer Zusammensetzung zu erhalten. In der vorliegenden Arbeit wird eine z -Modulation in einem völlig anderen, neuen Zusammenhang verwendet, s. hierzu Abschnitt 3.4.

2.2 Konzeption des Aufbaus

2.2.1 Zielsetzung

STM erreicht mit dem auf extrem kurzer Längenskala abfallenden Tunnelstrom als Messsignal ein (atomares bzw. submolekulares) Auflösungsvermögen, welches mit anderen Rastersondentechniken nur teilweise erreicht werden kann. Auch in elektro-optischen Experimenten, die STM zur elektronischen Adressierung der Probe nutzen (vgl. z. B. [3, 101, 146] sowie Kap. 4

und 6 in dieser Arbeit), bleibt diese Auflösung prinzipiell erhalten. Daher soll hier die Kombination von STM mit einem optischen Aufbau derart gestaltet werden, dass trotz der durch die Optik bedingten Sachzwänge keine Zugeständnisse in der Stabilität und Vibrationsisolation gemacht werden, um weiterhin ein hohes Auflösungsvermögen zu erhalten.

Auf der optischen Seite ist die Realisierung einer hohen Detektionseffizienz von zentraler Bedeutung. Dies gilt insbesondere für STM-Elektrolumineszenzmessungen (mit i. d. R. geringer Intensität), ist aber auch interessant für SNOM-Experimente, da üblicherweise mindestens 4–7 Größenordnungen der Lichtintensität in der Aperturspitze verloren gehen [92]. Entsprechend ermöglicht dieselbe Optik eine hohe Intensität in Experimenten mit optischer Anregung. Hierzu wird ein Immersionsobjektiv mit hoher numerischer Apertur verwendet, das ein großes Spektrum von Wellenvektoren einsammelt. Neben einer hohen Detektionseffizienz bedeutet dies, dass ein Teil des sog. verbotenen Lichts mit großen Wellenvektoren (parallel zur Fokusebene) eingesammelt wird, welches die örtlich hochauflösende Information enthält, die man in SNOM detektieren möchte [58].

Das hier aufgebaute Mikroskop arbeitet bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. Für einige der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist eine Flüssigkeitszelle notwendig. Außerdem wird eine Gaszelle zur Messung unter Schutzgasatmosphäre realisiert.

2.2.2 Invertiertes STM und optische Detektion von oben

Mit einem optischen Mikroskop kombinierte Rastersondenmikroskope sind kommerziell erhältlich³. Kommerzielle Mikroskope setzen den Rastersondenkopf jedoch i. A. auf ein herkömmliches, invertiertes Fluoreszenzmikroskop. Dies hat zwar Vorteile in der Bedienung, führt aber zu einer schlechteren Vibrationsisolation und ggfs. zu niedrigeren mechanischen Resonanzfrequenzen des Aufbaus und damit zu einer Verschlechterung der Auflösung des Rastersondenmikroskops⁴. Angesichts dieses Problems ist der Ansatz hier, im Gegenteil das STM zu invertieren und den oberen Halbraum für die Optik zu nutzen. Damit befindet sich der vibrationsempfindlichste Teil unmittelbar auf der Vibrationsisolation und kann mit dem Ziel möglichst hochfrequenter Eigenresonanzen klein und kompakt gefertigt werden. Grundsätzlich ist für kombinierte STM- und Optik-Experimente dieselbe atomare Auflösung von Interesse wie für reine STM-Studien, da z. B. STM-Elektrolumineszenz auf geeigneten Proben in atomarer Auflösung gemessen wird [146].

Das weniger empfindliche Lichtmikroskop nutzt dann den oberen Halbraum zur Positionierung des Immersionsobjektivs über der Probenrückseite. Die optische Detektion oder Anregung durch die Probe hindurch schränkt den Einsatz auf (teil)transparente Proben ein. Eine vergleichbare Detektionseffizienz lässt sich jedoch mit anderen Lösungen (z. B. Faserpositionierungen), die Licht von der Probenseite der Tunnelspitze her einsammeln, nicht erreichen. Da die Lokalisierung des STM/Optik-Experiments durch die Tunnelspitze bereits gegeben ist,

³z. B. das „Bioscope“ der Fa. Digital Instruments oder das „PicoSPM“ von Molecular Imaging.

⁴Digital Instruments spezifiziert für das Bioscope die laterale Auflösung auf die Nanometerskala (also nicht atomar). Dies steht in Übereinstimmung mit mündlicher Auskunft von Nutzern des Mikroskops zu Beginn dieser Arbeit.

wird hier bewusst auf ein konfokales Prinzip des Lichtmikroskops verzichtet. Dennoch ist im Sinne der Detektionseffizienz eine möglichst genaue und einfache Platzierung der Tunnelspitze in den Fokus des Objektivs notwendig (vgl. Absatz 2.4.1). Wünschenswert ist zudem, dass diese bei wiederholter Annäherung der Spitze an die Probe erhalten bleibt. Aus diesem Grund verwendet das Rastersondenmikroskop eine Spitzenannäherung über schrittmotorgetriebene Spindeln ohne Kippung des Scankopfes (vgl. Absatz 2.3.2). Die STM/Objektiv-Einheit ist in Abb. 2.2 skizziert, eine vergrößerte Darstellung des Tunnelkontakts findet sich in Abb. 2.2(b). Die beiden folgenden Abschnitte beschreiben den Aufbau im Detail.

2.3 Das Rastersondenmikroskop

2.3.1 Scankopf

Die vergrößerte Darstellung in Abb. 2.2(a) zeigt die Platzierung der Tunnelspitze: Als Halterung dient ein Messingröhrchen mit 0,26 mm Innendurchmesser (die für einfache STM-Messungen verwendeten Spitzen sind 0,25 mm stark, vgl. Absatz 2.3.5). Um die Spitze befindet sich eine Flüssigkeitszelle aus Macor. (Macor ist ein mechanisch verarbeitbares keramisches Material, welches wegen seiner hohen mechanischen Steifigkeit ausgewählt wurde.) Teflonzellen (interessant wegen ihrer chemischen Eigenschaften, insbesondere des hohen Kontaktwinkels von Teflon für wässrige Lösungen) haben jedoch ebenfalls keine messbare Verschlechterung der Auflösung gezeigt. Das Zellvolumen beträgt 130 μl , die reale Flüssigkeitsmenge überschreitet dieses jedoch um das Volumen des Meniskus an der Zellwand. Die Flüssigkeitszelle wird immer verwendet und bleibt für Messungen ohne Flüssigkeit leer. Für Messungen in leitfähigen Flüssigkeiten muss die Spitze elektrisch isoliert werden. Hierfür wurde das Messingröhrchen in einem der Scanköpfe in Macor eingeschlossen, um die Spitzenhalterung elektrisch von der Flüssigkeit zu isolieren. Die Isolation der Spitze ist im Rahmen dieser Arbeit nur in Abschnitt 3.4 auf provisorische Weise geschehen (für Details s. die zitierte Stelle). Als Konzept für eine regelmäßige Spitzenisolation sei vorgeschlagen, für die bereits in den Scankopf eingebaute Spitze eine Tauchbeschichtung (analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 5.3.4) zu finden, die dann Spitze und Kontaktstelle am Halter gemeinsam isoliert.

Die Zelle ist auf einem Piezoröhrchen befestigt (weiche piezoelektrische Keramik, Außendurchmesser 6 mm \times 18 mm, Wandstärke 1 mm, spezifizierte Resonanzfrequenzen: 80 kHz axial, 75 kHz lateral, Fa. Piezomechanik), dessen Metallbeschichtung mechanisch in sechs Elektroden aufgeteilt wurde: Eine ringförmige Elektrode am oberen Ende der Außenwand dient ebenso wie die geerdete Innenwand zur Abschirmung des Tunnelsignals von den Hochspannungen an den vier äußeren Piezoelektroden. Der verbleibende Teil der Außenwand ist in vier gleiche Elektroden aufgeteilt, an die Spannungen (gegen die geerdete Innenelektrode) angelegt werden. Bei angelegter Spannung streckt oder verkürzt sich der Piezo in Abhängigkeit von der Polarität auf dem jeweiligen Segment. Durch simultane Ansteuerung aller vier Elektroden mit gleicher Spannung wird die Spitze vertikal bewegt. Eine laterale Bewegung wird durch die Ansteuerung zwei gegenüberliegender Elektroden mit unterschiedlicher Polarität erreicht. Diese sog. single-tube-Architektur ist die einfachste aus einer Familie von 3D-bewegten Piezoröhrchen-

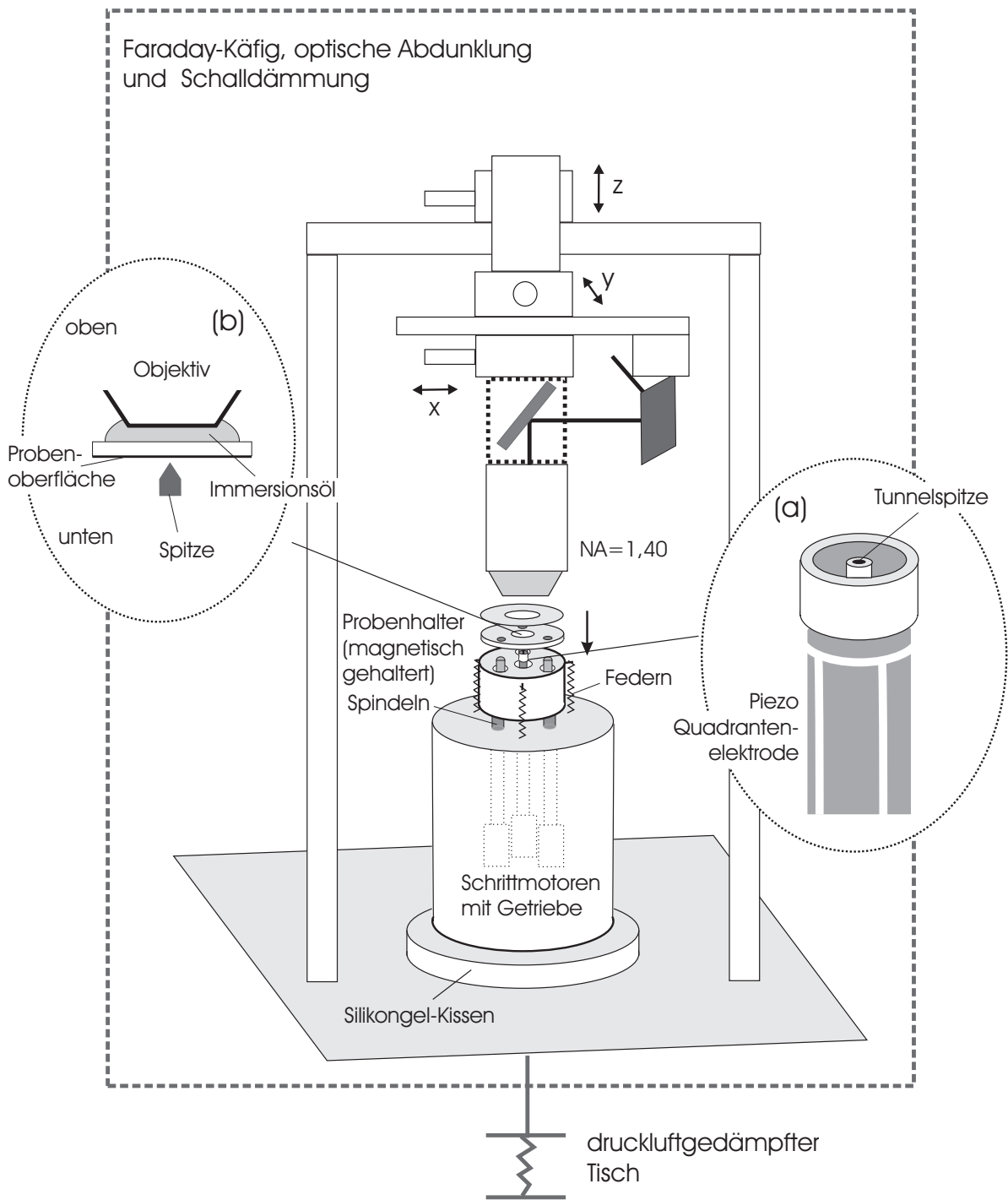


Abbildung 2.2: Aufbau des Rastersondenmikroskops.

Systemen, die sich aufgrund ihrer Kompaktheit und damit hohen Frequenz der niedrigsten Eigenresonanz durchgesetzt haben [17]. In dem Grenzfall, dass die Wandstärke des Piezos deutlich kleiner ist als sein Durchmesser, existiert eine analytische Abschätzung der niedrigsten Resonanzfrequenzen [143]. Ein Erwartungswert für den maximalen Scanbereich lässt sich ebenfalls analytisch bestimmen [27].

Der Piezo ist in einen Edelstahl-Scankopf eingebracht. Edelstahl eignet sich aufgrund seines für Metalle vergleichsweise hohen Verhältnis vom Elastizitätsmodul (Steifigkeit) zur Dichte, welches der entscheidende Materialparameter für die erwünschten hohen Resonanzfrequenzen des Aufbaus ist. Die Verwendung eines (elektrisch leitfähigen) Metalls erleichtert die Erdung und Abschirmung von elektrischen Streusignalen. In diesen Kopf sind Löcher für drei weitere Piezoröhrchen (PIC 151, Fa. CI ceramics, Außendurchmesser 6,35 mm × 30 mm, Wandstärke 1 mm) eingelassen, die die Probe halten und eine Erweiterung der beobachtbaren Fläche über eine Verschiebung und ggfs. ein Scannen der Probe bei ruhender Spitze erlauben. Der Scankopf ist ebenso wie das gesamte Rastersondenmikroskop kreissymmetrisch konstruiert, um eine auf Grund thermischer Ausdehnung mögliche laterale Drift der Materialien durch Symmetrie zu kompensieren. Alle Klebungen sind mit einem handelsüblichen, schnellhärtenden 2-Komponenten-Epoxyklebstoff (Fa. Uhu, schnellfest) durchgeführt.

Der Scankopf liegt auf den drehenden Spindeln über eine kinematische 3-Punkt-Fixierung auf kugelförmigen Auflagepunkten auf. Zur Erhöhung der Resonanzfrequenzen sind diese Kontaktpunkte über eine magnetische Halterung und einen justierbaren Federdruck verstärkt (vgl. Abb. 2.2). Die magnetische Fixierung der leitfähigen Spindelköpfe führt neben der erhöhten Auflagekraft zu einer Dissipation mechanischer Energie über induzierte Wirbelströme [80]. Der Federdruck sorgt zudem für einen spielfreien Lauf der Spindelgetriebe. Analog liegt auch der Probenhalter über eine magnetisch verstärkte 3-Punkt-Fixierung auf kugelförmigen Auflagepunkten auf den äußeren Piezos auf. Die Probe wird zwischen den für die 3-Punkt-Fixierung bereits in den Probenhalter eingelassenen Magneten und einer ferromagnetischen Scheibe gehalten (vgl. Abb. 2.2). Das Basiselement ist wie der Scankopf aus Edelstahl gefertigt.

2.3.2 Grobannäherung

Die Kombination der Rastersondenmessung mit einem optischen Mikroskop erfordert die Justage der Spitze in den Fokus des Mikroskopobjektivs. Daher ist wie oben erwähnt eine Grobannäherung erstrebenswert, die ohne laterale Bewegung der Spitze in der Probenebene geschieht. In diesem Fall kann die laterale Justage des Objektivfokus vorgenommen werden, während sich die Spitze in moderatem Abstand zur Oberfläche befindet (so also z. B. nicht beschädigt werden kann), und wird auch durch wiederholtes Zurückziehen und Annähern der Spitze nicht verfälscht. Dementsprechend geschieht die Grobannäherung des Scankopfs mit drei unabhängig und simultan ansteuerbaren Feingewindespindeln (80 Drehungen pro Inch, Fa. Newport, vgl. Abb. 2.2).⁵ Zuvor wird der Scankopf per Einzelansteuerung der Spindeln waagrecht justiert,

⁵Die Voraussetzung erfüllt auch ein sog. „Beetle“-Design [126]. Die „Beetle“-Annäherung hat jedoch den Nachteil, dass die Probe bewegt wird. Dadurch hat die Probe bei erneuter Annäherung eine i. A. etwas andere vertikale Position, die im Rahmen des Verfahrenswegs des Scanpiezos ($\sim \mu\text{m}$) variieren kann. Hierdurch wird die

so dass sich die Spitze senkrecht auf die Probe zu bewegt. Angetrieben werden die Spindeln von Schrittmotoren (AM 1524, Fa. Arsape, Schweiz) mit einer Übersetzung von 1 : 14 (Kugelgewindegetriebe, Fa. Faulhaber). Die Endstufen zur Ansteuerung der Schrittmotoren erzeugen ein starkes elektronisches Rauschen, so dass die Zuleitungen gut abgeschirmt und dennoch die Schrittmotoren nach erfolgter Annäherung der Spitze ausgeschaltet werden.

2.3.3 Schwingungsisoliation

Gebäudeschwingungen werden durch eine zweistufige Vibrationsisoliation gedämpft. Die Strategie der Vibrationsisoliation ist, das mit möglichst hohen mechanischen Eigenresonanzen konstruierte Mikroskop durch eine Isoliationseinheit mit möglichst niederfrequenten (und idealerweise stark gedämpften) Resonanzen zu ergänzen, so dass insgesamt keine Vibration in die Tunnelbarriere übertragen werden kann. Die erste Stufe besteht aus einem Luftkissentisch zur Montage von optischen Instrumenten (vier Isolatoren O70TI020, Fa. Melles Griot), auf dem das gesamte Mikroskop inklusive des optischen Aufbaus montiert ist. Die zweite Isolationsstufe schützt nur die Rastertunneleinheit und besteht aus einer 12 mm starken Matte aus weichem Silikongel, vgl. Abb. 2.2. Das hohe Eigengewicht der Edelstahl-Mikroskopeinheit sorgt in Verbindung mit dem geringen Elastizitätsmodul des Silikongels für eine niedrige Eigenfrequenz. Vergleichende Messungen der Spannung an dem zur Höhenregulierung aktiven Piezo haben gezeigt, dass durch die zweite Isolationsstufe insbesondere mechanische Schocks (und demzufolge ruckartige Sprünge der Piezospaltung) vermieden werden. Die Montage des Mikroskops auf einem Luftkissentisch wurde dem Einsatz einer hängenden schweren Platte insbesondere deswegen vorgezogen, da das Labor sich im nicht unterkellerten Erdgeschoss befindet und daher auf dem Boden deutlich schwächere Gebäudeschwingungen erwartet werden als an der Decke.

Neben der Vibrationsisoliation dient eine mit Aluminiumfolie und schwarzem Samt auf der Innenseite⁶ bezogener Karton als Schalldämpfung, als Faradayschen Käfig und – für die optischen Anwendungen – zur Abschirmung des Umgebungslichtes. Als niederfrequenteste Störung verbleibt im Rauschspektrum des Tunnelstroms (s. Abb. 2.3) eine mit wechselnder Intensität, aber durchweg schwach ausgeprägte Eigenresonanz bei etwa 4 kHz. Bei stabil eingebauter Probe erreicht der Tunnelstrom typischerweise ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis ≥ 20 . Der Aufbau bleibt in geringem Maße schallempfindlich. Auf einen massiveren Schutz wurde verzichtet, da das Labor während der Messung ruhig gehalten werden kann.

2.3.4 STM-Regelkreis und Datenerfassung

Zur Steuerung des STMs wird eine kommerzielle Steuerung (SPM 1000, Fa. RHK Technology, USA) eingesetzt. Dieses Gerät umfasst den Regelkreis für den Abstand zwischen Spitze und Probe, die Hochspannungsquellen für die Piezos sowie die Erfassung und Darstellung

vertikale Justage des Objektivfokus bereits erheblich gestört und eine Nachjustage in vertikaler Richtung würde die laterale Justage beeinträchtigen (vgl. Abschnitt 2.4).

⁶Die hohe Oberflächenrauigkeit von Samt führt in Verbindung mit der schwarzen Farbe zu einer besonders starken optischen Absorption.

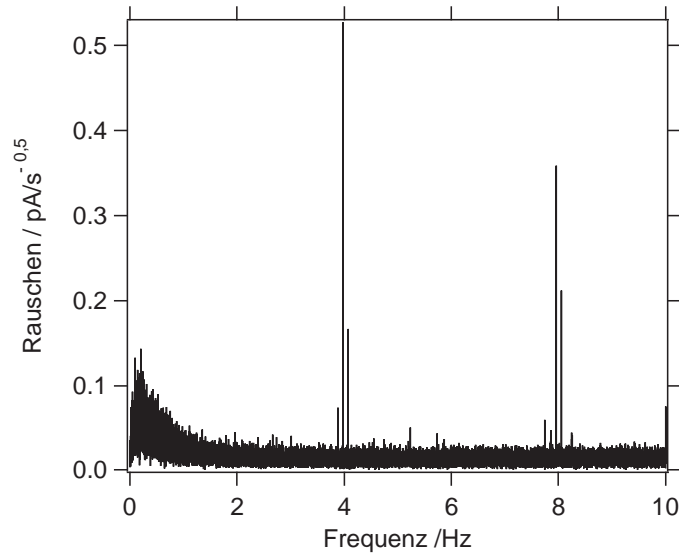


Abbildung 2.3: Rauschspektrum des Tunnelstroms bei 100pA.

der während der Messung erzeugten Daten. Neben dem Tunnelstrom, der STM-Topographie und dem optischen Signal (vgl. u.) können in bis zu fünf weiteren Kanälen extern gemessene Größen aufgezeichnet werden. Demgegenüber stehen je zwei Eingänge zur externen Modulation von Bias und Tunnelabstand (in letzterem Fall mit unterschiedlichem Verstärkungsfaktor) zur Verfügung. Diese werden beispielsweise für Lock-in-Detektion im Rahmen der Tunnelspektroskopie (vgl. Absatz 3.3.1) oder anderer Tunnelexperimente (vgl. Abschnitt 3.4 oder 4.3) verwendet. Für den Regelkreis wird ein rein integratives Regelverhalten beobachtet, d. h. auf ein sinusförmiges Fehlersignal antwortet er mit einer Phasenverschiebung von 90° . Die Regelung lässt sich mit zwei Einstellung variieren, die trotzdem als Verstärkungsfaktor (gain) und Zeitkonstante bezeichnet werden und sich auch in der für Proportional-Integral-Regelkreise üblichen Weise einstellen lassen; für Details der Bedienung s. das Handbuch der Fa. RHK Technology.

Die Verschaltung der Piezo-Spannungen geschieht in der für STM in einem Design mit nur einem Piezo üblichen Weise [17]: Auf die Piezo-Innenseite wird die Masse gegeben, die zugleich das Tunnelstrom-führende Kabel abschirmt. Zudem ist ein etwa 1 mm breiter Ring am oberen Ende der Piezo-Außenwand (vgl. Abb. 2.2(a)) ebenfalls mit Masse verbunden, um eine kapazitive Kopplung zwischen den Piezo-Elektroden und der Spitze zu verhindern. Auf die vier Außenelektroden werden jeweils gegenüber die $\pm X$ - bzw. $\pm Y$ -Spannungen geschaltet. Die Spannung zur Regelung der Vertikalposition Z wird zu allen vier Spannungen an den Außenelektroden addiert. Die Steuerungseinheit stellt zudem Offset-Spannungen zur Verfügung, um die Position der Spitze um einen konstanten Wert zu verschieben, diese werden auf die jeweils entsprechenden Spannung addiert. Alternativ werden die Offset-Spannungen in X und Y auf die äußeren Piezos gegeben, die die Probe halten (vgl. Abb. 2.2). Hierdurch schränkt die Vorgabe eines Offset die maximal mögliche Bildgröße nicht ein. Der Offset in Z wird nicht auf die Proben-Piezos geschaltet, um nicht die optische Justage durch eine Veränderung der Probenhöhe zu zerstören. Der Bias wird mit dem Probenhalter (vgl. Abb. 2.2) verbunden, der

in elektrischem Kontakt mit der Probenoberfläche steht.

Das Steuerungspaket umfasst weiter einen zweistufigen Vorverstärker⁷, der wahlweise gegen einen Strom-Spannungs-Wandler (DLPCA-200, Fa. Femto) mit variabler Verstärkung (und demzufolge variabler Bandbreite)⁸ ausgetauscht werden kann. Zur Mess-Steuerung und Datenerfassung existiert ein Softwarepaket (SPM 32, Fa. RHK Technology, USA). Dieses Programm umfasst auch die üblichen Funktionen der Analyse und Bildverarbeitung für Rastersondenmikroskopie-Daten. Darüberhinaus geschieht die Datenanalyse mit Hilfe des Software-Packets Igor (Fa. Wavemetrics, USA).

2.3.5 STM-Spitzen

Für reine STM-Messungen werden mechanisch geschärfte Platin/Iridium-Spitzen verwendet, Abb. 2.4 zeigt ein Beispiel im Rasterelektronenmikroskop (für Details zum Elektronenmikroskop s. Absatz 5.3.1). Zur Herstellung wird der Pt/Ir-Legierungsdraht (0,25 mm stark, Fa. Mateck) mit einer Schere schräg angeschnitten, während an der abzutrennenden Spitze gezogen wird. So bildet sich eine zufällige, aber spitz zulaufende Struktur wie in Abb. 2.4 gezeigt. Idealerweise bricht der angeschnittene Draht, ohne dass der Apex (hiermit ist der topographische Höhepunkt der Spitze gemeint) die Schere berührt hat, so dass seine Oberfläche kontaminationsfrei ist. Platin ist an Luft inert, so dass die Spitze oxidfrei bleibt, was für die Tunneleigenschaften wichtig ist. Durch die Legierung mit Iridium gewinnt das Metall die gewünschte Steifigkeit. Es wurden 80%/20%- und 90%/10%(Pt:Ir)-Legierungen ausprobiert, die keinen Unterschied in der Qualität der Spitzen gezeigt haben. Spitzen, die keine zufriedenstellende Abbildungsqualität (mehr) zeigen, werden im Halter mit einem feinen Sandpapier nachgeschliffen. Während der Messungen lässt sich bei schlechten Spitzen durch kurzfristiges Erhöhen des Bias ein hoher Tunnelstrom oder Feldemission erzeugen und die Spitze verändern, was u. U. zu einer Verbesserung führen kann.

Es existiert umfangreiche Literatur über kompliziertere Verfahren zur Herstellung kontrollierter Spitzenstrukturen. Dort werden Ätzverfahren zur Spitzenherstellung meist aus Wolfram, aber auch Platin, Gold und anderen Metallen (s. [44] und Referenzen hierin) eingesetzt. Der Aufwand wird betrieben bis hin zu mehrstufigen Prozessen zur Fabrikation schärferer Tips (z. B. [85] am Beispiel Platin oder [133] im Fall von Wolfram). Der Vorteil einer kontrollierten Spitzengeometrie macht sich jedoch nur bezahlt, wenn raue Oberflächen abgebildet werden müssen oder die Spitze durch eine Lackbeschichtung für eine Messung in leitfähigem Medium isoliert werden soll. Auf glatten Oberflächen erreichen mechanisch präparierte Spitzen problemlos atomare Auflösung. Da der Tunnelstrom auf der Ångströmskala abklingt (vgl. Abschnitt 2.1), ist auf glatten Proben nur die Geometrie des oder der (zufällig) vordersten Atome von Belang. Werden Objekte mit einer merklichen topographischen Höhe (wie z. B.

⁷Als Strom-Spannungs-Wandler wird der IVP200 eingesetzt. Zu Testzwecken wurde ein Vorverstärker mit einer Verstärkung von 10^8 V/A auf Basis einer einfachen Elektrometerschaltung gebaut, die sich für die meisten STM-Aufgaben als ausreichend herausgestellt hat. Eine detaillierte Anleitung zum Bau eines sensitiveren – aber hier nicht verwendeten – Verstärkers findet sich in [25].

⁸Der preiswertere Verstärker der Fa. Femto zeigt sich gleichwertig im Eigenrauschen bei gegebener Verstärkung, erreicht aber nicht die Bandbreite des Systems von RHK.

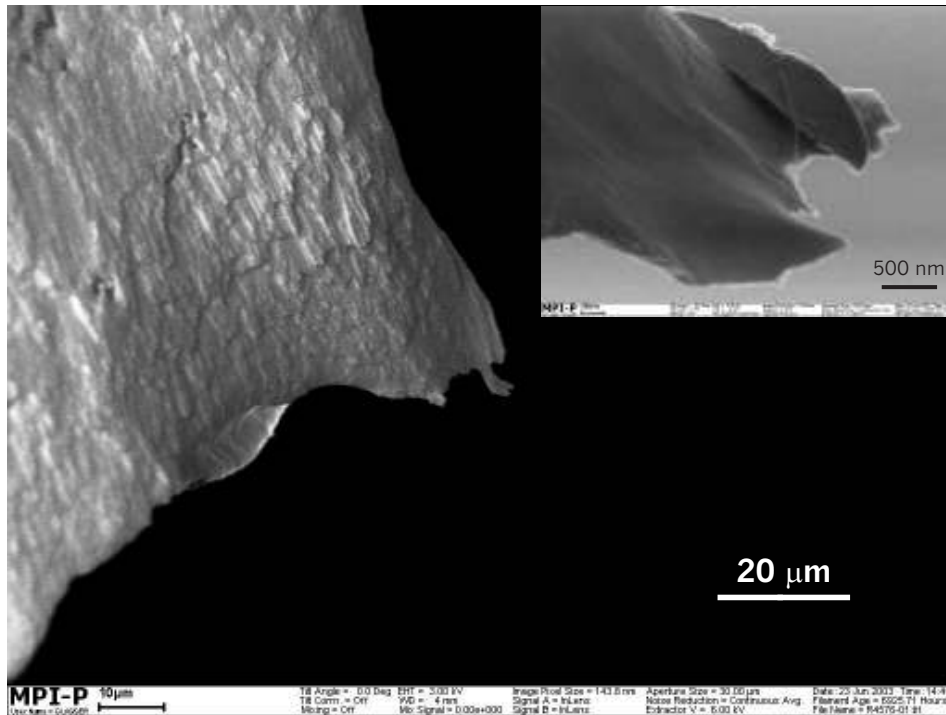


Abbildung 2.4: REM-Aufnahme (1530G) einer mechanisch geschärften Pt/Ir(80%/20%)-Spitze.

Gold-Nanopartikel in Kap. 8) mit solchen Spitzen abgebildet, so muss bei der Interpretation der Bilder die Faltung der Spitzen- mit der Probenstruktur berücksichtigt werden. Nur das mit einer punktförmigen Spitze aufgenommene Rastersonden-Bild wäre mit der abzubildenden Hyperfläche identisch. Im Falle einer realen Spitze ergibt sich die gemessene Höhe (unter Voraussetzung eines idealisierten „constant current“-Regelverhaltens) punktweise aus dem Maximum der Höhensummen von Spitzen- und jeweils gegenüberliegender Probentopographie. Der Tunnelkontakt kann also zwischen verschiedenen Stellen der Spitze wandern. Schlechte Spitzen führen typischerweise zum doppelten oder mehrfachen Erscheinen jedes Objektes bzw. zu einer spitzenbedingten Bildform aller Objekte. Nach derlei Artefakten müssen alle STM-Bilder sorgfältig untersucht werden.

2.3.6 Kalibration

Die beiden lateralen Dimensionen werden mit Hilfe einer Abbildung des hexagonalen Gitters⁹ von Graphit(0001) (HOPG, engl. highly oriented pyrolytic graphite, grade ZYH, Fa. Advanced Ceramics) kalibriert (s. Abb. 2.5(a)). Der Gitterabstand beträgt $2,46 \text{ \AA}$ [111]. Die Kalibration geschieht entlang der schnellen Scanrichtung, um die Beeinträchtigung durch thermische Drift zu minimieren. Aufgrund der Symmetrie des Mikroskopdesigns ist die Kalibration für beide laterale Dimensionen identisch. Das Kalibrationsbild demonstriert außerdem, dass das vorliegende STM atomare Auflösung erreicht.

⁹In den STM-Bildern erscheint nur jedes zweite Kohlenstoffatom als (stark) heller Punkt, welches einen unmittelbaren Nachbarn in der nächsttieferen Ebene hat. Das auf diese Punkte eingeschränkte Gitter hat dieselben Bravais-Vektoren wie das Graphitgitter, es fehlt nur ein Atom in der Basis.

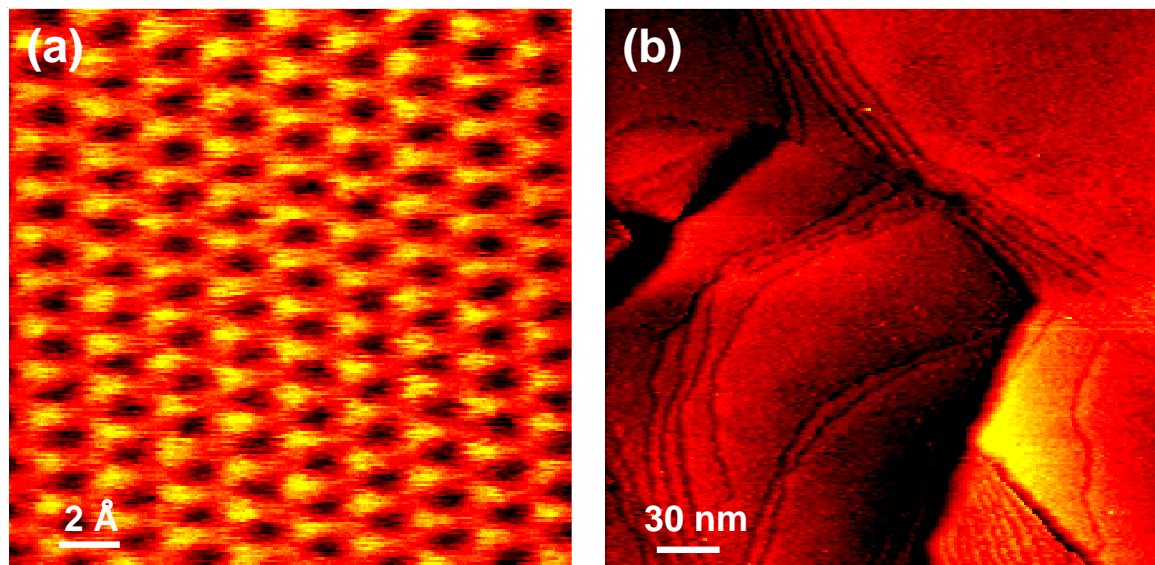


Abbildung 2.5: Kalibrationsproben: (a) constant-height STM-Bild einer Graphit(0001)-Oberfläche, 0,2 mV, 1,9 nA; (b) Au(111)-Terrassen, constant-current STM, 280 mV, 0,7 nA.

Zur Kalibration der Höhe dienen monoatomare Stufen von polykristallinem Gold Au(111). Hierzu wird ein Bild mit zahlreichen Stufen auf thermisch reorganisiertem Gold (zur Präparation vgl. Absatz 7.2.1) verwendet, wie in Abb. 2.5(b) gezeigt. Durch Ausmessen mehrerer Stufen identischer Höhe – bzw. gelegentlich eines ganzzahligen Vielfachen dieser Höhe – ist sichergestellt, dass es sich hierbei um monoatomare Stufen handelt. Die Kalibration stützt sich auf Aussagen aus der Literatur (s. Zitate in Abschnitt 7.2.1), dass es sich bei dieser Terrassenstruktur um (111)-Gitterebenen handelt. Der Abstand von Au(111)-Gitterebenen beträgt 2,36 Å (von Kästle *et al.* [67] bestimmt in Röntgenbeugungs-Experimenten an einer kristallinen Schicht aus 50 Ebenen). Dieser Wert wird zur Kalibration der Stufenhöhe herangezogen. Damit ist eine lineare Kalibration ausgehend von kleinen Objekten geschehen. Eine Berücksichtigung möglicher nicht-linearer Abweichung hiervon für größere Längenskalen findet nicht statt, da exakte Längenbestimmungen größerer Objekte in dieser Arbeit ohne Bedeutung sind.

2.4 Das optische Mikroskop

2.4.1 Optischer Aufbau

Der optische Strahlengang ist in Abb. 2.6 skizziert. Zum Einsammeln der Photonen von der Probe bzw. zu deren Beleuchtung dient ein Ölimmersionsobjektiv mit hoher numerischer Apertur ($NA = 1,40$, Vergrößerung $60\times$, Fa. Nikon, Japan). Der Arbeitsabstand (und damit die maximal mögliche Probendicke) beträgt 0,21 mm. Bei der Wahl des Immersionsöls ist eine niedrige Viskosität entscheidend, um die mechanische Kopplung der Probe zu dem optischen Aufbau klein zu halten. (Hier wurde ein Öl der Fa. Cargille Lab. (USA) mit $n = 1,516$ verwendet.) Eine Schwierigkeit des hier beschriebenen Aufbaus ist, dass zwei optische Achsen in einer geeigneten Justage ineinander überführt werden müssen (s. Abb. 2.6): eine ortsfeste optische Achse der

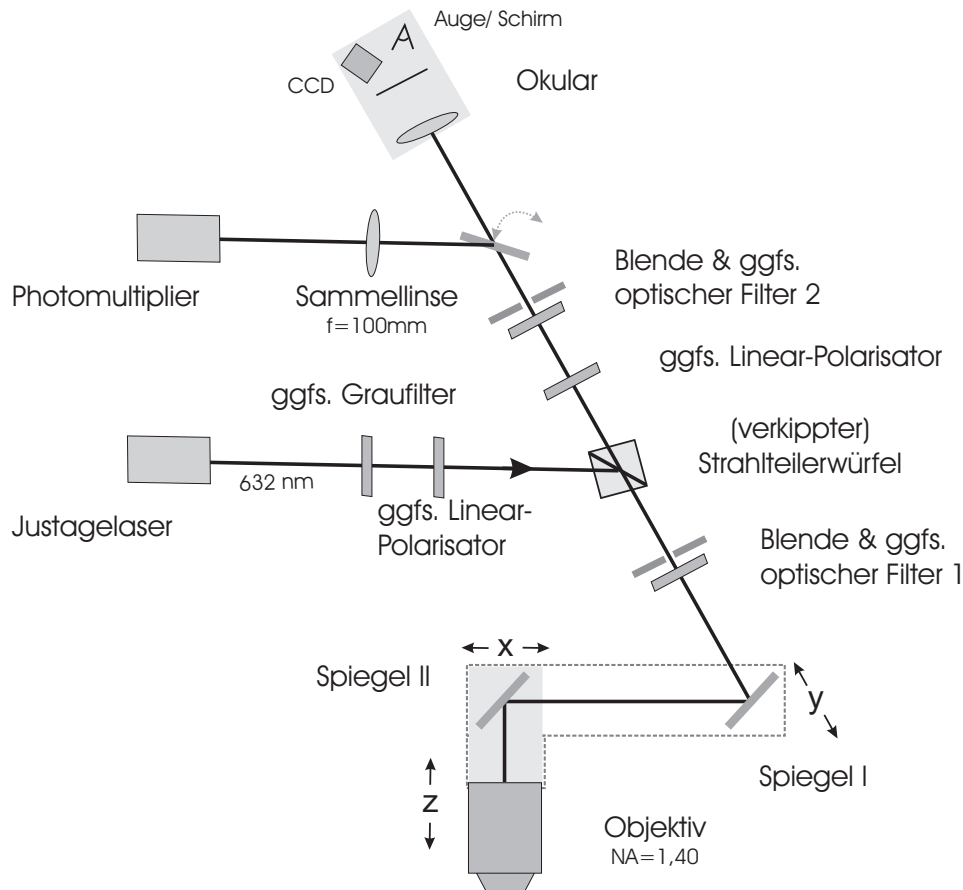


Abbildung 2.6: Aufbauskizze der Detektionsoptik. Alle Umlenkwinkel mit Ausnahme desjenigen im Strahlteilerwürfel sind rechtwinklig.

Detektionsoptik und eine im Rahmen der Justage bewegliche optische Achse des Mikroskopobjektivs. Hierzu wird der Strahl über zwei ausrichtbare Umlenkspiegel (s. Abb. 2.6) geführt, so dass sowohl bezüglich der Position als der Richtung drei Freiheitsgrade zur Verfügung stehen, um die beiden Achsen in Deckung zu bringen. Die ortsfeste optische Achse wird durch einen Justagelaser (Halbleiterdiode ACM08, $\lambda = 632 \text{ nm}$, Fa. Power Technology, USA) definiert, der über einen 50:50 Strahlteilerwürfel in den Strahlengang gebracht wird. Der Strahlteilerwürfel ist leicht gegen die optische Achse verkippt, um einen unerwünschten Reflex nach links (vgl. Abb. 2.6) vom Strahlengang zu trennen, der durch Rückreflexion an den Austrittsflächen des Würfels entsteht. Für den Justagelaser wurde eine rote Wellenlänge gewählt, da sie im Hinblick auf Fluoreszenzexperimente tendenziell schonend für die Probe ist (z. B. für Farbstoffe, die sich im grünen Spektralbereich anregen lassen, vgl. Kap. 5). Die ortsfeste optische Achse wird unabhängig so fixiert, dass sie waagrecht zum optischen Tisch verläuft. (So ist sie parallel zur Brennebene des Objektivs, was rechte Umlenkwinkel garantiert, wie die folgende Diskussion zeigen wird.)

Die Umlenkspiegel werden ausgehend von der ortsfesten Achse mithilfe des Justagelasers justiert: Spiegel I wird so ausgerichtet, dass er den Strahl in die Richtung umlenkt, die senkrecht zur ortsfesten optischen Achse und parallel zur Brennebene des Mikroskops (also senkrecht zu beiden optischen Achsen!) verläuft (vgl. Abb. 2.6). Spiegel II lenkt den Strahl dann vertikal in

die Mitte der Ausgangslinse des Objektivs. Der Reflex von einer in der Brennebene des Objektiv befindlichen Probenoberfläche fällt nach korrekter Justage in den Eingangsstrahl zurück. Die Verschiebetische¹⁰ zur Justage des Objektivfokus auf die STM-Spitze sind so angebracht, dass bei Justage in Richtung der optischen Achse beide Umlenkspiegel und bei dazu senkrechter (lateraler) Justage lediglich Spiegel II mitbewegt werden. Damit bewegt sich der Strahl auf den Spiegeln bei lateraler Justage des Objektivs nicht, so dass die Spiegeljustage nach veränderter Spitzenposition (die z. B. durch unterschiedliche Neigung verschiedener Spitzen variieren kann) nicht erneuert werden muss. Nicht vermeidbar ist eine Bewegung des Strahls bei unterschiedlicher vertikaler Position des Objektivs. Da sich die Probe jedoch stets auf der selben Höhe befindet und unterschiedliche Spitzenlängen durch die Position des Scankopfes ausgeglichen werden (vgl. Absatz 2.3.2), ist die vertikale Position des Objektivs nach Justage des Fokus immer gleich.

Schließlich befindet sich im Aufbau ein Okular, dessen Ausgang auf eine CCD-Kamera (C3077-01, Fa. Hamamatsu, Japan) oder einen Schirm gerichtet werden kann. Im Okular entsteht das Bild der Brennebene des Objektivs, d. h. der Justagestrahl verlässt das Objektiv dann als enger paralleler Strahl, wenn die reflektierende Probenoberfläche im Fokus des Objektivs ist, der Strahl in der Brennebene also auf den Fokaldurchmesser verengt ist. Hiermit wird der Fokus des Objektivs vertikal auf die Probenoberfläche justiert. Ist der Justagelaserstrahl unterbrochen, kann die (zu diesem Zweck seitlich mit einer Lampe beleuchtete) Probe auch direkt durch ein Augenstück in dem Lichtmikroskop aus Objektiv und Okular beobachtet werden. Aufgrund der großen Tubuslänge beträgt der Durchmesser des Gesichtsfelds nur knapp $100\ \mu\text{m}$, trotzdem ist das Lichtmikroskop zur lateralen Justage des Fokus unerlässlich. Über einen klappbaren Umlenkspiegel lässt sich der Strahl anstelle des Okulars in einen weiteren optischen Kanal leiten. Dort können je nach Bedarf Detektoren oder Laser zur optischen Anregung angebracht werden. In dieser Arbeit wird ein hochempfindlicher Photomultiplier (H7421-40, Fa. Hamamatsu, Japan) zur Detektion eingesetzt.

Der optische Aufbau befindet sich zur Abschirmung von Umgebungslicht in schwarzen Kartons, die wie die STM-Kammer auf der Innenseite mit schwarzem Samt verkleidet sind. Die in Abb. 2.6 gezeichneten Blenden sind Ganzraumbenden, die jeweils zwei Kammern voneinander trennen, so dass Restlicht aus der nur mäßig abgeschirmten (ersten) STM-Kammer stark unterdrückt wird. Der Photomultiplier ist schließlich mit einem geschwärzten Eingangsrohr versehen, welches den detektierten Raumwinkel auf einen engen Bereich um den Messstrahl begrenzt.

2.4.2 Laterale Justage des Fokus

Zentrale Schwierigkeit der Justage stellt die Positionierung der Tunnelspitze in den Fokus des Objektivs dar. Diese soll möglichst präzise geschehen, so dass die Detektionsoptik die Tunnelspitze möglichst zentral in den Detektor abbildet. Die Justage gelingt auf etwa $1\text{--}3\ \mu\text{m}$ genau. Dies ist einerseits der Scanbereich, innerhalb dessen die Spitze während des Experiments bewegt wird, und zugleich in etwa die Genauigkeit, mit der die Mitte im Gesichtsfeld des

¹⁰Die Verschiebetische und nicht anderweitig bezeichnete optische Elemente wurden von der Fa. Owis bezogen.

Okulars identifiziert werden kann. Für metallische Spitzen, die optisch stark streuen und daher vergleichsweise leicht beobachtet werden können, sieht die Justageprozedur folgendermaßen aus:

- Nach Einbau von Spitze und Probe wird zuerst die Probe durch Höhenverstellung des Objektivs in dessen Fokus gebracht, welches sich an einem parallelem Reflex des Lasers im Okular (enge, helle Punkte auf einem entfernten Schirm, vgl. o.) erkennen lässt.
- Der Probenhalter wird entfernt und das Objektiv auf die zuvor notierte Höhe der Fokusjustage zurückgefahren.
- Die Tunnelspitze wird lateral grob in die Mitte des Objektivs justiert, indem das nach entferntem Probenhalter seitlich mit dem Auge sichtbare Streulicht der aus dem Objektiv beleuchteten Spitze maximiert wird.
- Die Probe wird wieder eingebaut und erneut per Höhenjustage des Objektivs in dessen Fokus gebracht.
- Die Spitze wird in Tunnelkontakt angenähert, um sie dann auf eine für die weitere Justage bequeme Entfernung von $\sim 100 \mu\text{m}$ zurückzuziehen. Die metallische Spitze streut jetzt Licht in das Objektiv zurück, was zu einem Reflex führt, der (i. A. nach leichter Nachjustage) zunächst auf der halbgeöffneten Blende 1 (vgl. Abb. 2.6) erscheint. Aufgrund der speziellen Struktur der SNOM-Spitzen (vgl. Abb. 5.3 auf S. 106) sieht man in deren Fall einen leicht justierbaren kreisrunden Fleck mit einem hellem Punkt in der Mitte, verursacht durch die Spitze im Zentrum der flachen Stirnfläche. Bei unregelmäßig geformten STM-Spitzen ist Vorsicht geboten, da es dort schwieriger ist, den richtigen Reflex aus einer von der genauen Struktur abhängigen Menge von Nebenreflexen zu identifizieren.
- Der Spitzenreflex wird auf maximale Intensität justiert, die er in etwa dann erreicht, wenn er sich auf Blende 1 (vgl. Abb. 2.6) in der Mitte befindet. (Eine leichte Abweichung erklärt sich dadurch, dass die reflektierenden Flächen der Spitze nicht notwendigerweise parallel zur Fokalebene des Objektivs sind.) Bei schrittweiser Annäherung der Spitze in Tunnelkontakt wird der Reflex kleiner, läuft auf die Mitte der Blende zu und kann bei Bedarf etwas nachjustiert werden.
- Diese wird nun geöffnet und der Spitzenreflex erscheint auf dem Schirm hinter dem Okular (vgl. Abb. 2.6). Die Bewegung des Schrittmotors ist als deutliches Zucken des Reflexes erkennbar.
- Spitze und Probe werden seitlich mit einer Weißlichtquelle beleuchtet, und die Spitze kann in dem Lichtmikroskop aus Objektiv und Okular mit einer Genauigkeit von wenigen μm in die Mitte des von der Weißlichtquelle ausgeleuchteten Gesichtsfelds gestellt werden. Aufgrund der unvermeidlich großen Tubuslänge zwischen Objektiv und Okular ist das Gesichtsfeld mit einem Durchmesser von etwa $100 \mu\text{m}$ extrem klein, aber mit der oben skizzierten Methode gelingt es sicher, die Spitze in dieses Gesichtsfeld zu bringen.

Schwieriger wird die Justage für transparente Spitzen, wie sie in Kap. 6 verwendet werden. Dennoch wird zunächst analog zu der oben dargelegten Vorgehensweise die vom Justagelaser beleuchtete Spitze auf maximale Streuintensität justiert. Die Streuung ist jedoch zu schwach, als dass es im Weiteren gelingt, einen Rückreflex zu beobachten. Daher wird der Justagelaser linear polarisiert und vor dem Okular an der in Abb. 2.6 entsprechend beschrifteten Stelle eine dazu gekreuzte lineare Polarisationsfolie eingesetzt. Auf diese Weise wird (im Rahmen der Auslöschungseffizienz der Polarisatoren) nur Licht empfangen, welches bei der Reflexion an der Probenoberfläche bzw. der Streuung an der Spitze die Polarisation geändert hat. Hierin hat die Streuung an der Spitze einen im Vergleich zu vorher größeren Anteil, der sich durch eine periodische laterale Bewegung der Spitze mit dem Piezo von anderen Streureflexen unterscheiden lässt. Schließlich wird mit der Objektivposition ausgehend von der Vorjustage ein Quadrat ($\sim 1 \text{ mm}^2$) abgesucht, und der gefundene Reflex auf maximale Streuintensität justiert. Für diese Justage befindet sich die Spitze vertikal nur weniger Mikrometer von der Probe entfernt. Die Positionierung gelingt ähnlich sensitiv wie nach der obigen Vorgehensweise.

2.4.3 Faseroptik

Die Beleuchtung der Probe in den Experimenten aus Kap. 4 geschieht durch eine Lichtleiter-Faser, die auf der Oberseite (vgl. die Definition in Abb. 2.2(b)) der Probe positioniert wird. Zur Einkopplung von Licht in diese Faser dient die in Abb. 2.7 gezeigte Optik. Der Laserstrahl ($\lambda = 532 \text{ nm}$, Nd:YAG-Laser, 20 mW, PDL-DPGL-532-20, Fa. Polytec; bzw. $\lambda = 633 \text{ nm}$, Helium-Neon-Laser 1125P, 5 mW, Fa. Uniphase) wird zur Amplitudenmodulation auf einen akusto-optischen Modulator geleitet (AA.MT.110/A1-vis, Fa. A.A opto-électronique, Frankreich). Dieser ist auf einem Drehtisch zur Einstellung des Einfallswinkel auf maximale Kopplung der akustischen Mode an den einfallenden Strahl montiert. Mit einer Blende wird das 1. Beugungsmaximum ausgewählt. In diesem Strahl wird eine Auslöschungseffizienz besser als 0,1% erreicht. Hinter dem Modulator richtet eine Linse (in deren Brennpunkt sich der Modulator befindet) den Strahl wieder parallel zur optischen Achse aus. Es folgt schließlich als Faserkoppler (single mode-Faser fs sn 3224, Fa. Thorlabs) ein Objektiv mit der numerischen Apertur von $NA = 0,25$ und ein xyz-Verschiebetisch zur Positionierung der Faser in den Fokus des Objektivs. Vor dem Objektiv befindet sich eine Sammellinse, die zur Strahlaufweitung verwendet wird. Zudem kann der durch die Justage des Modulators erzeugte Strahlversatz durch eine laterale Verschiebung dieser Linse kompensiert werden. Einige Experimente in Kap. 4 verwenden an Stelle des akusto-optischen Modulators einen mechanischen Chopper.

Die SNOM-Experimente in Kap. 5 verwenden denselben Aufbau zur Faserkopplung. Von der Faser aus Abb. 2.7 wird das Licht dann mit einem justagefreien Faser-Faser-Koppler (Ultrasplince, Fa. Laser Components) in die Faser gebracht, an deren Ende die SNOM-Spitzen präpariert ist. Dort wird keine Amplitudenmodulation benötigt, so dass der akusto-optische Modulator herausgenommen wird.

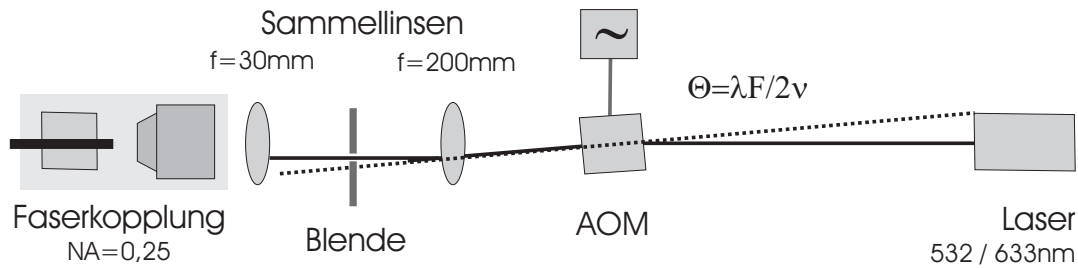


Abbildung 2.7: Optischer Aufbau zur Faserkopplung.

2.5 Zusammenfassung

Es ist ein Rastersondenmikroskop zur Kombination von STM mit effizienter optischer Detektion bzw. Anregung aufgebaut und seine Funktion, insbesondere das Erreichen atomarer Auflösung an geeigneten Proben, demonstriert worden. Mit Ausnahme der elektronischen Steuerungseinheit wurde das Mikroskop komplett als Eigenbau konzipiert und realisiert. Die zentrale Idee des Aufbaus ist die Invertierung des STMs, um so drei Anforderungen zugleich gerecht werden zu können: der Konstruktion eines kompakten STMs, einer Spitzenannäherung mittels dreier motorbewegter Spindeln, die eine wiederholte Annäherung der Spitze an die Probe ohne Zerstörung der lateralen Justage des optischen Fokus ermöglicht, sowie der ausschließlichen Verwendung des unteren Halbraums, um den oberen für ein Ölimmersionsobjektiv freizuhalten.

Auf der optischen Seite wurde ein Licht-/Fluoreszenzmikroskop mit einem Detektionswinkel von $5,5\text{sterad}$ ebenfalls als Eigenbau adaptiert, so dass volle Flexibilität zur Adaption der Optik an das geplante Experiment besteht. Das Problem der Justage der Tunnelspitze in den Fokus des Objektivs wurde für metallische Pt/Ir-Tunnelspitzen oder SNOM-Spitzen ebenso gelöst wie für optisch transparente SbTO-Spitzen. Es existiert eine Zelle für Messungen in Flüssigkeit.

3. Tunnelspektroskopische Methoden

Dieses Kapitel führt zunächst aufbauend auf dem voranstehenden Kapitel in die für die Interpretation spektroskopischer Daten in Kap. 4 und 8 sowie im weiteren Verlauf dieses Kapitels benötigten Grundlagen der Tunnelspektroskopie ein und stellt den für tunnelsektroskopische Experimente verwendeten Aufbau vor. Hierin eingeschlossen ist eine experimentelle Untersuchung der Stabilität der Tunnelspektroskopie-Messungen. Im zweiten Teil des Kapitels (Abschnitt 3.4) wird die Frage untersucht, ob das in der Tunnelspektroskopie genutzte $\frac{dI}{dV}$ -Signal als Eingangsgröße für den STM-Regelkreis genutzt werden kann, um so eine separierte Detektion von faradayschem Ladungstransport und Tunnelstrom bei Experimenten in elektrisch leitfähigen Medien zu erreichen.

3.1 Grundlagen der Tunnelspektroskopie

3.1.1 Spektroskopie der lokalen elektronischen Zustandsdichte

Bei der Einführung in die Tunnelmikroskopie in Abschnitt 2.1 wurde der Schwerpunkt auf die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms gelegt, der für die extrem hohe räumliche Auflösung verantwortlich ist. Wie dort nur am Rande bemerkt, bestimmt dahingegen der angelegte Bias gemeinsam mit der elektronischen Zustandsdichte, wie viele elektronische Zustände zum Tunnelprozess beitragen können. Darüberhinaus ist die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen zwei individuellen Zuständen in Gleichung (2.1) auf S. 7 über die Biasabhängigkeit von κ ebenfalls eine Funktion des Bias. Dies wird hier nun näher betrachtet.

Wie Feuchtwang *et al.* [43] und andere gezeigt haben, ist der Tunnelstrom im vollen dreidimensionalen Problem sogar komplexer, als dass er sich aus einer „einfachen“ Faltung der Zustandsdichten von Spitze und Probe mit einer Tunnelamplitude berechnen ließe. Zur qualitativen Betrachtung der Situation genügt jedoch die folgende eindimensionale Beschreibung in semi-klassischer WKB-Näherung¹: Zur Berechnung des Tunnelstroms I als Funktion des Bias V wird die Tunnelamplitude $\Psi(E, V)$ (die Wurzel aus der in (2.1) angegebenen Tunnelwahrscheinlichkeit) über alle beitragenden Zustände addiert. Demnach ergibt sich bei $T = 0$ als

¹Die Wentzel, Kramers, Brioullin-Näherung (vgl. ein beliebiges Lehrbuch der Quantenmechanik) setzt voraus, dass die Wellenlänge der Elektronen klein ist im Vergleich zu der charakteristischen Längenskala, auf der sich das Potenzial ändert, so dass \hbar als kleine Zahl behandelt werden darf. Das ist für Tunnelelektronen bereits problematisch, Elektronen der kinetischen Energie von 1 eV besitzen eine de Broglie-Wellenlänge von 12,2 Å, was dem Tunnelabstand entspricht.

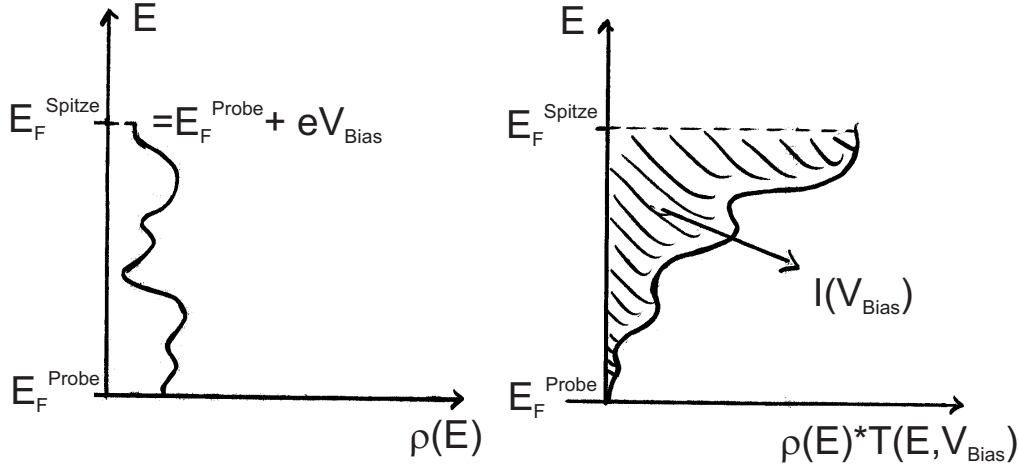


Abbildung 3.1: Skizze zum Beitrag der elektronische Zustände zum Tunnelstrom; links: Zustandsdichte auf der Probe, rechts: Zustandsdichte multipliziert mit einer biasabhängigen Tunnelamplitude, der Tunnelstrom ergibt sich als Integral.

einfachster Ansatz [128]:

$$I(V) \propto \int_{E_F}^{E_F+V} \rho(E) \Psi(E, V) dE \quad (3.1)$$

Hierin ist $\rho(E)$ die Zustandsdichte an der Probenoberfläche. Die Zustandsdichte der Spitze wird für eine vereinfachte Betrachtung als konstant angenommen². E_F ist die Fermienergie der Spitze und V der Bias, so dass sich die für den Tunnelprozess maßgeblichen Zustände zwischen E_F und $E_F + V$ befinden. Das Resultat ist in Abb. 3.1 skizziert: Aus einer Zustandsdichtefunktion (links) resultiert eine mit der jeweiligen Tunnelamplitude gewichtete Funktion (rechts), deren Integral der gemessene Tunnelstrom ist (schraffierte Fläche).

Aufgrund dieser Biasabhängigkeit der Tunnelamplitude tragen nicht alle Zustände in gleicher Weise zum Tunnelstrom bei und der Rückschluss von den messbaren Größen $I(V)$ und $\frac{dI}{dV}(V)$ (vgl. Absatz 3.3.1) auf die Zustandsdichte ist nicht trivial. Die differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}$ wäre nur dann proportional zur Zustandsdichte, wenn $\Psi(E, V) \equiv 1$ gälte. Durch die von Feenstra *et al.* [42] vorgeschlagene Normierung

$$\frac{dI}{dV} \longrightarrow \frac{\frac{dI}{dV}}{I} = \frac{d \ln I}{d \ln V} \quad (3.2)$$

wird die differentielle Leitfähigkeit in die doppeltlogarithmische Ableitung überführt. Diese Größe ist proportional zur Zustandsdichte, solange die Biasabhängigkeit der Tunnelamplitude rein exponentiell ist. Damit eliminiert dieses Vorgehen die Beeinflussung durch den exponentiellen Term in (2.1) und beschränkt die Abweichung auf die Biasabhängigkeit der Funktion $\zeta(k, \kappa)$ in derselben Gleichung. Modellrechnungen [82] bestätigen, dass dies bereits eine (insbesondere für größeren Bias) deutlich bessere Näherung an die Zustandsdichte ist als $\frac{dI}{dV}$. Trotzdem ist für eine sorgfältige Interpretation der Spektren eine Modellierung der Tunnelbarriere notwendig. Die vorliegende Arbeit folgt dem im folgenden Absatz dargelegten Vorschlag von

²Als Rechtfertigung wird hier üblicherweise angeführt, dass die Spitze metallisch ist. Dennoch spielt die Zustandsdichte der Spitze eine erhebliche Rolle, vgl. hierzu die Ausführungen in Absatz 3.1.2.

Ukrainsev [147]. Die entscheidende Messgröße zur Ermittlung der Zustandsdichte bleibt die differentielle Leitfähigkeit.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Tunnelmikroskopie aufgrund der starken Abhängigkeit des Tunnelstroms von der elektronischen Zustandsdichte (über ihren Nutzen zur topographischen Oberflächencharakterisierung hinaus) im Grunde eine spektroskopische Methode ist. Der Vorteil von STM im Vergleich zu anderen spektroskopischen Verfahren ist ihre örtliche Auflösung, welche es ermöglicht, spektroskopische Messungen bis auf atomare Längenskalen zu lokalisieren bzw. Einzelobjekte dieser Größe zu spektroskopieren.

3.1.2 Interpretation der differentiellen Leitfähigkeit

Ukrainsev [147] leitet ebenfalls in WKB-Näherung eine Tunnelwahrscheinlichkeitsfunktion für konstante Zustandsdichten in Spitze und Probe her, welche er in der zu Spitzen- und Probenpotenzial symmetrisierten Energiekoordinate $\xi = E - eV/2$ schreibt:

$$T(z, \xi) = \exp\left(-2z\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(\bar{\Phi} - \xi)}\right) \quad (3.3)$$

Hierin ist der Tunnelabstand z der zweite Parameter, m_e, \hbar Naturkonstanten und $\bar{\Phi}$ die gemittelte Austrittsarbeit von Spitze und Probe. Weiter wird die erste Ableitung des Tunnelstroms nach dem Bias ohne Berücksichtigung der üblicherweise vernachlässigten Terme berechnet, die den Einfluss der Zustandsdichte der Spitze und der biasabhängigen Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit beschreiben. Ukrainsev zeigt, dass der Einfluss der Zustandsdichte der Spitze denjenigen der Probe bei negativem Bias überwiegt³. Mit diesem Ansatz lässt sich $\frac{dI}{dV}$ für konstante, in Spitze und Probe gleiche Zustandsdichte bestimmen und unter Verwendung von (3.3) folgendermaßen ausdrücken [147]

$$\frac{dI}{dV}_{\rho \equiv \rho_0}(z, V) = \frac{eA}{2} [T(z, eV/2) + T(z, -eV/2)] \quad (3.4)$$

A ist ein zusätzlicher Parameter, der die Stärke des Tunnelstroms (etwa durch Beschreibung der Ausdehnung des Tunnelkontakts) beschreibt. Diese Funktion kann nun zur Normierung der gemessenen Spektren der differentiellen Leitfähigkeit verwendet werden. D. h. die Funktion wird unter Variation der Parameter A und z an das Spektrum angepasst und Letzteres mit dem Ergebnis normiert. Die resultierende Abweichung von der angepassten Kurve charakterisiert den Einfluss der nicht-konstanten Zustandsdichte. Dieses Vorgehen wird im Folgenden als symmetrischer Ukrainsev-Fit bezeichnet. In der Praxis enthalten die Spektren einen konstanten Untergrund, der durch kapazitive Einkopplung der Biasmodulation in die Spitze verursacht wird und von den Spektren subtrahiert werden muss. Ukrainsev leitet auch eine entsprechende asymmetrische Funktion für den Fall her, dass die Zustandsdichten von Spitze und Probe nicht ähnlich sind, diese wird jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.

Die hier beschriebene Interpretation der Tunnelspektren setzt einen konstanten Tunnelabstand voraus. Daher wird während der Aufnahme der Tunnelspektren (vgl. Absatz 3.3.1) der

³Dies gilt für vergleichbare Zustandsdichten bzw. -änderungen in Spitze und Probe.

STM-Regelkreis unterbrochen, was zu erheblichen Stabilitätsproblemen führen kann, wie die Untersuchungen in Absatz 3.3.2 zeigen. Hieraus motivierte Überlegungen zu einer analogen Interpretation von Daten bei variablem Tunnelabstand unter der Verwendung von $\frac{dI}{dV}(V)$ und $\frac{dI}{dz}(V)$ -Spektren werden in Abschnitt 3.2 angestellt.

3.1.3 Spektroskopie der lokalen Austrittsarbeit

Die Tunnelwahrscheinlichkeit nimmt mit wachsendem Tunnelabstand exponentiell ab. Nach Gleichung (2.1) auf S. 7 ist die Zerfallskonstante $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{Vak} - E_F)}$ abhängig von der Höhe der Potenzialbarriere, durch die die Elektronen tunneln müssen, die der Austrittsarbeit $\Phi = E_{Vak} - E_F$ entspricht. Dieser Zusammenhang ergibt sich in Kap. 2 aus einem stark vereinfachten Modell, daher dient die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms $\frac{dI}{dz}$ nur als qualitatives Maß für die Austrittsarbeit. Als solches ist sie schon von Binnig und Rohrer [14] zu Spektroskopiezwecken verwendet worden. In zahlreichen Anwendung hat sich seitdem gezeigt, dass dieses per Abstandsmodulation (vgl. den folgenden Abschnitt) gemessene Signal eine Information über die lokale Austrittsarbeit liefern kann (vgl. [156] und Referenzen hierin). Für die laterale Auflösung gilt das bereits bzgl. der elektronischen Zustandsdichte Gesagte, im Prinzip kann die Tunnelspektroskopie die lokale Austrittsarbeit auf atomarer Längenskala messen.

3.2 Spektroskopie bei variablem Tunnelabstand

Messtechnisch ist die Aufnahme von $\frac{dI}{dV}(V)$ -Tunnelspektren bei eingeschalteter STM-Abstandskontrolle von Vorteil: Dies führt zu einer stabileren Messung (vgl. Absatz 3.3.2), die zeitlich nicht mehr auf einen kurzen Zeitraum beschränkt ist, währenddessen die Abstandskontrolle im Rahmen der thermischen Drift ausgeschaltet bleiben kann. Die Interpretation – d. h. die Extrahierung der Zustandsdichte – kann aber nicht mit den bekannten Verfahren (z. B. nach Ukraintsev oder Feenstra, vgl. o.) geschehen, da die Voraussetzung eines konstanten Tunnelabstands nicht mehr gilt und keine zusätzlichen $I(V)$ -Spektren gemessen werden können. Stattdessen ist der Tunnelstrom konstant. In diesem Abschnitt wird ein Vorschlag zur Interpretation solcher Daten formuliert, der jedoch in der vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen experimentell nicht mehr an einem geeigneten Standardsystem getestet werden konnte.

Das Problem des biasabhängig auf konstanten Strom eingestellten Tunnelabstands scheint sich auf das Theorem über implizit definierte Funktionen in der elementaren Analysis [60] zurückführen zu lassen, auch wenn nach Kenntnis des Autors bislang keine solche Betrachtung in der Literatur zu finden ist. Man betrachte dazu den Tunnelstrom bei gegebener Spitze und fester Probenstelle (x_0, y_0) in einem definierten Umgebungsmedium. Dann ist der Tunnelstrom durch den Tunnelabstand z und Bias V eindeutig bestimmt. Also lässt sich die folgende Funktion definieren, die jedem Paar aus Bias und Abstand die Abweichung des Tunnelstroms von einem Sollwert I_0 zuordnet

$$G : \mathbf{R}_+^2 \rightarrow \mathbf{R}_+ \quad : \quad (V, z) \mapsto I(V, z) - I_0 \quad (3.5)$$

Diese Funktion wird für beide Variablen auf dem \mathbf{R}^+ definiert. Für den Abstand sind nur positive Werte sinnvoll. Für den Bias scheidet alleine die Null (kein Tunnelprozess etablierbar) als

möglicher Wert aus. Daher muss entweder im positiven oder negativen Biasbereich gemessen werden, so dass ohne Einschränkung der Allgemeinheit ein positiver Bias angenommen werden kann. Damit ist G auf einer nichtleeren, offenen Teilmenge des \mathbf{R}^2 definiert. Weiter sei aus physikalischen Überlegungen für G stetige Differenzierbarkeit angenommen. An beliebiger Stelle (V_0, z_0) erfüllt G strenge Monotonie mit z , da ebenfalls physikalisch die Tunnelwahrscheinlichkeit mit zunehmendem Tunnelabstand abnehmen muss. Damit ist die partielle Ableitung $\frac{\partial G}{\partial z}(V_0, z_0)$ stets ungleich Null und es folgt in globaler Anwendung des Theorems über implizit definierte Funktionen [60], dass es eine eindeutige stetige Funktion

$$g : \mathbf{R}_+ \rightarrow \mathbf{R}_+ \quad : \quad V \mapsto z(V) \quad (3.6)$$

gibt, die die Trajektorie der Spitze bei idealem STM-Regelkreis ($G \equiv 0$) beschreibt. Die Ableitung der Trajektorie ergibt sich gemäß

$$\frac{dz}{dV}_{I \equiv I_0} = \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)^{-1} \cdot \frac{\partial I}{\partial z} \quad (3.7)$$

Diese Größen sind tunnelspektroskopisch erhältlich (vgl. Absatz 3.3.1): $\frac{dI}{dV}(V)$ wird durch Modulation des Bias und $\frac{dI}{dz}(V)$ durch Modulation des Tunnelabstands gemessen. (Dies kann bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen in simultaner Messung geschehen.) Alleine der STM-Regelkreis führt zu einer Wechselwirkung zwischen Bias und Tunnelabstand, d. h. bei schneller Modulation oberhalb der Bandbreite des Feedbacks gemessene absolute Ableitungen sind identisch mit den partiellen in (3.7).

Die rechte Seite von (3.7) stellt also die gemessenen Größen dar. Für die linke Seite kann wieder auf die Arbeit von Ukraintsev [147] zurückgegriffen werden, um in Analogie zu dem Vorgehen in Absatz 3.1.2 einen Fit bei konstanter Zustandsdichte zu finden. Unter Annahme konstanter Zustandsdichte ist die ermittelte Richtung $\frac{dz}{dV}_{I \equiv I_0}$ genau diejenige, in der sich die Tunnelwahrscheinlichkeitsfunktion (3.3) nicht ändert. Für positiven Bias ($\xi = \frac{eV}{2}$ bildet den dominierenden Term zur differentiellen Leitfähigkeit [147]) ist das gleichbedeutend mit

$$z \cdot \sqrt{\bar{\Phi} - \frac{eV}{2}} =: B \equiv \text{const} \quad \Rightarrow \quad z = \frac{B}{\sqrt{\bar{\Phi} - \frac{eV}{2}}} \quad (3.8)$$

Durch Ableitung nach V folgt für die gemessene Richtung der Trajektorie

$$\frac{dz}{dV}(V) = \frac{\frac{e}{4}B}{\left(\bar{\Phi} - \frac{eV}{2}\right)^{3/2}} \quad (3.9)$$

Entsprechend dem Vorgehen bei konstantem Tunnelabstand soll diese Funktion an die experimentell ermittelte $\frac{dz}{dV}(V)$ -Kurve angepasst und dann zur Normierung verwendet werden, um die Abweichungen aufgrund der real nicht konstanten Zustandsdichte als Ergebnis zu erhalten.

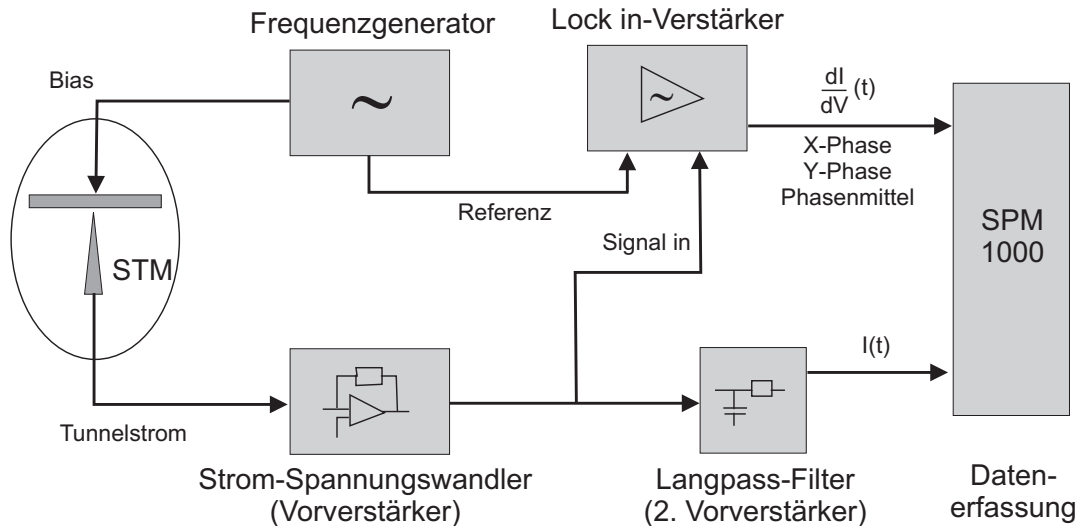


Abbildung 3.2: Aufbau zur tunnelsepektroskopischen Messung von dI/dV .

3.3 Experimentelles

3.3.1 Aufbau und Messmodi

In der vorliegenden Arbeit werden in spektroskopischen Experimenten drei Größen⁴ verwendet: der Tunnelstrom und die ersten Ableitungen des Tunnelstroms nach dem Bias $\frac{dI}{dV}$ sowie nach dem Tunnelabstand $\frac{dI}{dz}$. Ableitungen werden grundsätzlich mithilfe einer Modulation (Frequenz in der Größenordnung von 1–40 kHz) der unabhängigen Größe (V bzw. z) gemessen. Daraus resultiert eine messbare Modulation der abhängigen Größe $I(V, z)$. Der Differenzenquotient aus angelegter und gemessener Modulation ist bei hinreichend kleiner Modulation eine gute Approximation der Ableitung. Für die Biasmodulation wird mit einem Funktionsgenerator (GFG-8216A, Fa. Instek, Taiwan) eine sinusförmige Schwingung mit einer typischen Amplitude von ± 15 mV angelegt, die in der Größenordnung der thermischen Energie (also der kleinstmöglichen Auflösung) liegt. Die Modulation des Tunnelabstands z geschieht analog durch Addition eines sinusförmigen Signals auf die z -Piezospaltung mit geeigneter Amplitude, so dass der Tunnelabstand um einen Bruchteil, also im Ångströmbereich, moduliert wird. Das Signal wird dann phasenabhängig mit (je) einem Lock in-Verstärker (LIA-MVD-200-H, Fa. Femto) gemessen. Der Aufbau zur Messung von $\frac{dI}{dV}$ ist in Abb. 3.2 skizziert.

Es existieren verschiedene Messmodi zur Aufzeichnung spektroskopischer Information. Der erste Modus ist die Punktspektroskopie. Dort wird die Spitze an einer Probenstelle festgehalten und z. B. biasabhängige Spektren in konstantem Tunnelabstand aufgenommen. Hierzu muss der STM-Regelkreis während des Experiments für kurze Zeit (z. B. 100 ms) ausgeschaltet werden, so dass eine Veränderung des Bias während der Messung keine Veränderung des Tunnelabstands zur Folge hat. In dieser Zeit wird (zur Erstellung eines biasabhängigen Spektrums) eine Spannungsrampe auf den Bias addiert und eine oder mehrere der oben genannten

⁴Die spezielleren Messungen von lichtinduzierten Strömen in Kap. 4 und von biasabhängiger Elektrolumineszenz in Kap. 6 sind in den jeweiligen Kapiteln erläutert.

Größen gemessen. Das Spektrum muss nicht zwangsläufig als Funktion des Bias aufgenommen werden, z. B. kann die Spannungsrampe auch auf die z -Piezospansung addiert werden, um Spektren als Funktion des Tunnelabstands bei konstantem Bias aufzunehmen. Beispiele hierfür finden sich in den Kapiteln 4 und 5. Die STM-Steuerung (vgl. auch Absatz 2.3.4) erlaubt die Wahl einer Reihe von Parametern, die für eine sensitive Messung von Bedeutung sind: Größe, Richtung und Geschwindigkeit der Spannungsrampe, Wartezeiten zum Abklingen kapazitiver Aufladungen, Anzahl zu mittelnder Einzelmessungen und einige mehr⁵. Im Grundsatz gilt es hier, einen Kompromis zwischen einer langsamen Messung und der schnellen Beendigung des Experiments zu finden. Eine langsame Messung ermöglicht eine komfortable Mittelung und Spannungsauflösung, eine rauschärmere niedrige Wahl der Bandbreite des Vorverstärkers und die Vermeidung kapazitiver Kopplung in die Spitze. Die schnelle Beendigung des Experiments gewährleistet, dass die thermische Drift keine laterale Wanderung der Spitze oder – schlimmer noch – Schwankung der vertikalen Tunnelndistanz während der Messung erzeugt.

Der zweite Modus ist die Spektroskopie an mehreren, verschiedenen Punkten auf der Probe. Hierzu wird in einem STM-Bild ein Gitter definiert, auf dem Spektroskopie-Messungen durchgeführt werden sollen. An jedem Gitterpunkt wird die Aufnahme des STM-Bildes unterbrochen und eine Punktspektroskopie-Messung durchgeführt wie oben beschrieben. Die Zahl der Gitterpunkte kann unabhängig von der Pixelauflösung des Bildes gewählt werden und beträgt in der vorliegenden Arbeit meist 4×4 Punkte. Die Bildzeile, in der Spektroskopiemessungen stattgefunden haben, wird von der STM-Steuerung verworfen und für das STM-Bild nochmals aufgenommen.

Der dritte Modus ist die abbildende Tunnelspektroskopie (STS, engl. scanning tunneling spectroscopy). Dort werden eine odere mehrere per Modulationstechnik gemessene Größen in einer STM-Aufnahme simultan zu Topographie und Tunnelstrom aufgezeichnet. Dies gelingt ohne Beeinträchtigung des STM-Bildes, sofern die Modulationsfrequenz schneller ist als die Bandbreite des STM-Regelkreises. Diese Spektroskopie geschieht naheliegenderweise mit eingeschaltetem Regelkreis, da die Aufnahme des STM-Bildes sonst nicht möglich wäre. Zudem müssen die unabhängigen Größen V und z (implizit über die Wahl des Tunnelstroms) fest gewählt werden. Der Vorteil ist jedoch, dass ein lateral aufgelöstes Bild der spektroskopischen Größen gewonnen wird, welches dann zur Untersuchung einer lateralen Inhomogenität der Probe genutzt werden kann. In der vorliegenden Arbeit spielt das eine große Rolle in Kap. 4. STS kann auch bei mehreren Biaswerten simultan durchgeführt werden, in dem jede Zeile mehrmals bei verschiedenen Biaswerten abgefahren und so mehrere Bilder gleichzeitig gemessen werden. Dieses Verfahren wird im Englischen als „multi-bias imaging“ bezeichnet. Die hier verwendete STM-Steuerung erlaubt bis zu vier verschiedene Biaseinstellungen in einem Experiment.

3.3.2 Abstandsstabilität der Tunnelbarriere

Während der Messung der $I(V)$ -Charakteristika bei konstantem Tunnelabstand muss – wie im obigen Abschnitt beschrieben – der STM-Regelkreis ausgeschaltet werden. Damit ist der Tunnelabstand äußeren Schwankungen, insbesondere durch thermische Drift, ausgesetzt. In

⁵In Absatz 3.3.2 sind auf S. 31 Beispiele für die wichtigsten Parameter genannt.

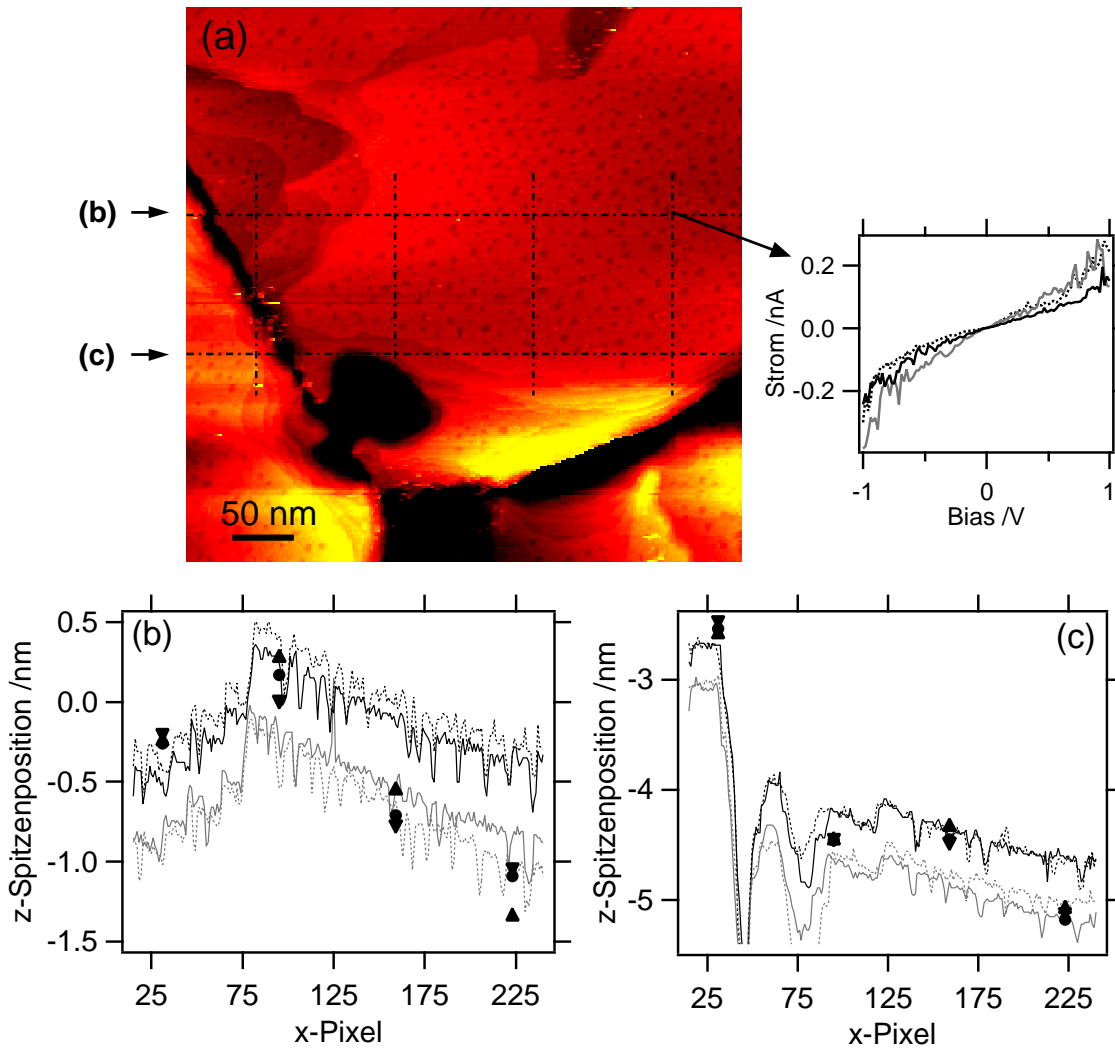


Abbildung 3.3: Vertikale Bewegung der Spitze während der $I(V)$ -Tunnelspektroskopie; (a) STM-Topographie, 580 mV, 49,5 pA (gestrichelt markiert sind die je vier Stellen, an denen die in (b) bzw. (c) betrachteten Spektroskopie-Messungen durchgeführt wurden); (b) und (c): (scheinbare) Vertikalposition der Spitze während der $I(V)$ -Messungen inklusive der jeweils beiden vorherigen und nachfolgenden Topographie-Linien.

diesem Abschnitt wird untersucht, in welchem Maße die gemessenen $I(V)$ -Daten (an dem in dieser Arbeit konstruierten Aufbau) hiervon beeinträchtigt werden.

Hierzu wird eine STM-Topographie eines 1-Oktanthiol-SAMs auf Au(111) (zur Präparation vgl. Abschnitt 7.2.2) aufgenommen. In dieser Aufnahme werden auf einem 4×4 -Gitter jeweils drei $I(V)$ -Punktspektroskopiemessungen auf einem Biasbereich von $-1 \leq V \leq +1$ bei ausgeschaltetem STM-Regelkreis aufgenommen. Das Ergebnis zeigt Abb. 3.3(a). Die Tunnelspektren weisen leicht positiv gekrümmte Kennlinien ohne weitere Merkmale auf, wie sie für Alkanthiole auf Gold erwartet werden [109], s. das Beispiel in (a). In (b) und (c) wird jetzt für die beiden in (a) markierten Reihen aus je vier Stellen die Höhenstabilität während der Spektroskopiemessungen untersucht. Hierzu sind in schwarz die beiden Topographie-Linien vor der Spektroskopie-Messungen (gestrichelt die vorletzte und durchgezogen die letzte Linie) gezeichnet. In grau sind analog die beiden Linien nach der Spektroskopie (durchgezogen die erste und

gestrichelt die zweite) eingetragen. Der Vergleich der Topographielinien zeigt v. a. eine thermische Drift, die zu einer monotonen, hier negativen Verschiebung der scheinbaren Höhe führt. (Diese Verschiebung rührt aus der Drift und nicht aus einer Inklination der Probe her, da letztere vor dem Start der Messung durch je eine kompensierende Spannungsrampe auf die lateralen Piezospansungen ausgeglichen wird.) Zwischen den beiden durchgezogenen Linien ist die Drift besonders groß, da für die dort durchgeführten Spektroskopiemessungen mehr Zeit benötigt wird als zur Aufnahme einer Topographiezeile. An den Spektroskopie-Punkten wird die scheinbare Höhe für jede Messung als Punkt (1. Messung: ▲, 2. Messung: ●, 3. Messung: ▼) eingezeichnet. Diese Positionen sind während der Aufnahme der einzelnen $I(V)$ -Spektren scheinbar konstant, weil sich die Piezospansung bei ausgeschaltetem Regelkreis nicht ändert. Da die STM-Steuerung zur Aufnahme der Spektren einen gesonderten Linienscan durchführt, dessen Topographie verworfen wird, kann der Verlauf der Vertikalposition zwischen den Spektroskopiemessungen nicht ausgewertet werden.

Die Betrachtung der Daten zeigt Beispiele wie etwa der zweite Messpunkt in Abb. 3.3(b), an denen die scheinbaren Höhen monoton in der Reihenfolge ihrer Messung der Drift folgen und innerhalb des Rahmens liegen, den die zuvor und anschließend aufgezeichneten Topographielinien vorgeben. In anderen Fällen können die scheinbaren Höhen während der Spektrenaufnahme den Rahmen der Topographielinien jedoch auch in beide Richtungen verlassen (betrachte den ersten und dritten Messpunkt in (b)) sowie ihre Reihenfolge ändern, so dass der vertikale Versatz während der drei Messungen an einem Ort nicht mehr einer monotonen Verschiebung zu negativen Höhen entspricht (so z. B. im vierten Messpunkt von (b)). Schließlich variiert auch absolut die Differenz der Höhen an einem Messpunkt merklich. Es muss daher konstatiert werden, dass es bei der Tunnelspektroskopie mit zwischenzeitlich ausgeschaltetem STM-Regelkreis zu teilweise merklichen Beeinträchtigungen der Tunnelbedingungen kommt. Die Ursachen wurden hier nicht weiter untersucht. Denkbar sind z. B. Spitzenveränderungen auf molekularer Skala, Piezokriechen aufgrund der unterbrochenen Scanbewegung sowie Instabilitäten beim Ein- und Ausschaltvorgang des Regelkreises. Selbstverständlich hängt die quantitative Auswirkung dieser Punkte von der Qualität des verwendeten Rastersondenmikroskops und der Wahl der für die Tunnelspektroskopie maßgeblichen Parameter ab. Daher beziehen sich die hier getroffenen Aussagen ausschließlich auf den verwendeten Aufbau. Die tunnelspektroskopischen Parameter werden i. A. abhängig vom Experiment unterschiedlich und wohl abgewogen vorgegeben, als Orientierung seien hier jedoch einige typische Werte (in Analogie zur Steuerungssoftware in englischer Nomenklatur) genannt: bias setup rate 50 V/s, bias sweep rate 15 V/s, spectrum delay 1 ms, presample delay 100 μ s, 10 samples/point, stabilization interval 150 ms (zwischen den Spektren).

Die hier beobachteten Schwierigkeiten erklären ein Paradoxon: Oftmals stimmt in $I(V)$ -Tunnelspektren der gemessene Strom für die Spannung identisch zum Bias nicht mit dem Sollwert überein, auf den der STM-Regelkreis vor und nach der Aufnahme des Spektrums den Tunnelabstand regelt. Aufgrund der in einem solchen Fall zu erwartenden Instabilitäten werden solche Kurven in der Datenauswertung nicht berücksichtigt. Abb. 3.4 zeigt die Streuung der Spektren an den ersten beiden Punkten der Messzeile (b) in Abb. 3.3. Die Spektren zeigen einen gemeinsamen Trend, die Streuung um den Sollwert bei V_{Bias} ist aber merklich.

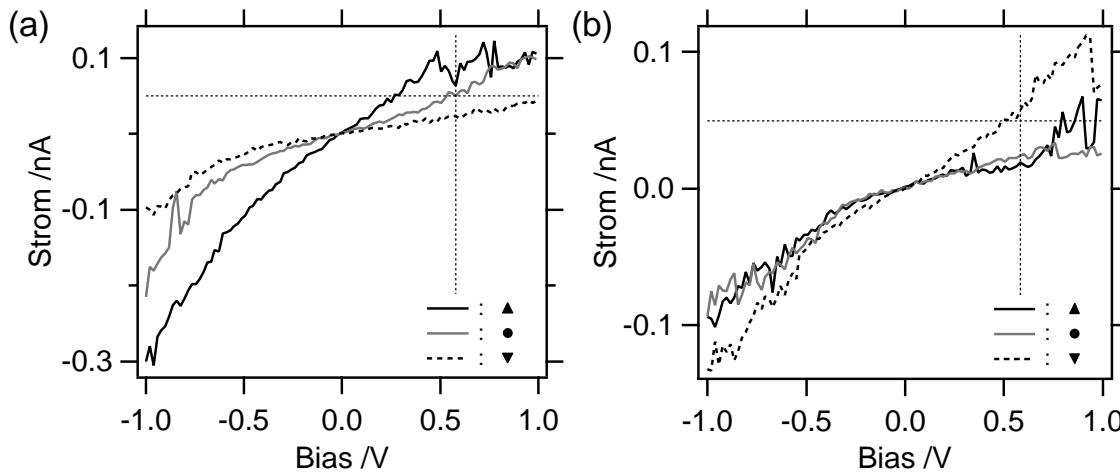


Abbildung 3.4: $I(V)$ -Tunnelspektren aufgenommen an den beiden linken Punkte aus der Messung (b) in Abb. 3.3, gestrichelt sind Bias und Tunnelstrom des STM-Bildes markiert. Die Spektren entsprechen den in Abb. 3.3(b) eingezeichneten Messpunkten wie in den Graphen markiert.

3.4 Dynamische Tunnelmikroskopie zur Messung in elektrisch leitendem Medium

3.4.1 Motivation

Für eine Reihe von Fragestellungen ist die Durchführung von STM-Experimenten in einer elektrisch leitfähigen Flüssigkeit von großem Interesse. Hierbei kann es sich z. B. um die Oberflächencharakterisierung unter konkreten elektrochemischen Bedingungen, die *in situ*-Charakterisierung elektrochemischer Schichten oder nanoskopische elektrochemische Experimente handeln [76, 141]. In der vorliegenden Arbeit bieten die Transportstudien an photoelektrochemischen Solarzellen in Kap. 4 den Ausgangspunkt, um in einem elektrochemischen STM-Experiment durch Hinzunahme eines Elektrolyten den nächsten Schritt zur Annäherung an die reale Zelle zu gehen. In leitfähiger Flüssigkeit ist jedoch neben dem Tunnelstrom auch ein faradayscher Ladungstransport, d. h. ein über Ionentransport und elektrochemische Reaktionen an den Elektroden vermittelter Strom, zwischen Spitze und Probe existent. Dieser ist über weit größere Abstände möglich als der Tunnelstrom und erreicht – abhängig von der Ionenkonzentration und der Größe der beiden Elektroden (hier v. a. die Spitze) – größere Stromstärken als für Tunnelströme in STM üblich. Die für den Faraday-Strom verantwortliche Ionendiffusion zeigt ebenfalls eine Abstandsabhängigkeit, so dass auch hiermit eine Oberfläche abgebildet werden kann. Diese im Englischen als „Scanning electrochemical microscopy“ (SECM) bezeichnete Technik hat jedoch aufgrund der langreichweitigeren Abstandsabhängigkeit des Faraday-Stroms eine im Vergleich zur Tunnelmikroskopie dramatisch verschlechterte Auflösung von typischerweise μm und bestenfalls 30–50 nm mit nanometergroßen Spitzen [91]. Soll daher trotz leitfähiger Lösung weiter mit einem Tunnelstrom gearbeitet werden, muss der Tunnelstrom unabhängig von dem faradayschen Beitrag gemessen werden. Dies geschieht i. d. R. durch eine Beschichtung der Spitze mit einem elektrisch isolierendem Material, welches

nur eine kleine Fläche am Apex⁶ freihält. Hierdurch ist der Tunnelstrom nicht beeinträchtigt, der Faraday-Strom einer (planaren und kreisförmigen) Mikroelektrode sinkt jedoch proportional zum Radius der unbeschichteten Fläche [68]. Ziel dieser Strategie ist es, den Faraday-Strom so stark zu unterdrücken, dass er gegenüber dem Tunnelstrom vernachlässigt werden kann.

Dieses Vorgehen birgt jedoch eine Reihe von Nachteilen. Vor allem bedarf es einer geeigneten Beschichtung von Spitzen. Zwar gibt es kommerziell erhältliche Spitzen, die mit Apiezon-Wachs beschichtet sind (z. B. von Molecular Imaging, USA). Die Beschichtung wird aber dann zu einer Herausforderung, wenn Flüssigkeiten verwendet werden sollen, von denen herkömmliche Beschichtungsmaterialien angegriffen werden (ein typisches Lösungsmittel in den in Kap. 4 betrachteten Solarzellen wäre Acetonitril). Die Beschichtung beeinträchtigt außerdem die Reproduzierbarkeit der Messung, wenn sie sich während des Experiments verändert⁷. Hieraus motivieren sich Überlegungen, ob es andere Wege zur Trennung des Tunnelstroms vom faradayschen Ladungstransport gibt, die die Beschichtung der Spitze zumindest ergänzen oder besser ersetzen können. Der Tunnelstrom ist normalerweise klein im Vergleich zum faradayschen Ladungstransport, fällt jedoch mit dem Abstand um Größenordnungen schneller ab (vgl. (2.1) mit (3.10)). Es bietet sich also an, nicht den Strom, sondern dessen Ableitung nach dem Abstand $\frac{dI}{dz}$ als Messgröße zur Detektion des Tunnelstroms in Gegenwart eines Faraday-Stroms zu verwenden. Dies wird praktisch durch eine hochfrequente Modulation des Tunnelabstands und Lock in-Detektion (vgl. Absatz 3.3.1) realisiert.⁸

Nachfolgend seien einige grundlegende Überlegungen zur Wirkung der Abstandsmodulation auf den faradayschen Ladungstransport angestellt. Bei fest gewählter Amplitude liefert der weiter von der Oberfläche entfernte Teil der Spitze auch für den faradayschen Anteil des modulierten Signals keine Rolle. Dies folgt aus der Abstandsabhängigkeit in SECM, die eine Ultramikroelektrode mit konstanter Fläche als Spitze verwendet [91]:

$$I(z) = \frac{c_1}{z} + c_2 \cdot \exp\left(\frac{1}{z}\right) + c_3 \quad (3.10)$$

mit c_1 , c_2 und c_3 in ähnlicher Größenordnung. Demnach ist der bei größeren Abständen z dominierende Term der Ableitung $\frac{dI}{dz}(z)$ von der Ordnung $O(z^{-2})$. Nimmt man für die Geometrie der Tunnelspitze einen Kegel an (welches in etwa der Geometrie geätzter Spitzen entspricht) und betrachtet die Oberfläche als die Summe von kleinen Mantelflächen bei diskreten Radien des Kegels, so wächst der Flächeninhalt dieser Flächenelemente proportional zum Umfang $2\pi z$ des Kegels. Der Beitrag dieser "Ultramikroelektroden" zum modulierten Signal $2\pi z \Delta z \cdot \frac{dI}{dz}(z)$ nimmt damit mit der Ordnung $O(z^{-1})$ ab. D. h. die Abstandsmodulation beschränkt die zur faradayschen Stromkomponente beitragende Fläche auf eine Fläche um den Apex, wirkt also in dieser Hinsicht analog zu einer Beschichtung der Spitze. Qualitativ hängt diese Fläche von der gegebenen Geometrie der Spitze ab; in der Tendenz ist die Fläche aber umso kleiner, je kleiner der Spitzenwinkel ist.

⁶Hiermit wird das vorderste Ende der Spitze in Richtung Probe bezeichnet.

⁷Insbesondere wird (im Unterschied zu dem im Folgenden vorgeschlagenen Mechanismus) der STM-Regelkreis zur Abstandskontrolle Spitze-Probe im Moment einer solche Veränderungen gestört.

⁸Wipf und Bard [158] haben eine Spitzenmodulation im elektrochemischen Regime (außerhalb des Tunnelkontakts) versucht. Die Modulationsamplitude war dementsprechend hoch und die Frequenz mit $f \leq 160 \text{ Hz}$ sehr gering, vgl. die nachfolgende Diskussion hierzu.

Entsprechend seien nun mögliche Modulationsfrequenzen im Vergleich zu den Zeitkonstanten des Ladungstransports diskutiert. Der Tunnelprozess läuft im Vergleich zu allen hier diskutierten Zeitskalen instantan ab⁹. Gleiches ist nach der folgenden Abschätzung für Modulationsfrequenzen in der Größenordnung von 100 kHz auch für den Ladungstransport durch Ionendiffusion richtig. Die Diffusionszeit typischer elektrochemischer Spezies beträgt $\mathcal{D} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [91]. Gemäß

$$\langle x^2 \rangle = D \cdot t \quad (3.11)$$

entspricht eine Zeit von $t = 1^{-5} \text{ s}$ (bzw. eine Modulationsfrequenz von 100 kHz) einer Diffusionslänge von $\langle x \rangle = 70 \text{ nm}$. Für Abstände zwischen Spitze und Probe von wenigen nm in der Nähe des Tunnelkontakts (und nach obigem Argument ist auch der faradaysche Ladungstransport am Spitzenapex konzentriert) geschieht also die Abstandsmodulation im Vergleich zur Diffusion quasi-statisch. Insofern ist die Wahl der Modulationsfrequenz (in diesem Bereich) in Bezug auf den Ladungstransport durch Diffusion ohne Bedeutung. Am Tunnelkontakt herrschen jedoch hohe elektrische Feldstärken (typischerweise 10^8 V/m), so dass der Ladungstransport durch Migration (vgl. [10]) an Bedeutung gewinnt. Die hierfür maßgebliche elektrische Feldstärke wird durch die Abstandsmodulation moduliert, unter Annahme eines homogenen Feldes kann man $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 \cos(\omega t)$ schreiben, wenn ω die der Modulationsfrequenz entsprechende Winkelgeschwindigkeit ist. Das Frequenzverhalten der Drift lässt sich aus der Bewegungsgleichung¹⁰ für die mittlere Driftgeschwindigkeit $v_{\langle \rangle}$

$$m\dot{v}_{\langle \rangle} = q\mathcal{E}_1 \cos(\omega t) - \frac{q}{\mu}v_{\langle \rangle} \quad (3.12)$$

abschätzen. m ist die Masse und q die Ladung der betrachteten Ionen, μ die Ionenbeweglichkeit. Die Lösung

$$v_{\langle \rangle} = \frac{\mu\mathcal{E}_1}{1 + \left(\frac{\omega\mu m}{q}\right)^2} \left(\cos(\omega t) + \frac{\omega\mu m}{q} \sin(\omega t) \right) + v_0 \quad (3.13)$$

bleibt phasensynchron und ungedämpft solange

$$\omega \ll \frac{|q|}{\mu m} \quad (3.14)$$

gilt. Für typische Ionenbeweglichkeiten in der Größenordnung von $10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$ [10], einfach geladene Ionen und eine Ionenmasse in der Größenordnung von 10^{-24} kg (inklusive einer Hydrathülle) ergibt sich daraus die Bedingung $\omega \ll 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Dies wird ebenfalls von allen realisierbaren Modulationsfrequenzen unterschritten. Damit geschieht auch der Ladungstransport durch Migration quasi-instantan. Als Ursache für eine langsame Zeitkonstante des faradayschen Ladungstransports bleiben aber die elektrochemischen Prozesse an der Oberfläche selber, diese weisen charakteristische Reaktionszeiten auf, die von dem elektrochemischen System abhängen. Als Beispiel seien die in Absatz 4.1.2 diskutierten Reaktionen in photoelektrochemischen Solarzellen angeführt, die Zeitkonstanten zwischen 10 ns und 10 ms ausweisen. Dies liegt teilweise in einem mit der Modulationsfrequenz erreichbaren Bereich.

⁹In lichtunterstützten Tunnelexperimenten wird aus der Kopplung des Tunnelstroms an oszillierende optische Felder eine Obergrenze für die Tunnelzeit von 2 fs abgeschätzt, s. [49] und Referenzen hierin.

¹⁰Diese ergibt sich in einer Kräftebilanz unter Berücksichtigung der externen Kraft durch das modulierte Feld und eines Reibungsterms.

Zusammenfassend gibt es zwei Mechanismen, mit denen der Faraday-Strom im Messsignal per Abstandsmodulation unterdrückt wird: (a) begrenzt die Amplitudenmodulation im Wechselspiel mit der Spitzengeometrie die (im modulierten Signal) zum Faraday-Strom beitragende Spitzenfläche, was analog zu einer Spitzenbeschichtung wirkt; und (b) gewichtet die Ableitung $\frac{dI}{dz}$ den Tunnelstrom aufgrund seiner um Größenordnungen stärkeren Abstandsabhängigkeit höher, welches das Verhältnis vom Tunnel- zum Faraday-Signal entsprechend um Größenordnungen erhöht. Schließlich besteht die prinzipielle Möglichkeit, dass bei geeignet gewählte Modulationsfrequenz (langsame) elektrochemische Prozesse eine Phasenverschiebung zeigen und somit separat detektiert werden können bzw. auch ein Kurzpass-Verhalten zeigen und darüber zusätzlich unterdrückt werden. Im Prinzip ist somit sogar eine Trennung unterschiedlich schneller elektrochemischer Prozesse denkbar. Aufgrund der Modulation der Spitzenposition wird die hier motivierte Messmethode im Folgenden als dynamische Tunnelmikroskopie bezeichnet. In den beiden folgenden Abschnitten wird die Funktionsfähigkeit dynamischer Tunnelmikroskopie mit und ohne leitfähiges Umgebungsmedium demonstriert, soweit es ohne umfangreiche apparative Modifikationen an dem in Kap. 2 beschriebenen STM möglich ist. Absatz 3.4.4 diskutiert dann weitergehende Perspektiven für eine dynamische Tunnelmikroskopie.

3.4.2 Funktionsbeweis ohne Faraday-Strom

Die Funktionsfähigkeit wird zunächst an Luft demonstriert. Als Substrat dient eine ITO-Oberfläche (Fraunhofer-Institut Braunschweig). Die Modulationsfrequenz wird auf 40 kHz gesetzt, so dass sie innerhalb der Bandbreite des Vorverstärkers und unterhalb der Eigenresonanzen des Piezos aber oberhalb der maximalen Reaktionsfrequenz des STM-Regelkreises liegt. Im Bereich von einigen 10 kHz ist zudem das Rauschen der Tunnelbarriere vergleichsweise gering, da es mit der Frequenz abnimmt, vgl. Abb. 2.3 auf S. 14. Dies ist neben der Geschwindigkeit der Messung ein weiteres praktisches Argument für eine möglichst hohe Wahl der Modulationsfrequenz. Die Modulationsamplitude beträgt $\pm 3,5$ mV, dies entspricht bei der Piezo-Sensitivität von 3,64 nm/V einer Modulation im sub-Ångströmbereich. Die Abbildungsgeschwindigkeit wird so gewählt, dass die Aufnahmezeit pro Pixel die Integrationszeit des Lock in-Verstärkers nicht unterschreitet. Letztere muss etwa auf das Zehnfache der Periodendauer der Modulationsfrequenz gesetzt werden, um ein brauchbares Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Lock in-Signals zu erhalten. Eine auf diese Weise erstellte STM-Topographie zeigt Abb. 3.5(a). Für die Verwendung im Regelkreis ist das phasengemittelte Signal des Lock in-Verstärkers stabiler als das phasenabhängige Signal bei auf maximale Signalintensität optimierter Detektionsphase.

Es bleibt zu zeigen, dass das gemessene Tunnelsignal wirklich durch die Modulation des Tunnelabstands erzeugt wird und nicht das Ergebnis des Rauschens der Tunnelbarriere ist. Hierzu wird demonstriert, dass die Modulation und das Tunnelsignal in einer Phasenbeziehung stehen (ein Rauschsignal beinhaltet dahingegen keine Phaseninformation). In einem Experiment wie oben bereits beschrieben wird dazu in Abschnitten von ~ 20 Bildzeilen die Detektionsphase schrittweise von 0° auf 90° verändert. Aus dem gemessenen Lock in-Signal werden für jeden dieser Abschnitte die mittlere Phase und Amplitude errechnet und in Abb. 3.5(b) dargestellt.

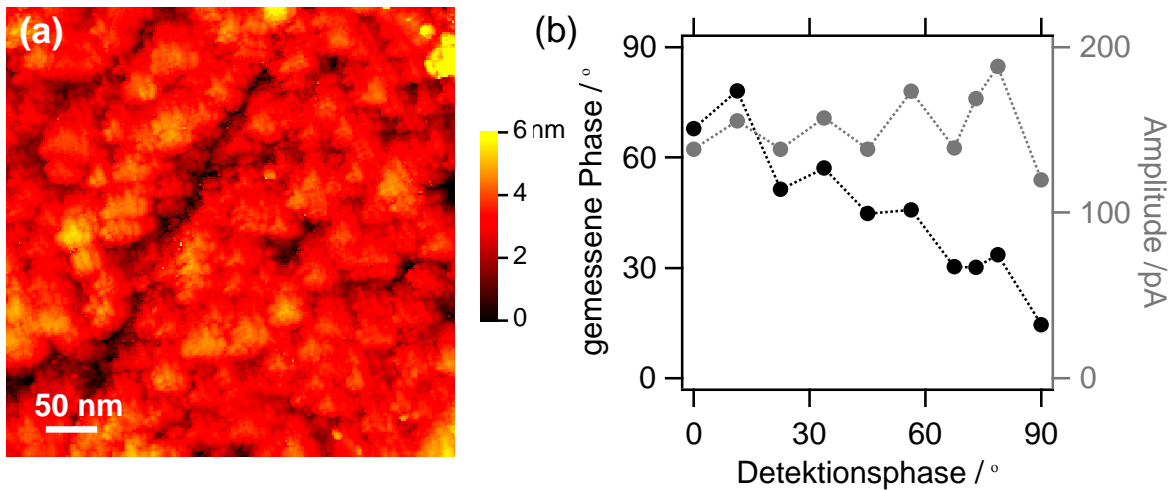


Abbildung 3.5: (a) Dynamische STM-Aufnahme an Luft (Topographie, ITO, Bias 500 mV), (b) modulierter Strom in Abhängigkeit der Detektionsphase.

Es zeigt sich, dass die gemessene Phase (schwarz) mit wachsender Detektionsphase zurückgeht während die Amplitude (grau) konstant bleibt, und beweist somit die Existenz einer definierten Phase des modulierten Tunnelsignals. Die Tatsache, dass die Differenz der gemessenen Phase in Abb. 3.5(b) kleiner ist als die Differenz der Detektionsphase deutet darauf hin, dass neben dem Modulationssignal ein Untergrund ohne Phaseninformation vorhanden ist. Die Existenz der Phasenbeziehung wird auch im folgenden Abschnitt nochmals demonstriert.

3.4.3 Messungen in leitfähiger Flüssigkeit

Im nächsten Schritt gilt es zu zeigen, dass in leitfähiger Flüssigkeit ein Faraday-Strom, der deutlich größer als der Tunnelstrom ist, per Abstandsmodulation unterdrückt werden kann. Zu diesem Zweck wird eine kommerzielle mit Apiezonwachs beschichtete Pt/Ir-Spitze (Fa. Molecular Imaging, USA) verwendet. Um diese in den Spitzenhalter (vgl. Abb. 2.2(a) auf S. 11) einbauen zu können, wird sie mit Ausnahme der letzten 1–2 mm mechanisch von dem Apiezonwachs befreit. Nach dem Einbau wird der Spitzenhalter und die Kontaktstelle zur Spitze mit einem handelsüblichen Nagellack elektrisch isoliert. Offensichtlich wird die Apiezon-Beschichtung am Spitzenapex durch dieses Vorgehen ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen (denkbar ist z. B. ein Zurückziehen der Beschichtung während der mechanischen Reinigung des unteren Teils der Spitze), da deutlich größere Faraday-Ströme gemessen werden, als vom Hersteller spezifiziert. Aus diesem Grund wird als Umgebungsflüssigkeit Reinstwasser ($R \geq 18\text{M}\Omega\text{cm}$, Fa. MilliQ) verwendet. Durch Variation des Bias werden nun (behelfsmäßig) unterschiedliche Faraday-Ströme realisiert. Ein solches Experiment ist in Abb. 3.6 gezeigt. (a) zeigt die Topographie (ITO)¹¹, (b) den realen Tunnelstrom. Die Topographie bildet die Probe mit einer Auflösung auf der Nanometer-Skala ab, so dass es sich bei dem im Regelkreis verwendeten modulierten Signal um einen Tunnelstrom (und keinen langreichweitigen Faraday-Strom, mit dem nm-Auflösungen nicht möglich sind [91]) handeln muss. Nach einigen Zeilen wurde der Bias auf 1,5 V

¹¹Es handelt sich um eine andere Produktionscharge als oben, daher die veränderte Oberflächenmorphologie.

erhöht, was einen Anstieg des Gesamtstroms auf 120 nA zur Folge hat, der im weiteren Verlauf der Messung wieder bis auf ~ 60 nA absinkt. (c) und (d) zeigen die beiden phasenabhängigen Signale des Lock-in-Verstärkers, deren quadratisches Mittel für den Regelkreis verwendet wird. Beide Bilder sowie die Aufnahme der Topographie zeigen keine Veränderung durch den Anstieg des Faraday-Stroms. Daraus folgt, dass das modulierte Signal keinen messbaren faradayschen Anteil hat, solange dieser nicht perfekt phasensynchron zum Tunnelstrom ist. Diese Aussage steht jedoch unter dem Einfluss der Spitzengeometrie: Beispielsweise muss für eine besser isolierte Spitze in Flüssigkeiten mit einer höheren Ionenkonzentration bei dem gleichen Gesamtstrom eine größere Faraday-Stromdichte am Apex erwartet werden, so dass diese Frage neu beantwortet werden muss. Abb. 3.6(e) zeigt schließlich die Häufigkeitsverteilung der in (c) und (d) dargestellten Punkte in der Phasenebene: Es zeigt sich eine (allerdings breite) Phasenlage im rechten oberen Quadranten.

Der Anteil des Tunnelstroms an dem in Abb. 3.6(b) gezeigten Gesamtstrom kann aus dem modulierten Strom näherungsweise abgeschätzt werden: Die gemessenen Ströme bewegen sich in der Größenordnung von 100 pA für eine Modulation im sub-Ångströmbereich. Geht man also von grob $1\text{ nA}/\text{Å}$ aus und setzt einen Zerfallsexponenten des Tunnelstroms von $\kappa = 1 \text{ Å}$ an, so ergeben sich Tunnelströme ebenfalls in der Größenordnung von nA. Die Unterdrückung eines Faraday-Stroms deutlich oberhalb der Stromstärke des Tunnelstroms war damit erfolgreich.

3.4.4 Anwendungsvorschlag

Die in den voranstehenden Absätzen präsentierten Experimente zeigen, dass auch in einem herkömmlichen STM dynamische Tunnelmikroskopie-Messungen durchgeführt werden können. Damit ist die Methode bereits ein wertvolles Instrument zur Verbesserung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses des Tunnelsignals in Gegenwart eines (nicht vollständig unterdrückten) Faraday-Stroms. Zum weitergehenden Einsatz in einem spezialisierten Aufbau sind insbesondere zwei Eigenschaften wünschenswert: eine möglichst stabile hochfrequente Modulation der Tunnelbarriere für eine rauscharme $\frac{dI}{dz}$ -Messung, sowie eine Wechselstrom-gekoppelte Detektion des Tunnelstroms, so dass ein verbleibender elektrochemischer Gleichstrom-Anteil nicht den dynamischen Bereich des Vorverstärkers einschränkt. Hierzu seien die beiden folgenden Ansätze vorgeschlagen:

Stabile Modulation des Tunnelabstands

Die Darstellung der Modulationsschwingung in der Phasenebene in Abb. 3.6(e) zeigt ein sehr ausgedehntes Maximum der Punktdichte, d. h. eine nur schwach definierte Phasen- und Amplitudenposition. Die Kenngröße, die die Fähigkeit eines schwingenden Systems beschreibt, trotz äußerer Störungen bei einer gegebenen Resonanzfrequenz und Phase zu schwingen, ist der Q-Faktor. Der Q-Faktor ist definiert als der Quotient von Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite der Resonanz: $Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega}$. Umso größer dieser Faktor ist, umso stärker werden Störungen der Resonanz gedämpft und umso frequenz- und damit phasenstabiler ist die Schwingung. Die Abstandsmodulation in der vorliegenden Arbeit geschieht jedoch im quasi-statischen Regime

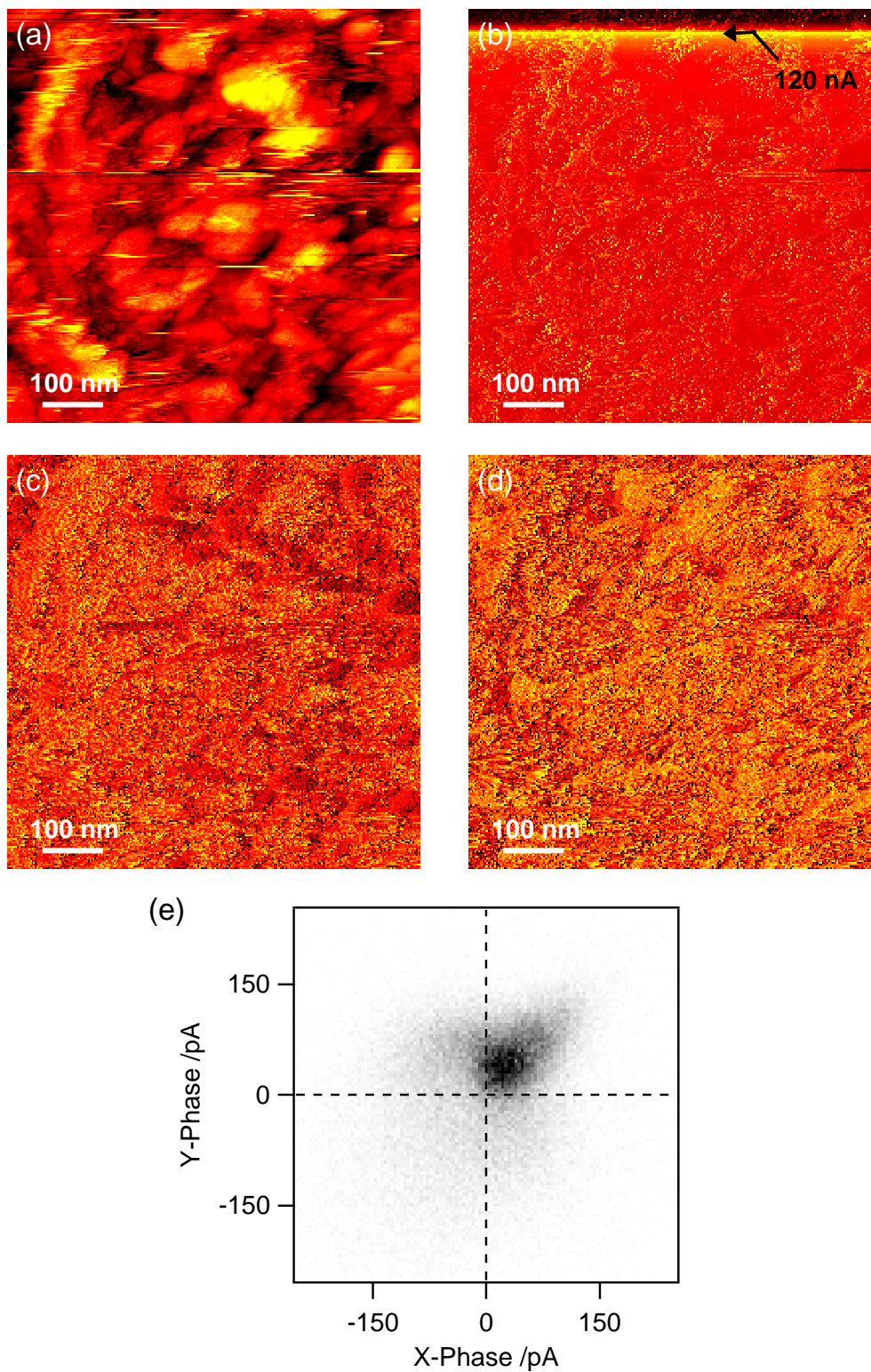


Abbildung 3.6: Dynamische STM-Aufnahme (Modulationsfrequenz 38 kHz) in MilliQ-Wasser, variabler Bias zur Veränderung des Faraday-Stroms: (a) Topographie (ITO), (b) realer Strom, (c) modulierter Strom (X-Phase), (d) modulierter Strom (Y-Phase), (e) Häufigkeitsverteilung in der Phasenebene (errechnet aus (c) und (d)).

des Piezos, d. h. nicht durch ein resonantes System. Das entspricht einem Q-Faktor von Null, oder mit anderen Worten: es gibt keinen Dämpfungsmechanismus, der Störungen stärker als die gewollte Anregung dämpft und keine Speicherung von mechanischer Energie zur Stabilisierung der Amplitude. Die hieraus resultierende und in Abb. 3.6(e) beobachtete Streuung der $\frac{dI}{dz}$ -Messung hat als Rauschen des Eingangssignals des STM-Regelkreises unmittelbaren Einfluss auf die Sensitivität der Messung.

Es liegt die Konsequenz nahe, zur Abstandsmodulation einen Resonator einzuführen. Dies kann ein separates, dynamisch auf einer seiner Eigenmoden betriebenes Piezoelement sein¹². Eine bedenkenswerte Alternative ist, Elemente der hochfrequenten Modulation in der dynamischen Rasterkraftmikroskopie (vgl. Absatz 8.2.1) zu übernehmen. Dort werden Cantilever bei ihrer Resonanzfrequenz bewegt und hierbei Modulationsamplituden von wenigen Ångström bei Frequenzen von einigen 100 kHz realisiert [6], die den Anforderung an dieser Stelle nahe kommen. Das würde die Weiterführung dieser Experimente in einem Rasterkraftmikroskop mit metallisiertem Cantilever bedeuten. Modulationsamplitude und Resonanzfrequenz können dann über die Geometrie der Cantilever eingestellt werden: Für kurze Cantilever wird die jeweils niedrigste Eigenresonanz bei 380 kHz an Luft bzw. 105 kHz in Wasser [152] oder sogar 6,6 MHz an Luft [63] gemessen. Möglicherweise genügt sogar die thermische Anregung der niedrigsten Eigenmode des Cantilevers zur Modulation. In jedem Fall bedarf es einer vergleichsweise breitbandigen Detektion des Signals, um nicht sensitiv auf Schwankungen der Resonanzfrequenz im Kontakt mit der Oberfläche zu sein. Außerdem wird bei der Verwendung von Cantilevern zu beachten sein, dass die Schwingung in mechanische Wechselwirkung mit der Oberfläche tritt und so ihre Amplitude verändern kann. Die Bandbreite des STM-Vorverstärkers kann ohne Probleme auf einige 100 kHz ausgedehnt werden, da angesichts der Verstärkung des Lock in eine deutlich geringere Vorverstärkung¹³ ausreicht.

Hochpass-Detektion des Tunnelsignals

In einer Hochpass-Detektion mit geeigneter Zeitkonstante $(R_2C)^{-1}$ wie in Abb. 3.7 skizziert, wird der Gleichstromanteil des Spitzenstroms bereits vor der Vorverstärkung unterdrückt, so dass der dynamische Bereich des Verstärkers ohne Einschränkung für den zu messenden Wechselstromanteil genutzt werden kann. Arbeiten zur Kombination von STM und Elektronenspinresonanz-Experimenten [37] haben gezeigt, dass STM mit Frequenzfiltern vor dem Vorverstärker möglich ist. (Dort ist in umgekehrter Weise der Tunnelstrom das niederfrequente Signal.) Selbstverständlich bedarf es auch hier eines Bias zwischen Spitze und Probe, um den (hochfrequenten) Tunnelstrom zu erhalten. Dieser kann aber nun als Spitzen-Bias gewählt werden, d. h. an die Spitze wird eine Spannung relativ zur Probe angelegt. Dies hat den zusätzlichen Vorteil, dass die Biasvorgabe potenzialfrei geschieht und somit die Elektronik der Elektrochemie nicht potenzialfrei zu sein braucht: In elektrochemischen Anwendungen ist die Probe i. d. R. die Arbeitselektrode, auf der die elektrochemischen Prozesse ablaufen, die per

¹²Hierzu ist den für den statischen Betrieb verwendeten „weichen“ Piezos ein Piezomaterial mit geringer Materialdämpfung (hohem Q-Faktor) vorzuziehen: Z. B. das Material PIC181 ($Q = 1400$) statt dem meist verwendeten PIC151 ($Q = 120$) am Beispiel der Produktserie der Fa. PICeramics.

¹³z. B. ein Verstärkungsfaktor von 10^6 statt der üblicherweise verwendeten 10^8 – 10^{10} .

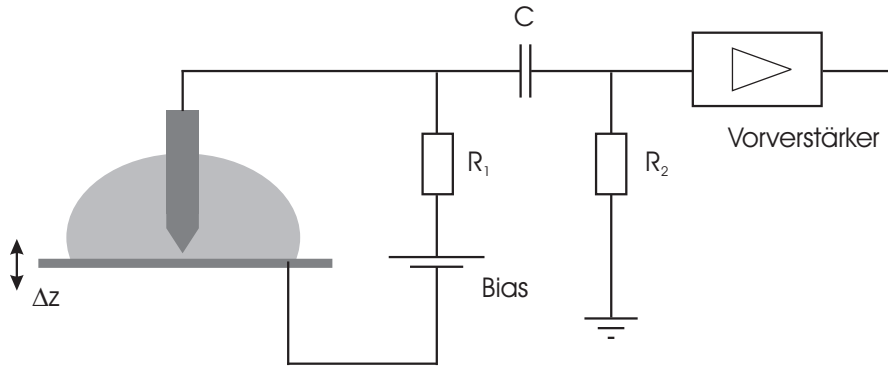


Abbildung 3.7: Schematischer Schaltplan einer Hochpass-Tunnelstrom-Detektion.

STM untersucht werden sollen. Ein elektrochemisches Experiment gibt aber auf der Arbeitselektrode ein Potenzial (und ggfs. auf der Gegenelektrode einen Strom) vor. Zwei Potenziale können nicht unabhängig voneinander vorgegeben werden, d. h. in der Kombination von Elektrochemie und STM muss sich stets entweder die Vorgabe des STM-Bias auf das Potenzial der Arbeitselektrode beziehen oder umgekehrt.

3.5 Zusammenfassung

Die notwendigen Grundlagen zur Interpretation von tunnelspektroskopischen Daten in der vorliegenden Arbeit sind ausgeführt und elementare Stabilitätsexperimente an dem vorliegenden Aufbau durchgeführt worden, die an anderer Stelle beobachtete Schwankungen der Tunnelspektren erklären. Dies bezieht sich auf Tunnelspektren der Größen $\frac{dI}{dV}(V)$, $\frac{dI}{dz}(V)$ und $I(V)$, die bei ausgeschaltetem STM-Regelkreis und „konstantem“ Tunnelabstand gemessen werden. Eine Erweiterung der Interpretation auf $\frac{dI}{dV}(V)$ -Spektren unter variablem Abstand aber konstantem Tunnelstrom wird vorgeschlagen, konnte experimentell jedoch nicht mehr getestet werden. Desweiteren wird ein neuartiger dynamischer STM-Modus zur Messung in leitfähigen Medien getestet, der den Tunnelabstand hochfrequent moduliert und das resultierende $\frac{dI}{dz}$ -Signal für den STM-Regelkreis nutzt. Aufgrund der um Größenordnungen stärkeren Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Probe wird dieser aus dem faradayschen Untergrund herausgefiltert. Hiermit gelingt es, mit einer Abstandsmodulation im sub-Ångströmbereich sowohl an Luft als auch in Wasser eine STM-Topographie zu erstellen. Über die Existenz einer Phasenbeziehung wird der ursächliche Zusammenhang zwischen der Abstandsmodulation und dem gemessenen Signal belegt. In Wasser gelingt die Unterdrückung eines Faraday-Stroms, der etwa zwei Größenordnungen über dem Tunnelstrom liegt. Auf Basis dieser Ergebnisse werden Perspektiven eines für die dynamische Tunnelmikroskopie optimierten Aufbaus, insbesondere einer resonanten Modulation des Tunnelabstands, diskutiert.

4. Elektronentransport in photoelektrochemischen Solarzellen

Dieses Kapitel beschreibt die Anwendung von lichtunterstützter Tunnelspektroskopie zur Untersuchung von optischer Ladungsträgererzeugung und -transport in Farbstoff-beschichteten, nanoporösen TiO_2 -Schichten, wie sie in photoelektrochemischen Solarzellen (sog. Grätzel-Zellen) eingesetzt werden. Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen photoelektrochemischer Solarzellen motiviert Absatz 4.1.2 die durchgeführten Tunnelspektroskopie-Experimente im Hinblick auf ein besseres Verständnis von Verlustmechanismen, die den Wirkungsgrad der Zelle begrenzen. In Abschnitt 4.2 wird zunächst die nanoporöse TiO_2 -Schicht ohne Farbstoff und Lichteinwirkung tunnelspektroskopisch charakterisiert. In Abschnitt 4.3 werden dann lichtunterstützte Tunnelspektroskopie-Experimente durchgeführt, verschiedene lichtinduzierte Effekte identifiziert und Modellrechnungen des Ladungstransports in der TiO_2 -Schicht zur Interpretation des experimentellen Befunds durchgeführt.

4.1 Einleitung

4.1.1 Elementare Funktionsprinzipien photoelektrochemischer Solarzellen

Die Aufgabe einer Solarzelle ist die Umwandlung von Licht in elektrische Energie. Hierzu sind zwei grundlegende Prozesse zu gewährleisten: Zunächst müssen per Lichtanregung Elektron-Loch-Paare erzeugt werden. Die Ladungsträger müssen dann ausreichend schnell zu unterschiedlichen Elektroden beschleunigt werden, um sie an der Rekombination zu hindern. Erst dann stellen die Ladungen nutzbare elektrische Energie dar, die im geschlossenen Stromkreis einen Verbraucher antreiben kann. Klassische Solarzellen sind Halbleiterbauelemente, die sich in doppelter Hinsicht der halbleitenden Eigenschaften bedienen: Erstens können aufgrund der im Vergleich zum Isolator geringeren Bandlücke Photonen im sichtbaren Spektralbereich Elektron-Loch-Paare erzeugen. Zweitens treten in einer Halbleiter-Diode (also der Raumladungszone am Kontakt zweier unterschiedlich dotierter Materialien, vergleiche z. B. [65]) Elektronen und Löcher in jeweils eines der Materialien über. Auf diese Weise baut sich eine Grenzflächenspannung auf, die Elektronen und Löcher in jeweils entgegengesetzte Richtungen beschleunigt. Zudem ist die Ladungsträgerdichte in der Raumladungszone äußerst gering, so dass die Streuung unterdrückt wird und Ladungen schnell getrennt und damit effektiv an der Rekombination gehindert werden.

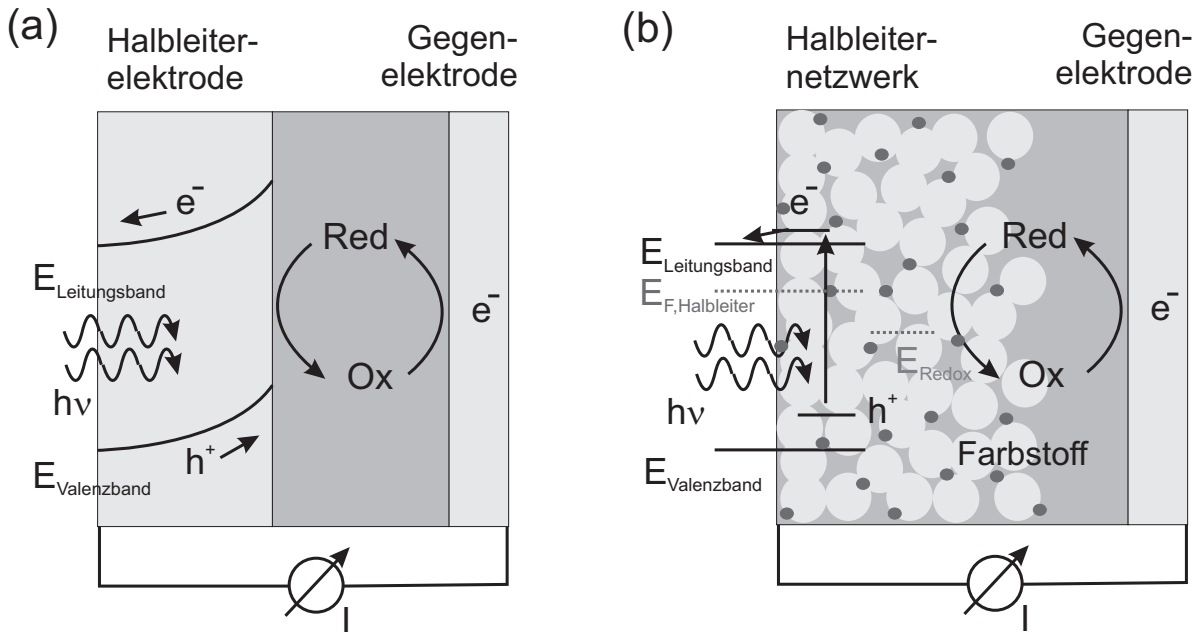


Abbildung 4.1: Prinzipischnen photoelektrochemischer Solarzellen: (a) Halbleiter-Elektrolyt-Zelle, (b) farbstoffbeladene Zelle.

In photoelektrochemische Zellen wird eines der halbleitenden Materialien durch einen Elektrolyten ersetzt (vgl. Abb. 4.1(a)). Soweit bleibt der Mechanismus der Elektron-Loch-Paar-Erzeugung im Halbleiter derselbe wie oben. Für die Ladungstrennung sorgt die Bandverbiegung an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche, die Elektronen in den Halbleiter beschleunigt, wenn das Fermi-niveau des Halbleiters oberhalb des Redoxpotenzials des Elektrolyten liegt. Der Elektrolyt bewirkt dann den Elektronennachschub, in dem er die an die Grenzfläche gewanderten Löcher auffüllt. Der Elektrolyt enthält ein Redoxpaar (z. B. I_2/I^- , Vanadium(II)/Vanadium(III) oder Sulfid/Polysulfid [50], welches nach der Oxidation im Zuge des Elektronennachschubs an der Halbleiteroberfläche und an der Gegenelektrode wieder reduziert wird (vgl. Abb. 4.1(a)). Die Diskussion beschränkt sich hier auf regenerative Zellen zur Erzeugung elektrischer Energie ohne Netto-Stoffumsatz und vernachlässigt photosynthetische Zellen (z. B. zur Wasserspaltung).

Ein Problem der Elektron-Loch-Paar-Erzeugung im Halbleiter ist, dass halbleitende Materialien nur dann ausreichende Stabilität gegen Photo-Korrosion zeigen, wenn ihre Bandlücke groß ist. Die Bandlücke ist ein Maß für die Stabilität der chemischen Bindungen im Halbleiter. Halbleiter mit großer Bandlücke absorbieren jedoch nur im blauen oder ultravioletten Spektralbereich und sind daher zur effektiven Absorption von Sonnenlicht ungeeignet. Als Lösung wird auf die Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche ein Farbstoff aufgebracht (vgl. Abb. 4.1(b)), der ein breites Absorptionsspektrum im sichtbaren Spektralbereich hat. Dieser absorbiert die Photonen und injiziert dann Elektronen aus seinem angeregtem Zustand in das Leitungsband des Halbleiters, wie in Abb. 4.1(b) mit Pfeilen skizziert. Damit kann ein Halbleiter mit großer Bandlücke (i. d. R. TiO_2) verwendet werden. Der Elektrolyt regeneriert den Farbstoff durch Auffüllen des nicht-angeregten Elektronenzustands analog zu dem oben beschriebenen Vorgang an der Halbleiteroberfläche.

Im Sinne einer hohen Effizienz des photoelektrochemischen Prozesses muss die Oberfläche maximiert werden. Daher wird ein nanoporöses Netzwerk aus Halbleiterpartikeln verwendet. Dies hat jedoch weitgehende Konsequenzen: Die Nanopartikel sind zu klein, um eine Raumladungszone aufzubauen. Damit fehlt die Beschleunigungsspannung und der Transport des injizierten Elektrons im TiO_2 geschieht alleine durch Diffusion im Leitungsband. Die photoelektrochemische Zelle wurde erstmals 1991 von O'Regan und Grätzel [108] für photovoltaische Zwecke vorgeschlagen und wird daher auch als Grätzel-Zelle bezeichnet.

4.1.2 Motivation für Einzelobjektstudien

Das Ziel der Forschung an Solarzellen ist die Steigerung ihrer Energieumwandlungseffizienz γ , d. h. dem maximalen Verhältnis elektrischer Leistung zu einer gegebenen Beleuchtungsintensität. Diese lässt sich an der Zelle messen [50], und es wird an der Optimierung der Zellen gearbeitet, indem Veränderungen an den Zellen darauf getestet werden, ob sie die globale Effizienz der Solarzelle verbessern. Physikalisch resultiert γ jedoch aus den Einzeleffizienzen aller beteiligten Vorgänge und es ist die Detailkenntnis über diese Einzelprozesse, die zum Verständnis der Begrenzung der Leistungsfähigkeit der Gesamtzelle von entscheidender Bedeutung ist. Hierzu kann die Messung von γ nur bedingt beitragen. Daher versucht die vorliegende Arbeit, mit der Untersuchung des Ladungstransports in einem nanoporösen TiO_2 -Netzwerk einen Beitrag zum Verständnis von solchen Teilprozessen zu liefern.

Hierfür ist die lichtunterstützte Tunnelspektroskopie [49] ein wertvolles Werkzeug, die lokale spektroskopische Information auf einer nm-Skala liefert (vgl. auch Abschnitt 3.1). Durch eine Beleuchtung während des tunnelspektroskopischen Experiments wird der Farbstoff angeregt und Elektronen ins TiO_2 injiziert, so dass lichtinduzierte Transporteigenschaften gemessen werden können. Die Experimente geschehen ohne Elektrolyt in einem apolaren Hintergrundmedium (Oktylbenzol, 99%, Fa. Fluka), um die Charakteristika des lichtangeregten farbstoffbeschichteten Halbleiters (insbesondere die Oberflächen-Photospannung, vgl. [49]) ohne die Beeinflussung oder Abschirmung durch den Elektrolyten messen zu können. Die Tunnelspitze liefert zudem Ladungsträger, so dass die Messung lokaler Photoströme in beiden Polaritäten denkbar ist (vgl. die Skizze in Abb. 4.2). Dies ist von Eich *et al.* [40] für konventionelle Solarzellenschichten gemessen worden. Mit den Experimenten für eine dynamische Tunnelmikroskopie in Abschnitt 3.4 sind zudem Vorarbeiten unternommen worden, um die Studie auf Schichten mit Elektrolyten auszudehnen.

Der Elektronentransport in der Solarzelle ist ein Wechselspiel zwischen den gewünschten Vorgängen und Verlustmechanismen, die zur Vernichtung der Ladungsträger führen. So konkurriert die Injektion des Elektrons aus dem angeregten Zustands des Farbstoffs in das Leitungsband des Halbleiters mit der Rekombination in den Grundzustand des Farbstoffs. Der Transport der Elektronen in dem Halbleiternetzwerk ist komplex und zu einem großen Teil noch ungeklärt [52] wird aber allgemein als Hüpfprozess zwischen lokalisierten Zuständen beschrieben [52, 100, 132, 165]. Hier stehen energetisch tiefe, schwer entvölkerbare Zustände in der Bandlücke als Elektronenfallen und der Rückübertrag von Elektronen an den Elektrolyten (Dunkelstrom) dem Transport entgegen. Entscheidend für die Effizienz der Zelle und die Be-

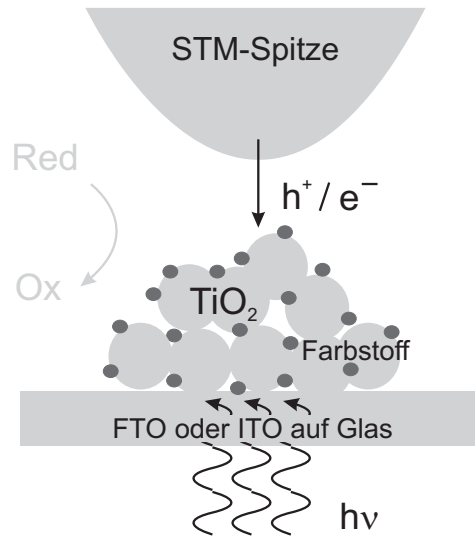


Abbildung 4.2: Schema einer STM-adressierten Einzelaggregat-Solarzelle.

deutsamkeit der unerwünschten Prozesse ist deren charakteristische Zeitkonstante im Vergleich zum konkurrierenden gewollten Vorgang. Umso schneller ein Prozess im Vergleich zu den ihm entgegenstehenden Verlustkanälen ist, desto effizienter läuft er ab. Eine Reihe der Zeitkonstanten liegen weit unterhalb des Bereiches, der mit der Bandbreite einer Tunnelstrom-Messung erreicht werden kann: Beispielsweise finden von Ashbury *et al.* [7] für die Elektroneninjektion aus dem angeregten Farbstoff (dem auch hier verwendeten Ruthenium-Komplex Ru(bpy)TBA, vgl. Abschnitt 4.3.1) in TiO₂ per zeitaufgelöster IR-Spektroskopie einen doppelt exponentiellen Prozess mit den charakteristischen Zeiten 50 ± 25 fs ($> 84\%$) und $1,7 \pm 0,5$ ps ($< 16\%$). Und die Reduktion des Farbstoffions im Gegenzug zu der Oxidationsreaktion $I^- \rightarrow I_3^-$ geschieht auf einer Zeitskala von 10 ns [52]. Demgegenüber sind eine Reihe von Prozessen ausreichend langsam, um im STM gemessen zu werden. Dies gilt für den hier untersuchten Elektronentransport im TiO₂ (Diffusionskonstante $\mathcal{D} \sim 10^{-6}$ cm²s⁻¹ [132, 165]) ebenso wie für eine Reihe von Verlustprozessen wie z. B. die Elektronenabgabe aus dem Leitungsband des TiO₂ an die Reduktionsreaktion $I_3^- \rightarrow I^-$, die auf der Zeitskala von 10 ms abläuft [123]. Aus diesem Grund liegt ein besonderer Schwerpunkt der folgenden Experimente auf phasensensitiver Detektion in Experimenten mit modulierter Lichtanregung, die die Untersuchung zeitabhängiger Prozesse erlaubt.

4.2 Tunnelspektroskopische Charakterisierung des nanoporösen Titandioxid

4.2.1 Präparation und Experimentelles

Die dünnen (100 nm dicken) TiO₂-Schichten werden in einem Spincoating-Verfahren aus einer 5%igen TiO₂-Dispersion von Anatase-Nanopartikeln (gemessen per Röntgenbeugung [38]) mit einem mittleren Durchmesser von 10–12 nm (bestimmt mit Hilfe von Stickstoff-Adsorption unter der Annahme kugelförmiger Geometrie) in einem H₂O/1-Propanol(3:1)-Gemisch präpariert. Hierzu werden 75 μ l auf ein 1 inch²-großes Substrat gegeben und bei 2000 U/min aufge-

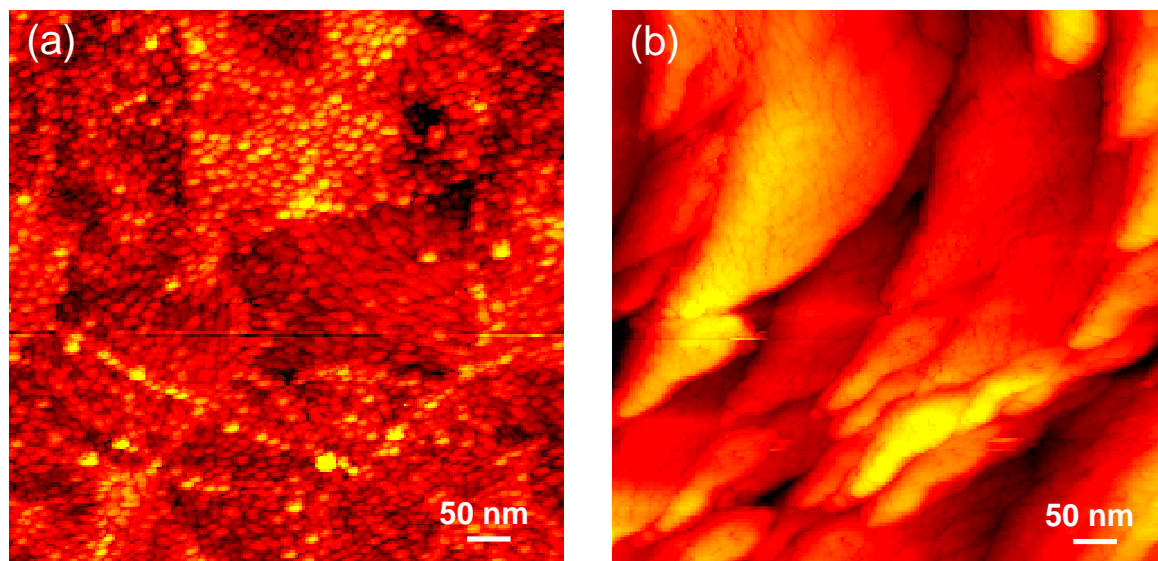


Abbildung 4.3: Topographie der Schichten, constant current STM; (a) FTO-Substrat, 409 mV, 88 pA; (b) 100 nm TiO₂ auf FTO, 433 mV, 45 pA.

schleudert. Die Präparation der etwas dickeren (0,9–2 μm) Schichten geschieht per Aufstreichen [9] aus einer 10%igen TiO₂ Dispersion in einem H₂O/1-Propanol(1:1)-Gemisch (gleiche Partikel wie oben). Die dicken Schichten (4–8 μm) werden per Siebdruck aus einer Suspension von TiO₂-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm (in einem Terpeneol-Ethyl-Zellulose-Gemisch) hergestellt. Mit diesem Verfahren wurden auch Schichten von 2 μm Dicke hergestellt und keinen Unterschied zu dem Verhalten der per Aufstreichen hergestellten Proben festgestellt. Die Substrate bestehen aus 100 nm starkem Fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO, Fa. Geomatrix, Japan) bzw. 100 nm Platin auf einer 50 nm starken Chrom-Schicht als Haftvermittler. Anschließend werden die Schichten 3 h mit einer Spitzentemperatur von 450°C (folgend der Prozedur von Barbé *et al.* [9]) gesintert. Die Schichtdicke wird mit einem Profilometer kontrolliert. Die STM-Topographie zeigt für das FTO-Substrat (s. Abb. 4.3(a)) eine feinkörnige Struktur. Die TiO₂-Schicht weist im Vergleich (Abb. 4.3(b)) eine gröbere geschichtete Morphologie auf.

Die folgenden Tunnelexperimente werden mit den in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Mitteln bei unterbrochenem STM-Regelkreis durchgeführt. Die Biasmodulation zur Messung der differentiellen Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}(V)$ geschieht bei 38 kHz und einer Amplitude von 15–30 mV wie an den Ordinaten der Diagramme angegeben. Die differentielle Leitfähigkeit (z. B. in Abb. 4.4(b) oder (d)) in den Biasbereichen waagerechter Kennlinie $I(V)$ verschwindet nicht, sondern ist um einen nicht-verschwindenden Offset verschoben. Dieser hat seine Ursache in einer kapazitiven Kopplung zwischen Probenhalter und STM-Spitze. Der Offset lässt sich auf einfache Weise messen, in dem die Spitze um wenige Nanometer aus dem Tunnelkontakt zurückgezogen wird. Hier wird $\frac{dI}{dV}(V)$ jedoch nur als qualitatives Maß für die elektronische Zustandsdichte verwendet¹, um die Bandkanten zu lokalisieren, daher ist die Korrektur des vertikalen Versatzes

¹Vgl. die Diskussion in Absatz 3.1.2

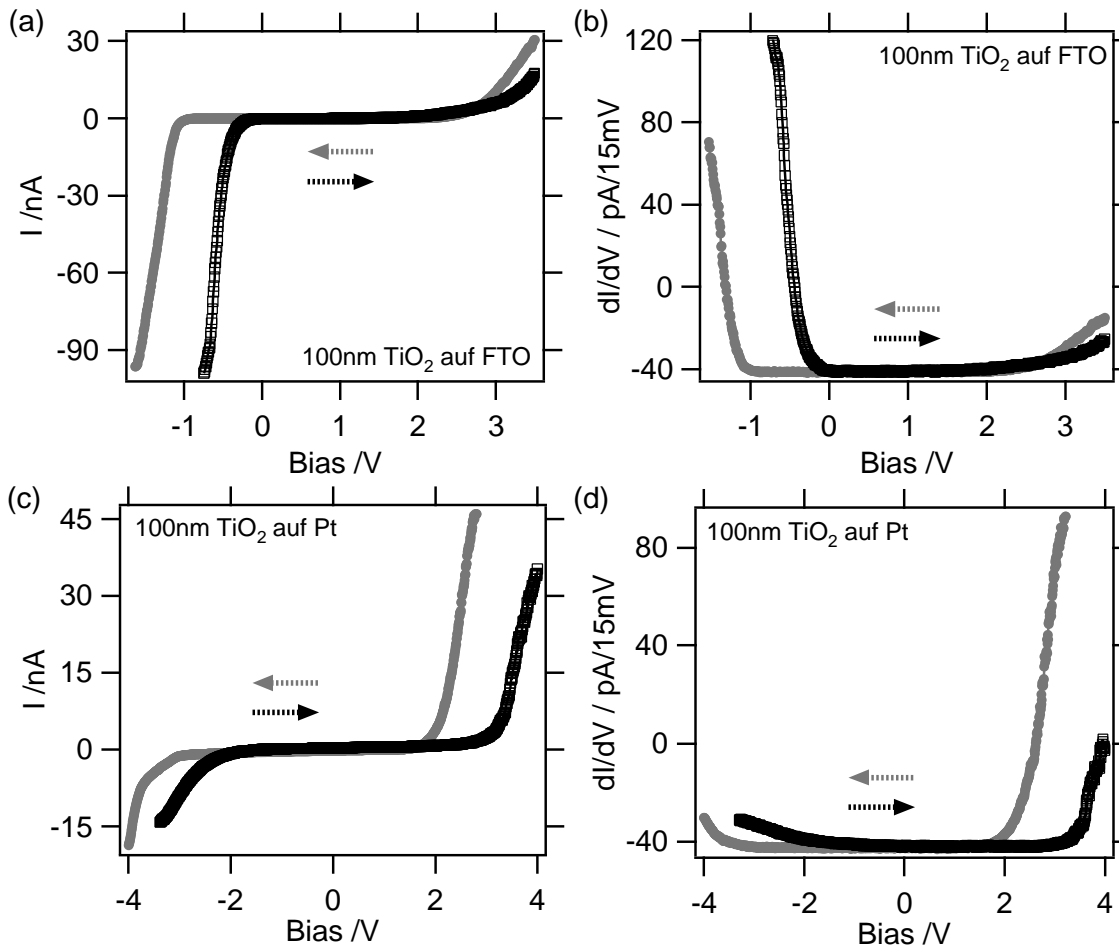


Abbildung 4.4: $I(V)$ und $\frac{dI}{dV}(V)$ -Tunnelspektren von 100 nm nanoporösem TiO₂ auf FTO ((a) und (b)) sowie Platin ((c) und (d)), in schwarz Messungen bei steigendem Bias, in grau Messungen bei sinkendem Bias. Die Kurven sind gemittelt aus jeweils 30 Einzelmessungen, mit Ausnahme der schwarzen Kurven in (a) und (b), die aus nur 20 Messungen gemittelt wurden.

nicht notwendig. Absolute Einheiten sind hier allein deswegen angegeben, um dem Leser einen Eindruck über die Dimension der gemessenen Größen zu geben.

4.2.2 Substratabhängige Tunnelspektren

Die Untersuchung des grundsätzlichen Verhaltens der Tunnelspektren und des Substrateinflusses wird an dünnen, 100 nm dicken TiO₂-Schichten durchgeführt, da diese aufgrund des geringsten Schichtwiderstands die besten Tunneleigenschaften aufweisen. Entsprechend lässt sich die Topographie der dünnen Schichten vergleichsweise gut im STM abbilden, wie die Bilder in Abschnitt 4.2.5 zeigen. Die tunnelspektroskopischen Ergebnisse sind in Abb. 4.4 zusammengefasst: Alle Kurven zeigen ein halbleitendes Verhalten, d. h. eine verschwindende Steigung der $I(V)$ -Kurven um den Ursprung und einen Anstieg des Tunnelstroms bei einem Bias von einem oder wenigen Volt. Man betrachte zunächst die Daten der TiO₂-Schicht auf FTO. Abb. 4.4(a) zeigt ein steiles Ansteigen des Tunnelstroms bei einem Bias von -1 V aber nur einen schwachen Anstieg im positiven Biasbereich. Die simultan aufgenommene differentielle Leitfähigkeit

$\frac{dI}{dV}(V)$ in Abb. 4.4(b) zeichnet dasselbe Bild. Außerdem zeigen beide Kurven eine deutliche Hysterese abhängig von der Richtung der Biasveränderung während der Messung. Wie für ein Hysterese-Verhalten erwartet, nimmt der Strom hier bei steigendem Betrag des Bias später zu, als er in der entgegengesetzten Richtung abnimmt. Auf Platin verhalten sich die Schichten genau umgekehrt: in Abb. 4.4(c) steigt der Tunnelstrom bei einem positiven Bias um etwa +3 V steil an und bei negativem Bias lässt sich nur ein schwacher Anstieg beobachten. Dies bestätigt wiederum die Messung der differentiellen Leitfähigkeit in Abb. 4.4(d). Das Hysterese-Verhalten ist qualitativ dasselbe wie oben. Experimente auf TiO_2 auf Platin ohne Verwendung einer Chrom-Schicht als Haftvermittler an der Platin-Glas-Grenzfläche zeigen dasselbe Verhalten (keine Abb.).

Diesen Daten stellt Abb. 4.5 die Referenzspektren der unbeschichteten Substrate gegenüber. Für Platin zeigen Abb. 4.5(a) und (b) ein metallisches Verhalten mit nichtverschwindender Steigung der $I(V)$ -Kurve um den Ursprung. Abhängig von der Richtung der Biasvariation zeigen die Spektren einen leichten vertikalen Versatz in Abb. 4.5(a), aber keine Verschiebung des Bias, bei dem $I(V)$ verstärkt ansteigt. FTO zeigt trotz der starken Dotierung weitgehend halbleitendes Verhalten. Auch hier sind in Abb. 4.5(c) und (d) Unterschiede zwischen den beiden Richtungen der Biasvariation erkennbar. Im positiven Biasbereich wird bei sinkendem Bias metallisches Verhalten beobachtet. Bei Messung im negativen Biasbereich zeigen sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der Richtung der Biasvariation, die jedoch verschwinden (vgl. die Spektren (e) und (f)) wenn die Spektren ohne den positiven Biasbereich aufgenommen werden. Daher werden diese Unterschiede als scaninduzierte Artefakte interpretiert und die Spektren (e),(f) zeigen das reale Verhalten. In allen Fällen stimmen die gemessenen differentiellen Leitfähigkeiten mit dem von den Strom-Spannungskurven gezeichnetem Bild überein. Klare Unterschiede zwischen den hier gemessenen Referenzspektren zu den Spektren in Abb. 4.4 lassen die Identifikation der dort gemessenen Charakteristika mit der TiO_2 -Schicht zu. Die Valenzbandkanten von TiO_2 und FTO liegen zwar bei ähnlicher Energie, unterscheiden sich aber deutlich durch die Steigung und Hysterese der Spektren.

4.2.3 Schichtdickenabhängige Tunnelspektren

Nun wird die Schichtdicke von TiO_2 auf FTO schrittweise erhöht und erneut Tunnelspektren aufgenommen. Die Ergebnisse zeigt Abb. 4.6. Die in der linken Spalte gezeigten $I(V)$ -Kurven steigen an der Bandkante zunehmend schwächer an, einhergehend mit geringeren Werten für die differentielle Leitfähigkeit in der rechten Spalte. Dieses Verhalten zeigt sich am deutlichsten bei negativem Bias, wo die Bandkante auch oben (vgl. Abb. 4.4) deutlicher gemessen wurde. Es sei auf die unterschiedliche Skalierung der Strom- bzw. $\frac{dI}{dV}$ -Achsen hingewiesen. Die Messungen sind aus technischen Gründen auf einen maximalen Spannungsbereich von ± 10 V um den während der Stabilisierung des STM-Regelkreises verwendeten Bias beschränkt, deswegen konnten bei höheren Schichtdicken keine größeren Biasbereiche spektroskopiert werden. In Abb. 4.7(a) und (b) sind die Tunnelspektren von $2 \mu\text{m}$ TiO_2 auf Platin dargestellt. Der Vergleich mit Abb. 4.4(c) und (d) macht eine analoge Entwicklung deutlich wie auf FTO: Das bereits zuvor klarer gemessene Band bei positivem Bias steigt schwächer an und führt

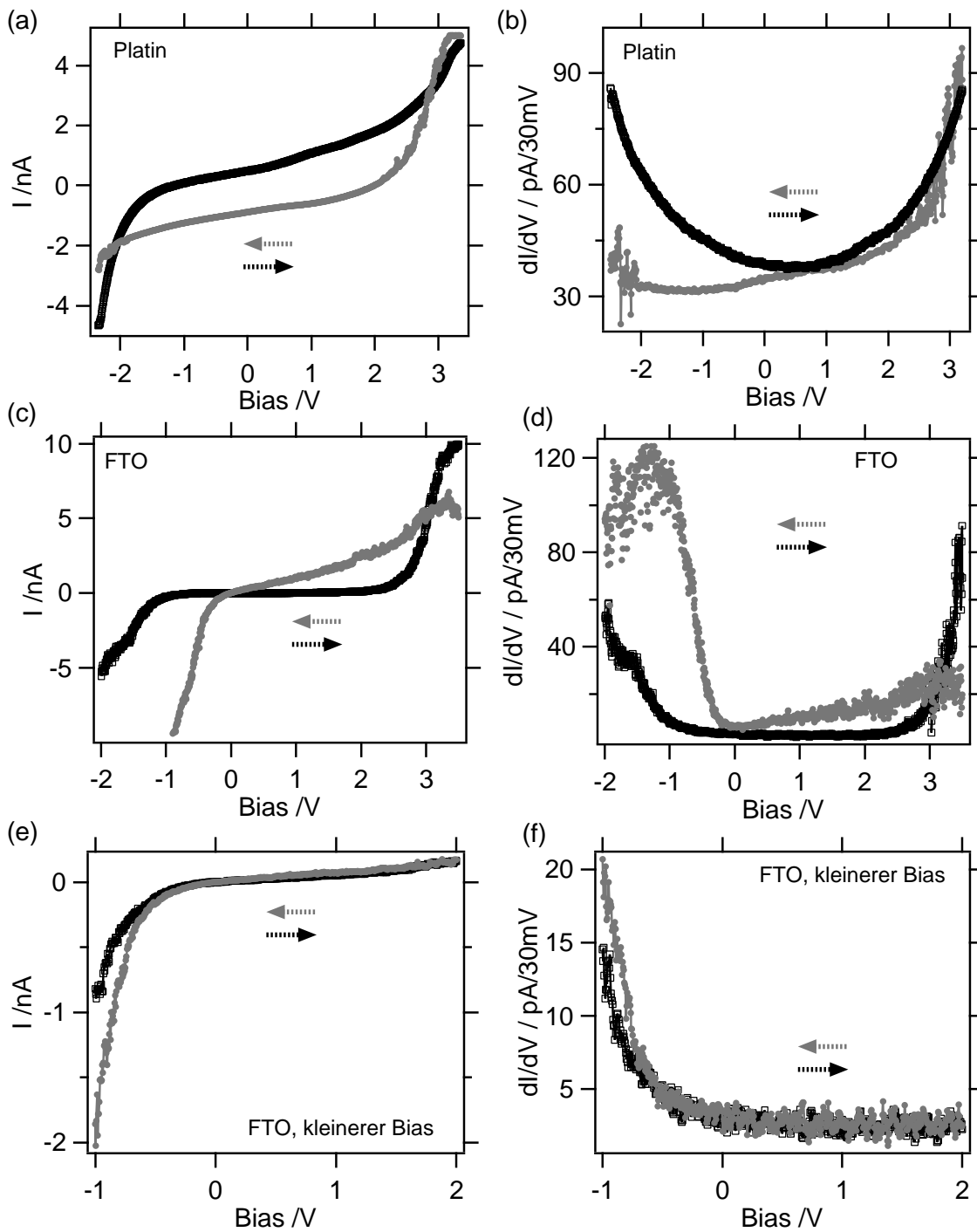


Abbildung 4.5: $I(V)$ und $\frac{dI}{dV}(V)$ -Tunnelspektren auf dem Platin- ((a) und (b)) bzw. FTO-Substrat ((c)–(f)). Alle Kurven sind gemittelt über je 10 Einzelmessungen. Die Pfeile die Richtung der Biasvariation an.

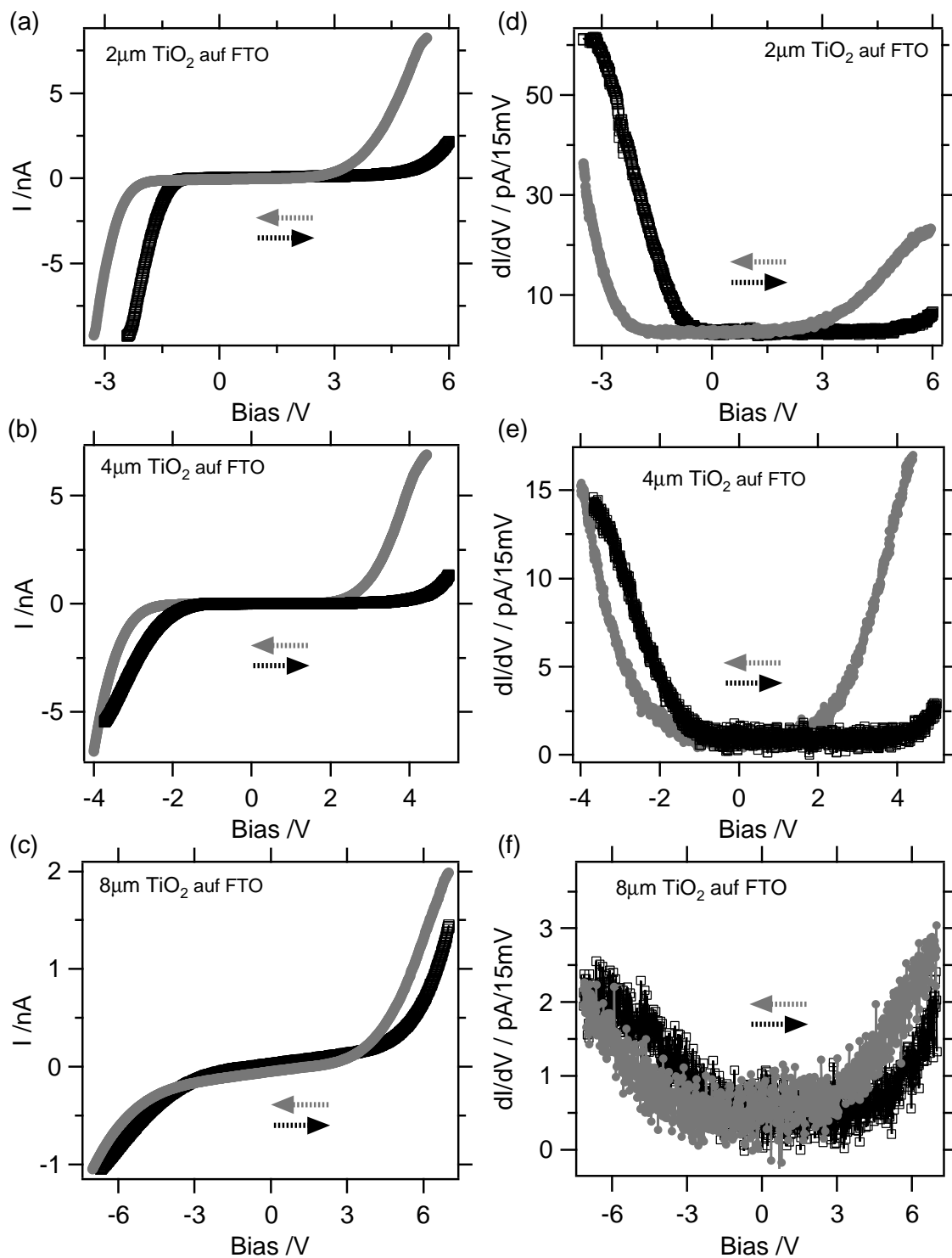


Abbildung 4.6: (a)–(c): Schichtdickenabhängige $I(V)$ -Tunnelspektren von TiO_2 auf FTO, (d)–(f): entsprechende $\frac{dI}{dV}(V)$ -Spektren. Alle Kurven sind gemittelt über je 15 Einzelmessungen. Die Pfeile zeigen die Richtung der Biasvariation an.

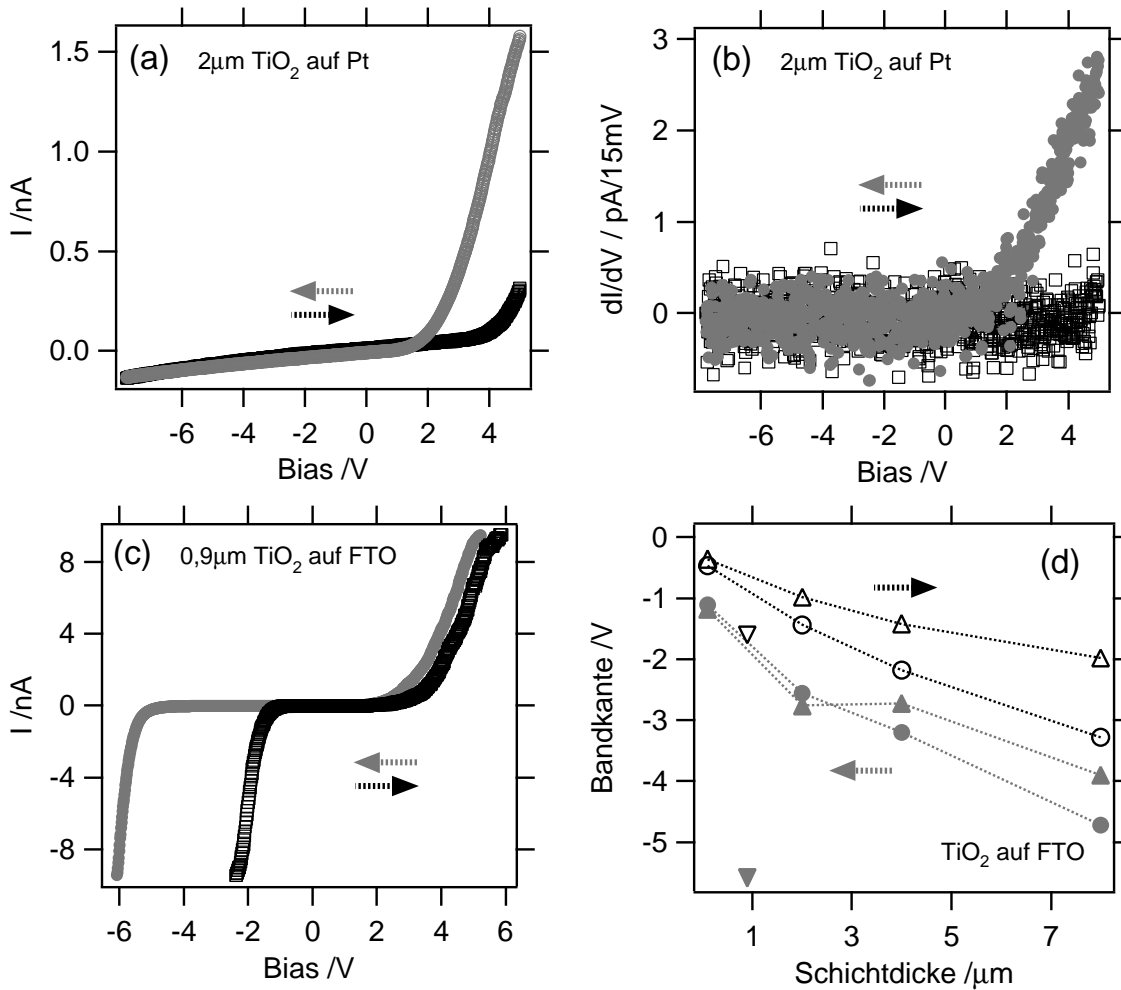


Abbildung 4.7: (a),(b): $I(V)$ und $\frac{dI}{dV}(V)$ -Tunnelspektren von $2\ \mu\text{m}$ TiO_2 auf Platin, gemittelt über je 15 Einzelmessungen; (c): $I(V)$ -Spektrum von $900\ \text{nm}$ TiO_2 auf FTO, gemittelt über je 20 Einzelmessungen; (d): schichtdickenabhängige über die Hysterese gemittelte Bandpositionen auf FTO, bestimmt aus den $I(V)$ - (\circ, \bullet) bzw. $\frac{dI}{dV}(V)$ -Daten (Δ, \blacktriangle) in Abb. 4.6 sowie Auftragung (c) ($\nabla, \blacktriangledown$). Die beiden Richtungen der Biasveränderung sind entsprechend der Pfeilmarkierungen farblich unterschieden.

zu kleineren differentiellen Leitfähigkeiten. Der Effekt ist zudem deutlich stärker als bei gleicher Schichtdicke auf FTO (Abb. 4.6(a) und (d)). Bei negativem Bias ist jede Leitfähigkeit im Bereich bis etwa $-8\ \text{V}$ verschwunden.

Aus den Tunnelspektren wird eine Bandkante bestimmt, indem in den oberen Teil der steigenden Flanke eine Gerade gelegt wird und der Schnittpunkt mit der Waagerechten bei $0\ \text{nA}$ im Falle der $I(V)$ -Daten bzw. mit einer Waagerechten durch den flachen Teil der Kurven bei geringem Bias im Falle der $\frac{dI}{dV}(V)$ -Spektren abgelesen wird. Da die Zustandsdichte an den Bandkanten des Halbleiters um Größenordnung zunimmt, überwiegt dies den Effekt der Zustandsdichte der Spitze [18]. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.7(d) aufgetragen. Die Auswertung beschränkt sich die Valenzbandkante, die sich gemäß Absatz 4.2.2 auf FTO scharf messen lässt. Wie sich in der Diskussion (Abschnitt 4.2.7) zeigen wird, sind nur die scharf messbaren Bandkanten von Interesse. Bei dünner TiO_2 -Schicht zeigen die $I(V)$ -Daten (\circ, \bullet) und die $\frac{dI}{dV}(V)$ -Spektren ($\nabla, \blacktriangledown$) übereinstimmend die bereits erwähnte Hysterese der Bandkante.

Mit zunehmender Schichtdicke wandert die Bandkante zu größeren Biasbeträgen, und die hystereseebedingte Differenz der Positionen für die beiden Richtungen der Biasvariation nimmt zu. Gleichfalls steigt auch die Diskrepanz zwischen den aus $I(V)$ - und $\frac{dI}{dV}(V)$ -Messungen entnommenen Spannungswerten. In den zunehmend schwächer steigenden Kurven (s. Abb. 4.6) wird die Anpassung einer Gerade in dem Maße ungenauer, als nur noch ein geringer Teil der Flanke gemessen werden kann. In der Tendenz werden aus den Strommessungen etwas größere Verschiebungen der Bandposition abgeschätzt als aus denen der differentiellen Leitfähigkeit. Zudem fällt auf, dass die Flanken (bei negativem Bias auf FTO) unter sinkendem Bias steiler sind als bei steigendem.

4.2.4 Alterungsverhalten an Luft

Nun wird untersucht, inwiefern das im vorangehenden Abschnitt gefundene spektroskopische Verhalten der TiO_2 -Schichten bei Raumtemperatur im Kontakt mit Luft zeitlich stabil ist. Dies liefert eine Information darüber, von welchen systematischen Schichtveränderungen die Messungen anderer Abschnitte tendenziell betroffen sind (obwohl diese auf möglich frisch präparierten Proben durchgeführt werden). Die Proben wurden zwei Monate im Labor (ohne direktes Sonnenlicht, aber nicht abgedunkelt) gelagert und dann erneut vermessen. Abb. 4.8 zeigt das Ergebnis für die Schichten auf FTO: die Graphen in der linken Spalte zeigen deutlich erhöhte Hysterese für die beiden betrachteten Schichtdicken. Man betrachte primär das Verhalten bei negativem Bias, bei dem sich auf FTO das steiler ansteigende Band messen lässt. Hier zeigt die grau gezeichnete Kurve der Messung bei sinkendem Bias in beiden Beispielen die größere Abweichung von dem in Abb. 4.6 gezeigten Verhalten der jungen Proben als die schwarz aufgetragene Messung bei steigendem Bias. Die gezeigten Spektren in diesem wie in den vorhergehenden Absätzen werden an verschiedenen Stellen reproduziert, um zu zeigen, dass sie das charakteristische Verhalten widerspiegeln. Hierbei wird auf den gealterten Proben in einigen Fällen ein abweichendes Verhalten festgestellt, welches in dem zweiten grauen (dünner gezeichneten) Spektrum in (a) beispielhaft gezeigt ist.

Anschließend wird der Sintervorgang (3 h bei 450°C , vgl. Abschnitt 4.2.1) wiederholt und erneut $I(V)$ -Spektren aufgenommen, s. Abb. 4.8(b) und (d). Die Hysterese nimmt deutlich ab und die Kurven sind in Bandposition und Hysterese wieder vergleichbar mit den jungen Proben (vgl. Abb. 4.6(a) und (b)). Die Bandposition im negativen Biasbereich liegt sogar bei leicht kleinerem Biasbetrag als in Abb. 4.6(a) bzw. (b). Dies kann daran liegen, dass jetzt nur wenige Stunden zwischen Sintern und Messung liegen, wohingegen die Daten aus Abb. 4.6 erst einige Tage nach der Präparation gemessen wurden. Dieselbe Untersuchung wurde auch auf Platin durchgeführt. Hier zeigt sich im Unterschied zu FTO eine irreversible Veränderung der Proben durch Alterung: Abb. 4.9 zeigt für den auf Platin interessanten positiven Biasbereich eine im Vergleich zu Abb. 4.7(a) nach zwei Monaten an Luft merklich erhöhte Hysterese des Spektrums, obwohl der Sinterprozess vor der Messung wiederholt wurde. Analog zu der Messung auf FTO ist für die überhöhte Hysterese primär eine Verschiebung des Spektrums verantwortlich, welches bei steigendem Biasbetrag gemessen wurde.

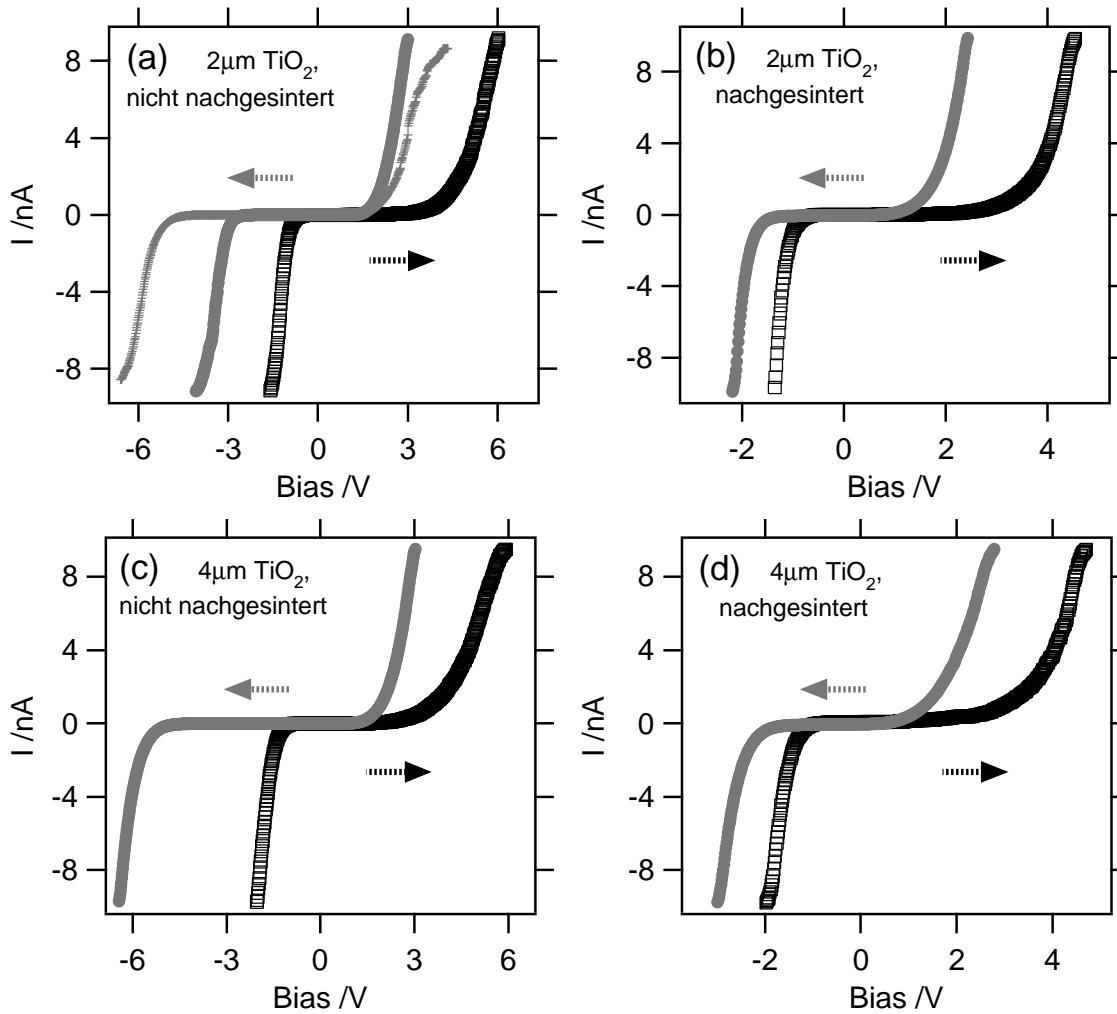


Abbildung 4.8: $I(V)$ -Tunnelspektren der zwei Monate an Luft gelagerten TiO_2 -Schichten auf FTO. (a) und (c): ohne erneute Sinterung, (b) und (d): nach 3 h Sinterung bei 450°C . Die Kurven in (a) sind über 24 (schwarz), 19 (grau) bzw. 6 (grau, dünner gezeichnet, Erklärung s. Text) Einzelmessungen gemittelt. (b) und (c) zeigen Mittelungen über je 25 und (d) über je 5 Messungen. Die Pfeile zeigen die Richtung der Biasvariation an.

4.2.5 Ortsaufgelöste Tunnelspektren

Bisher wurden alle Spektren über mehrere Messungen gemittelt und an verschiedenen Probenstellen reproduziert, um die typischen Charakteristika zu ermitteln. Nun soll in ortsaufgelöster Spektroskopie analysiert werden, inwieweit die $I(V)$ -Spektren lateral variieren. Hierzu wird ein STM-Bild der Schichttopographie erstellt, auf der in einer 4×4 -Gitterspektroskopiemessung (vgl. Absatz 3.3.1) pro Punkt fünf lokale $I(V)$ -Spektren aufgenommen werden. Das Ergebnis ist in Abb. 4.10 dargestellt. Die Experimente werden auf einer 100 nm dicken TiO_2 -Schicht auf FTO durchgeführt, für die aus Abschnitt 4.2.2 bereits lateral gemittelte Spektren existieren. Abb. 4.10(a) zeigt die Topographie der Schicht mit eingezeichnetem Gitter der 16 Spektroskopie-Stellen. Sämtliche Spektren werden bei steigendem Bias gemessen. Mit Ausnahme der drei grau markierten Punkte zeigen alle qualitativ das gleiche Verhalten, welches bereits in Absatz 4.2.2 gefunden wurde: Ein steil ansteigendes Valenzband und ein schwach aus-

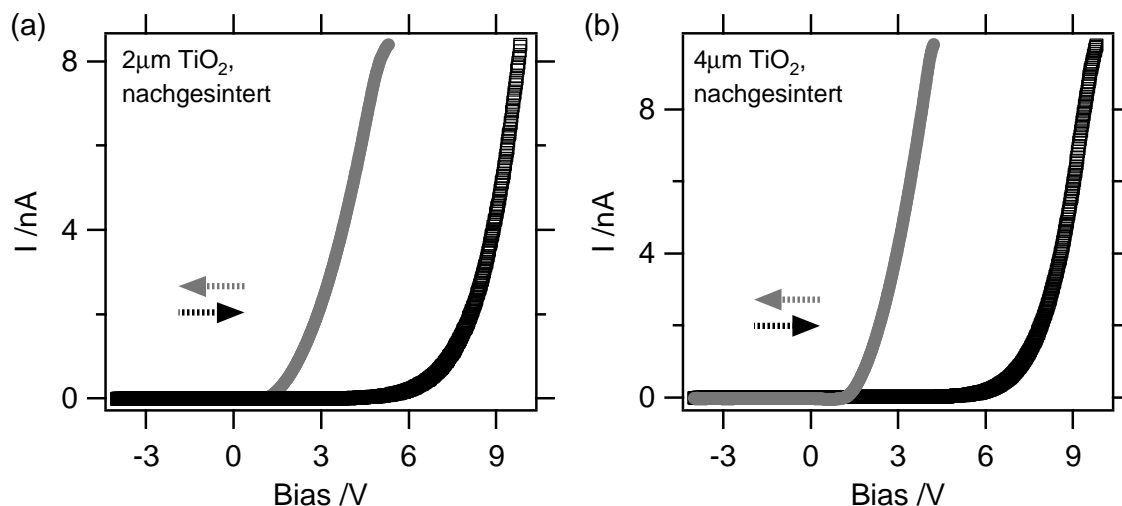


Abbildung 4.9: $I(V)$ -Tunnelspektren der zwei Monate an Luft gelagerten TiO_2 -Schichten auf Platin nach erneuter Sinterung. Die Kurven sind jeweils gemittelt über 25 Einzelmessungen. Die Pfeile zeigen die Richtung der Biasvariation an.

geprägter Anstieg bei positivem Bias. Alle Messungen an diesen 13 Punkten werden gemittelt und in Abb. 4.10(b) in Schwarz dargestellt. Die über die je fünf Einzelmessungen gemittelten Spektren an den drei verbleibenden Punkten sind in Grau aufgetragen. Diese zeigen signifikante Abweichungen: (o) zeigt in Umkehrung des zuvor beobachteten Trends einen steileren Anstieg bei positivem Bias als bei negativem. Dem folgt (∇) in schwächerer Ausprägung. Und schließlich steigt (+) bei beiden Biasvorzeichen vergleichbar steil an. Zur Demonstration, dass die Einzelmessungen an einer Stelle jeweils dem gleichen Verhalten folgen (es sich also um eine örtliche und nicht um eine zeitliche oder zufällige Variation der Spektren handelt), sind in Abb. 4.10(c) die Einzelmessungen zum Spektrum (o) aus Abb. 4.10(b) und in 4.10(c) die Einzelmessungen an der vorhergehenden Probenstelle (in (a) schwarz markiert) gezeigt.

Im nächsten Schritt wird dieses Experiment auf kleinerer Längenskala wiederholt. Die Topographie zeigt Abb. 4.10(f), der Ausschnitt ist in der Topographie in (a) markiert. Abbildungsteil (e) zeigt die gemittelten Kurven über die je fünf $I(V)$ -Einzelmessungen an den 16 Stellen des eingezeichneten Gitters. Es zeigt sich wieder eine Kurve (an der in (f) schwarz markierten Stelle), die durch ein umgekehrtes Verhalten (steiler Anstieg im positiven und schwacher im negativen Bias) auffällt. Die beiden Stellen vor und nach dieser Messung zeigen normale Spektren. Damit ändert sich die $I(V)$ -Charakteristik zumindest auf einer 10 nm-Skala (die Maschenweite des Spektroskopie-Gitters beträgt 12,5 nm), was bereits der Größe einzelner TiO_2 -Teilchen entspricht, aus denen die Schichten präpariert wurden. Diese nanoskopische Kontrast in den $I(V)$ -Charakteristika wird in $\frac{dI}{dV}(V)$ -Bildern bestätigt, die unten im Rahmen der lichtunterstützten Experimente gezeigt werden (vgl. Abb. 4.22(d) auf S. 73). Diese Bilder demonstrieren ebenfalls, dass der Kontrast der spektroskopischen Eigenschaften der Probe, bis hinunter auf die Längenskala der Einzelpartikel existent ist.

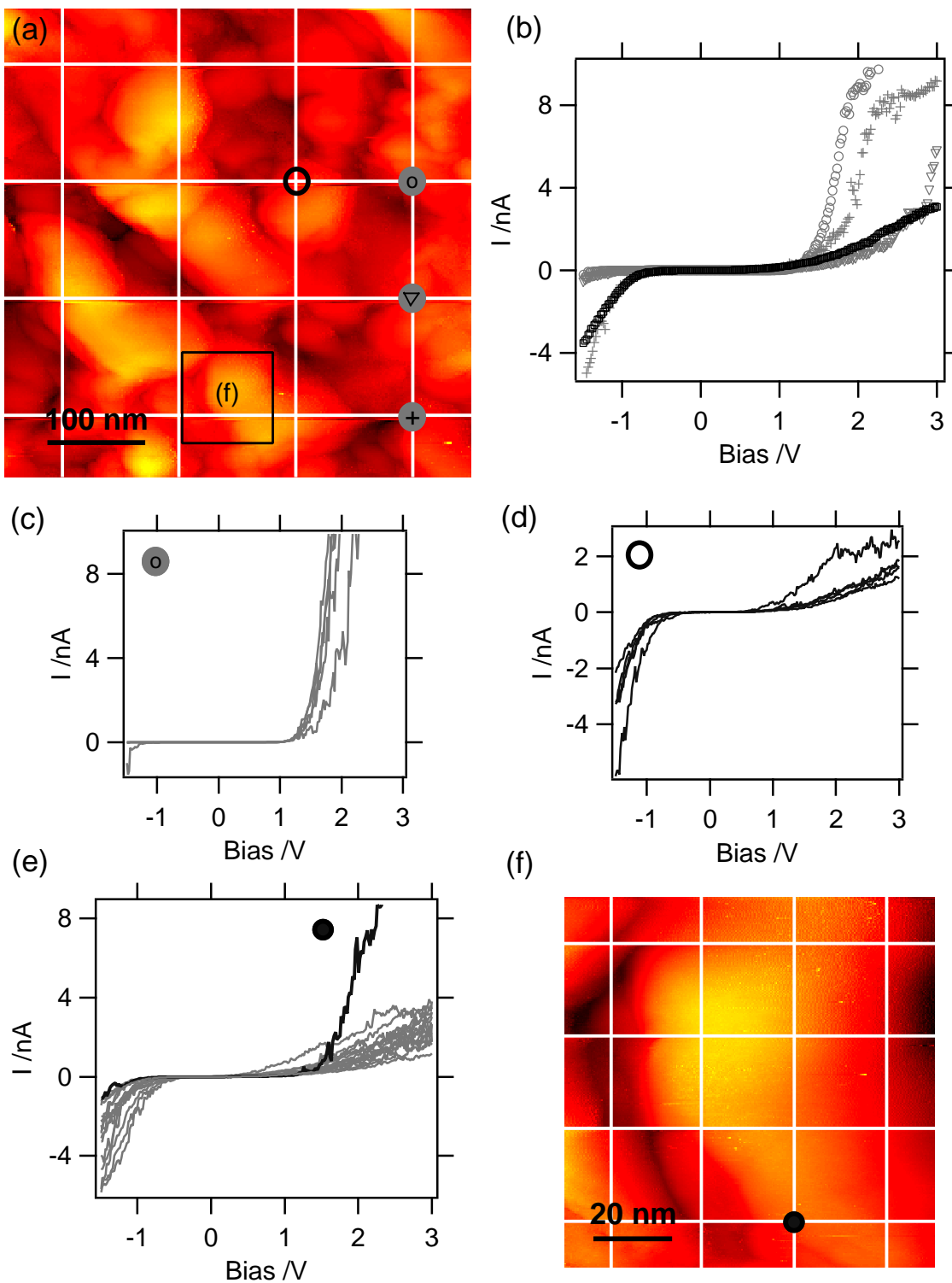


Abbildung 4.10: Ortsaufgelöste $I(V)$ -Tunnelspektroskopie. (a) und (f): STM-Topographie mit eingezeichnetem Gitter der 16 Spektroskopie-Punkte, 0,99 V, 100 pA (a) bzw. 109 pA (f); (b): gemittelte $I(V)$ -Spektren über die jeweils an den Messpunkten aufgenommenen Einzelmessungen, schwarz: Mittel über die 13 nicht grau markierten Punkte in (a), grau: Spektren an den drei grau markierten Stellen, die Symbole der Spektren entsprechen den Symbolen, mit denen die Punkte in (a) gekennzeichnet sind; (c)–(e): Einzelspektren, gemessen an den in (a) entsprechend dem Symbol in den Diagrammen gekennzeichneten Messpunkten.

4.2.6 Resümee der experimentellen Daten

Zusammenfassend haben sich die folgenden experimentellen Ergebnisse ergeben: Die TiO_2 -Schichten zeigen halbleitendes Verhalten. Abhängig vom Substrat (FTO oder Platin) ist nur das Band bei einer Biaspolarität deutlich ausgeprägt und der Tunnelstrom für die andere Biaspolarität weitgehend unterdrückt. Die Spektren zeigen eine starke (Größenordnung $\sim \text{eV}$) Hysterese als Funktion der Richtung der Biasveränderung. Bei wachsender Schichtdicke ($0,1\text{--}8\ \mu\text{m}$) nehmen die Beträge der Biaspositionen der Bänder (und damit die scheinbare Bandlücke) zu und die Steigung der Flanken bzw. die differentielle Leitfähigkeit ab. Die Schichten zeigen nach zweimonatiger Lagerung an Luft eine erhöhte Hysterese, die auf FTO nach erneuter Sinterung verschwindet und auf Platin irreversibel ist. In ortsaufgelöster Messung wird eine laterale Variation der $I(V)$ -Kennlinien bis hinunter auf die Größenskala der Einzelpartikel beobachtet.

4.2.7 Diskussion

TiO_2 ist ein Halbleiter mit einer Volumenbandlücke von $3,2\ \text{eV}$ [50]. D. h. in den Tunnelspektren ist ein Valenzband bei einem negativem Bias sowie ein Leitungsband bei einem positivem Bias zu erwarten, deren Differenz dieser Energie entspricht und die sich beide durch einen deutlichen Anstieg des Tunnelstroms bemerkbar machen sollten. Stattdessen zeigen die Messungen in Abschnitt 4.2.2, dass substratabhängig nur jeweils eines der Bänder in den Tunnelspektren deutlich in Erscheinung tritt. Dieses Verhalten sei im Folgenden durch das Entstehen einer Schottky-Diode an der Grenzfläche zwischen TiO_2 und Substrat (Platin bzw. FTO) erklärt.

Im Kontakt von einem Halbleiter und einem Metall bildet sich eine Raumladungszone im Halbleiter aus, die durch Übertritt von Ladungsträgern zwischen den beiden Materialien verursacht wird. Im Metall kann aufgrund der hohen Dichte mobiler Ladungsträger keine ausgedehnte Raumladungszone existieren. Das Vorzeichen der Raumladungszone hängt von der relativen Lage der Fermienergien ab. Diese Struktur wird als Schottky-Übergang bezeichnet [65] und führt zur Sperrung eines Stroms in der zur Raumladung gleichen Polung, die die Raumladungszone weiter vergrößert. Die Fermienergie von Platin liegt bei $E_F^{\text{Pt}} = -5,65\ \text{eV}$ [135] relativ zur Vakuumenergie. Unter der Annahme, dass das Fermienergielevel des TiO_2 -Netzwerkes energetisch höher liegt, treten am Kontakt Elektronen aus dem TiO_2 ins Platin über. Es bildet sich eine Raumladungszone wie in Abb. 4.11(a) skizziert. Vergrößert wird diese Raumladungszone durch einen Elektronenfluss von der Probe (d. h. vom Platin über die TiO_2 -Schicht) in die Spitze, so dass wir eine Sperrung des Stroms bei negativem Bias erwarten. Dies erklärt die in Abb. 4.4(c) und (d) und den folgenden Experimenten beobachtete schwache Ausprägung des Valenzbandes in den Tunnelspektren für alle Messungen auf Platin.

Ähnliches geschieht am Kontakt von TiO_2 auf FTO. FTO ist ein überdotierter Halbleiter, dessen Fermienergie im Leitungsband liegt. Von der Höhe der Dotierung hängt es ab, ob FTO im Bezug auf die Raumladungsverteilung im Kontakt mit TiO_2 deswegen als Metall behandelt werden muss (die Raumladungszone also nur bzw. überwiegend im TiO_2 existiert) oder noch als Halbleiter, welches gegensätzlich geladene Raumladungszonen in beiden Materialien zur Folge hätte. Letztlich spielt dies für die Erklärung der Tunnelspektren nur eine untergeordnete

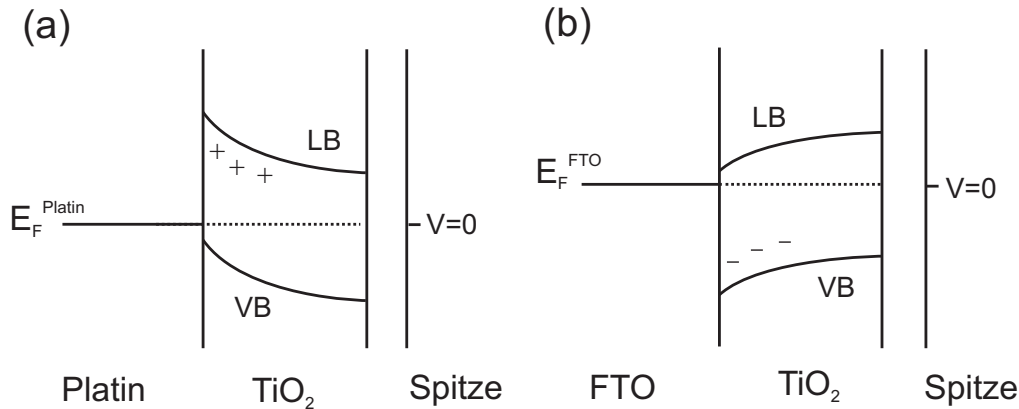


Abbildung 4.11: Bänderdiagramme der TiO_2 -Substrat Schichtsysteme, (a) auf Platin, (b) auf FTO.

Rolle. Entscheidend ist die relative Höhe der Fermienergien, die maßgeblich für das Vorzeichen der Raumladungszone und damit die Strom-Sperrichtung ist. FTO hat eine Fermienergie von $E_F^{\text{FTO}} = -4,4 \text{ eV}$. Liegt die Fermienergie von TiO_2 energetisch tiefer als dieser Wert bildet sich eine Raumladungszone mit im Vergleich zu oben gegensätzlicher Polarität aus, wie in Abb. 4.11(b) skizziert. Damit sperrt die Grenzfläche die Ströme von Spitze in die Probe bei positivem Bias. Dies erklärt die Unterdrückung des Leitungsbandes in den Messungen auf FTO, wie z. B. in Abb. 4.4(a) und (b) beobachtet.

Demzufolge muss die Position des Leitungsbandes den Messungen auf Platin und die des Valenzbandes denen auf FTO entnommen werden. Die Hysterese verhindert jedoch eine genaue Lokalisierung der Bandkanten. Wird diese wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben aus den $\frac{dI}{dV}(V)$ -Kurven der Messung auf 100 nm-dicken Schichten in Abb. 4.4 bestimmt, so ergeben sich die Intervalle $-1,2 \dots -0,4 \text{ eV}$ für das Valenzband und $+2,3 \dots +3,3 \text{ eV}$ für das Leitungsband relativ zur Fermienergie. Unter der Annahme, dass die Position der realen Bandkante in dem durch die Hysterese aufgeweiteten Spannungsbereichs für Valenz- und Leitungsband symmetrisch ist, errechnet sich eine Bandlücke von $3,6 \text{ eV}$. Dies stimmt gut mit ähnlichen Tunnelspektroskopie-Experimenten auf nanoporösem TiO_2 von Lin *et al.* [86] und der erwarteten Bandlücke von $3,2 \text{ eV}$ [50] überein. Die oben aus der qualitativen Diskussion der Spektren gefolgerte Fermieenergie des TiO_2 zwischen $-4,4 \text{ eV}$ und $-5,65 \text{ eV}$ bestätigt einen n-Charakter³ des TiO_2 , wenn die Fermienergie mit Literaturangaben für die energetischen Position der Bandkanten (Leitungsband $-4,2 \text{ eV}$, Valenzband $-7,2 \text{ eV}$ [50]) verglichen wird.

Im Widerspruch dazu scheinen die gemessenen Bandpositionen (vgl. Abb. 4.4) auch im Rahmen der Schwankung durch die Hysterese für einen p-Charakter zu sprechen. Hier muss ein weiterer Umstand berücksichtigt werden: Bei der für die Tunnelspektroskopie maßgeblichen Fermienergie handelt es sich um diejenige des Substrates. Diese ist jedoch nur dann identisch mit

²Dieser Wert folgt der Messung von Andersson *et al.* [4]. Die Austrittsarbeit von FTO ist aber stark präparationsabhängig.

³Ein Halbleiter wird als n-dotiert bezeichnet, wenn seine Fermienergie näher an der Leitungs- als an der Valenzbandkante liegt. In diesem Fall überwiegt die elektrische Leitung durch Elektronen im Leitungsband (n-Leitung). Der gegenteilige Fall wird als p-Halbleiter bezeichnet. Im Tunnelspektren eines n-Halbleiters wird die Leitungsbandkante somit bei einem geringeren Biasbetrag gemessen als die Valenzbandkante.

dem Fermienergielevel des TiO_2 , wenn die Schicht dick genug zur Ausbildung der Raumladungszone ist.⁴ Im Extremfall beliebig dünner Schichtdicke bleibt kein Raum für eine Bänderkrümmung und das Leitungsband wird um die Differenz der Fermienergielevel von Platin und TiO_2 zu hoch gemessen, während das Valenzband um die Differenz der Fermienergielevel von FTO und TiO_2 zu tief erscheint. Dieser Effekt erhöht die scheinbare Bandlücke und modifiziert die Bandpositionen um maximal 1,25 eV, zu dem sich die Differenz der Fermienergielevel der beiden Substrate errechnet. Gesetzt die Differenz der Fermienergielevel von Platin und TiO_2 ist größer als die zwischen TiO_2 und FTO (die stärkere Ausprägung des Diodenverhaltens auf Platin gibt Anlass zu dieser Annahme), ist insbesondere die Leitungsbandkante zu hoch gemessen worden, so dass im Rahmen der entsprechend verbreiterten Unsicherheit der Bandposition auch ein n-Charakter möglich ist. Aus dem Diodenverhalten der TiO_2 -Substrat-Grenzfläche folgt außerdem, dass sich in der trockenen nanoporösen Schicht eine Raumladungszone wie im massiven Halbleiter ausbildet. Dies ändert sich, sobald ein Elektrolyt Ladungsträger in das nanoporöse Netzwerk bringt [50].

Abschnitt 4.2.3 stellt Experimente auf dickeren TiO_2 -Schichten vor. In den Spektren zeigt sich eine Zunahme der scheinbaren Bandlücke mit der Schichtdicke, wie sie Abb. 4.7(d) am Beispiel des Valenzbandes auf FTO zusammenfasst. Dies erklärt sich durch den mutmaßlich hohen elektrischen Widerstand der Schicht. Sobald dieser in vergleichbare Größenordnung zum Tunnelwiderstand (1-100 G Ω) kommt, findet eine Spannungsteilung statt, so dass nur noch ein Teil des Bias real in der Tunnelbarriere abfällt. Damit muss ein höherer Bias angelegt werden, um an der TiO_2 -Oberfläche das Potenzial des jeweiligen Bandes zu erreichen und die Bandlücke erscheint vergrößert. Die Veränderung der scheinbaren Bandposition in Abb. 4.7(d) verläuft nicht linear mit der Schichtdicke. Es wird jedoch auch kein linearer Zusammenhang erwartet: die Konzentration mobiler Ladungsträger (die dem Eindringen des elektrischen Feldes in die Schicht entgegenwirken können) ist in der Raumladungszone nahe an der Substratoberfläche extrem gering [65]. Damit ist die Veränderung der scheinbaren Bandposition bei kleiner Schichtdicke steiler als bei großer, wie es Abb. 4.7(d) experimentell dokumentiert.

Der nächste Diskussionspunkt ist die ausgeprägte Hysterese in den Spektren. Dies sei auf die Existenz von lokalisierten Elektronenzuständen in der Bandlücke, sog. Elektronenfallen, zurückgeführt (vgl. [95, 100, 165]). Betrachte hierzu Abb. 4.12. In (a) ist die Situation bei steigendem Bias skizziert. Die vorausgesetzten Elektronenfallen sind als Striche unterhalb des Leitungsbandes angedeutet. Der Tunnelstrom setzt ein bei der Spannung V_{hin} bei der diese Zustände gefüllt werden können. Als Folge der Besetzung dieser Zustände sollte die Fermienergie an der Oberfläche lokal erhöht werden. Eine hohe Anzahl von Oberflächenzuständen in der Bandlücke führt jedoch zu einem „Fermienergiepinning“ [65], welches die Fermienergie festhält und in der Konsequenz die Bänder absenkt, wie in Abbildungsteil (b) skizziert. (b) zeigt die Situation bei sinkendem Bias: Dank der Bandverbiegung kann der Tunnelstrom aufrecht erhalten bleiben bis der Bias $V_{rück}$ erreicht wird. Schließlich entleeren sich die Elektronenfallen und die

⁴Die Modellrechnungen in Absatz 4.3.7 ergeben eine Dicke der Raumladungszone von ~ 100 nm bei einer Farbstoffdotierung von $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, vgl. Abb. 4.28(a). Wie dort diskutiert, entspricht das einer starken Dotierung, d. h. für das reine TiO_2 -Netzwerk wird eine schwächere Dotierung und damit eine deutlich breitere Raumladungszone erwartet.

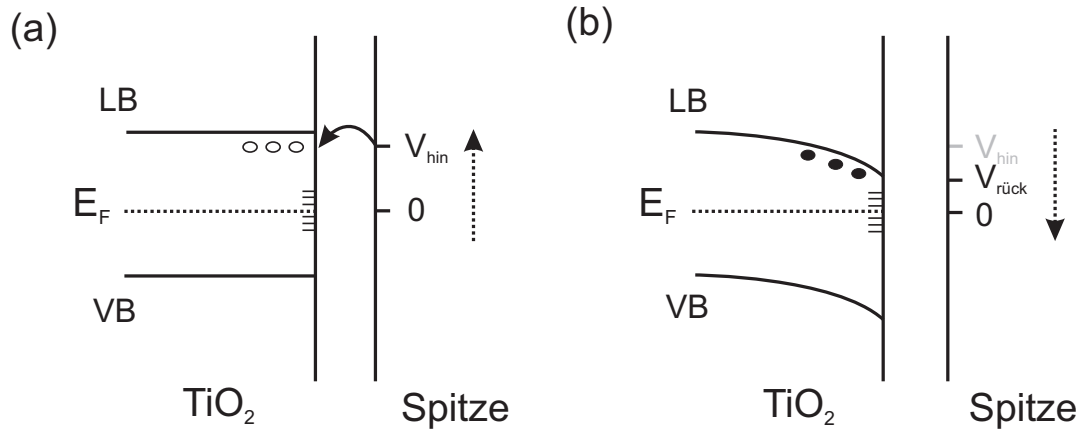


Abbildung 4.12: Interpretation der Hysterese der Tunnelspektren: (a) Vorgang bei steigendem, (b) bei sinkendem Bias.

Bandverbiegung geht zurück. Die Differenz dieser beiden Potentiale begründet die beobachtete Hysterese in den Tunnelspektren. Das gleiche Argument gilt für lokalisierte Lochzustände oberhalb des Valenzbandes.

Die Veränderung der TiO₂-Tunnelspektren an Luft entspricht anderen tunnelspektroskopischen Untersuchungen: Lin *et al.* [86] messen eine starke Veränderung der Proben an Luft und eine laterale Variation der Kennlinien. Kumarasinghe *et al.* [81] bestätigen die laterale Variation und messen Valenz- und Leitungsband deutlich symmetrischer zum Bias Null. Die Zunahme der Hysterese lässt auf eine erhöhte Störstellendichte in der Bandlücke schließen. Eine Hysterese, die z. T. die Größenordnung der realen Bandlücke erreicht, ist natürlich nur in Zusammenhang mit dem oben beschriebenen Spannungsteilungseffekt möglich. Desweiteren scheint das Substrat eine Rolle im Alterungsprozess zu spielen: Die Beobachtung, dass erneute Sinterung der Schichten auf FTO im Gegensatz zu Platin die vormaligen Spektren reproduziert, spricht dafür, dass das TiO₂ auf Platin weniger beständig ist als auf FTO. Lokale $I(V)$ -Spektren (Abb. 4.10) sowie $\frac{dI}{dV}$ -Bilder (Abb. 4.22(d)) zeigen eine signifikante laterale Variation bis hinunter zur Größendimension der Einzelpartikel.

Nach diesen Ergebnissen unterscheiden sich die spektroskopischen Eigenschaften des TiO₂-Netzwerk auf der Ebene von einzelnen Partikeln und Aggregaten. Damit variieren die elektronischen Transporteigenschaften, welche für die Effizienz der Trennung lichtinduzierter Ladungsträger entscheidend sind. Die Messung der somit zu erwartenden lateralen Schwankung des Photostroms (und von lichtinduziertem Ladungstransport im Allgemeinen) ist Gegenstand des nun folgenden zweiten Teils des vorliegenden Kapitels.

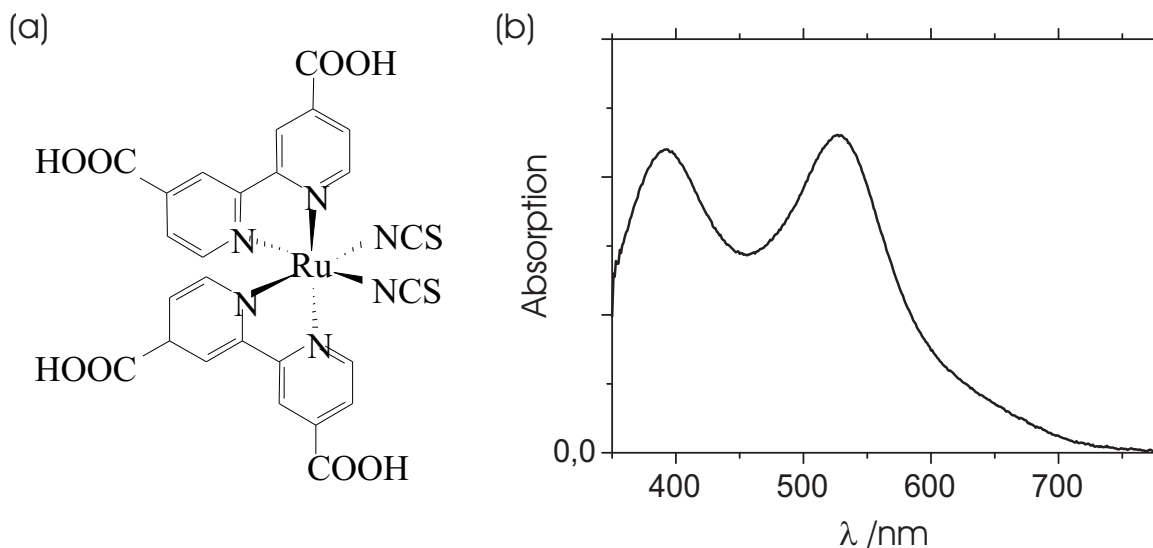


Abbildung 4.13: (a) Strukturformel von cis-di(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxyl)Ruthenium(II) (N3), (b) Absorptionsspektrum, gemessen auf einer 8 μm -starker TiO_2 -Schicht. Der Farbstoff zeigt beide Absorptionsmaxima auch in Lösung.

4.3 Lokale lichtinduzierte Ströme

4.3.1 Experimentelles

Präparation

Alle folgenden Experimente werden auf 100 nm starken TiO_2 -Schichten auf FTO durchgeführt, die entsprechend den Angaben in Absatz 4.2.1 präpariert werden. Nach der Charakterisierung im Profilometer und der Berücksichtigung der im Folgenden im STM beobachteten Rauigkeit ist von einer Schwankung der lokalen Schichtdicke in der Größenordnung von 20% auszugehen. FTO ist ein in Solarzellen üblicherweise verwendetes Substrat [8, 79]. Den tunnelsepektroskopischen Ergebnissen zufolge erleichtert die Wahl der vergleichsweise kleinen Schichtdicke des TiO_2 die Abbildung der Proben im STM. Als Absorptionsfarbstoff dient der als N3 bezeichnete Ruthenium-Komplex, cis-di(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxyl)Ruthenium(II), s. die Strukturformel in Abb. 4.13(a) und das Absorptionsspektrum in (b). Dieser Farbstoff hat sich (neben einigen verwandten Ruthenium- oder Osmium-Komplexen) in Solarzellen durchgesetzt [8, 52, 79]. Die Farbstoffbeschichtung geschieht durch 12 h Immersion in eine ethanolische 0,3 mM-Lösung (getrocknet im Stickstoff-Strom). In einigen dahingehend gekennzeichneten Experimenten wird eine 0,006 mM-Lösung verwendet. Die im Folgenden eingesetzte Laserwellenlänge von 532 nm stimmt mit einem der Absorptionsmaxima des Farbstoffs gut überein.

Messaufbau

Um lichtinduzierte Ströme auch dann messen zu können, wenn sie deutlich geringer sind als der Gesamt-Tunnelstrom, wird die Beleuchtung frequenzmoduliert und die Stromkomponente per Lock-in-Technik gemessen. Der Aufbau gleicht somit der in Abb. 3.2 auf S. 28 skizzierten Lock

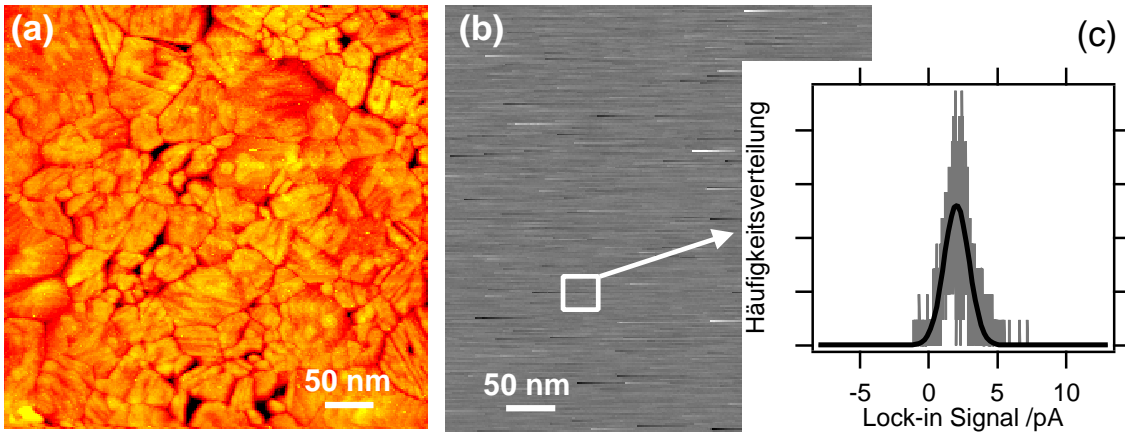


Abbildung 4.14: Simulationen eines lichtinduzierten Stroms: (a) Topographie (mit einem SH-(CH₂)₆-NH₂-SAM bedecktes Gold), (b) Bild des „lichtinduzierten“ Stroms, (c) Histogramm der weiß markierten 32 × 32 Pixel in (b).

in-Detektion in der Tunnelspektroskopie. Für Licht-Modulationsfrequenzen im kHz-Bereich kann hinter dem Abgriff des Lock-in-Verstärkers im zweiten Vorverstärker ein Tiefpassfilter von 0,5 oder 1,5 kHz gesetzt werden, um das Eingangssignal des STM-Regelkreis von dem lichtinduzierten Signal zu befreien. Am Ausgang des Lock-in-Verstärkers stehen die beiden Phasenkomponenten X (phasensynchron mit der Modulation) und Y (90° phasenverschoben) sowie die phasengemittelte Amplitude zur Verfügung, die im Folgenden zum Bildaufbau simultan zur STM-Topographie bzw. als Eingangsgrößen für bias- oder abstandsabhängige Spektroskopieexperimente genutzt werden.

Das Anregungslicht ($\lambda = 532 \text{ nm}$) wird mit einem Akusto-optischen Modulator amplitudenmoduliert und in eine Faser gekoppelt, wie in Absatz 2.4.3 beschrieben. Das Ende der Faser wird mithilfe der xyz-Verschiebeeinheit des Mikroskopobjektivs (vgl. die Skizze in Abb. 2.2 auf S. 11) auf der Probenrückseite über der Spitze positioniert. Für die Justage wird die Intensität abgeschwächt und dann per Auge die Streuung der Spitze beobachtet. Da die Spitze metallisch ist, lässt sich hier sehr deutlich ein Maximum finden. In einigen Ausnahmen wurde ein mechanischer Chopper (230A, Fa. HMS) zur Lichtmodulation verwendet, dies ist dann jeweils gesondert gekennzeichnet.

Simulationsexperiment

Ziel dieses Absatzes ist es, eine Größenordnung für den minimalen lichtinduzierten Strom anzugeben, der mit den hier beschriebenen Mitteln und in Abhängigkeit der Wahl der Messparameter nachgewiesen werden kann. Für das Simulationsexperiment wird die STM-Spitze (Pt/Ir) auf einer willkürlichen Probe (mit einem SH-(CH₂)₆-NH₂-SAM bedecktes Gold, vgl. Kap. 8) in Tunnelkontakt gebracht. Dann wird mittels eines Funktionsgenerators und eines hochohmigen Widerstands (38 bzw. 3,3 kHz, $V_{\text{Spitze-Spitze}} \approx 20 \text{ mV}$ über einen $10 \text{ G}\Omega$ Widerstand) ein kleiner „lichtinduzierter“ Strom zusätzlich zum Tunnelstrom in den STM-Vorverstärker eingespeist. Diesen detektiert dann ein Lock-in-Verstärker wie oben beschrieben. Analog zum realen

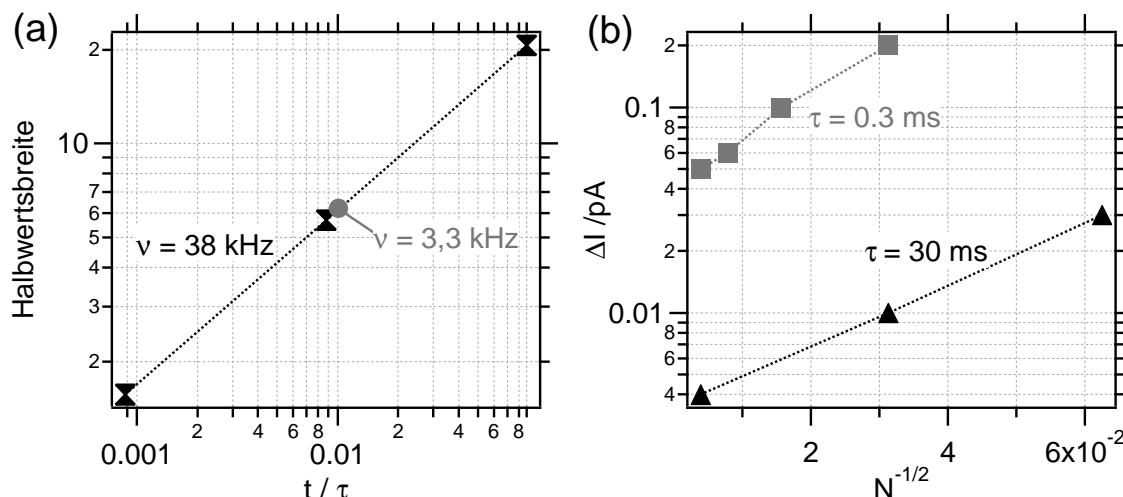


Abbildung 4.15: (a) (einseitige) Halbwertsbreite des gemessenen Signals als Funktion von t/τ (vgl. Text) in doppeltlogarithmischer Auftragung; (b) Genauigkeit der Schwerpunktsbestimmung in Abhängigkeit der Zahl zugrundeliegender Messpixel N bei 38 kHz Signalfrequenz.

Experiment wird sowohl die STM-Topographie als auch das Lock-in-Signal (die zum Funktionsgenerator phasensynchrone Komponente) zum Aufbau je eines Bildes genutzt. Abb. 4.14 zeigt das Ergebnis: in (a) die Topographie der gewählten Probe, in (b) ein kontrastloses Bild für den „lichtinduzierten“ Strom, da der Funktionsgenerator ein konstantes Signal simuliert. Im Experiment ist der Photostrom auf einem lateral begrenzten Ausschnitt dieses Bildes (z. B. auf einem TiO_2 -Partikel) zu bestimmen. Dies simuliert der quadratisch markierte Ausschnitt, innerhalb dem ein Histogramm über die Stromwerte in allen Pixeln des Ausschnitt erstellt und in (c) dargestellt wird. Ohne Einspeisung des simulierten Stroms geht das Signal bei gleichbleibender Halbwertsbreite auf Null.

Die Frage ist nun, mit welcher Genauigkeit der Mittelwert auf einem Ausschnitt gegebener Größe ermittelt werden kann. Maßgebend für die Halbwertsbreite des Histogramms ist das Verhältnis von der Periodendauer des Signals t und der Integrationszeit des Lock-in-Verstärkers τ . Proportional zu t/τ nimmt die Zahl der Schwingungsperioden ab, die der Lock-in-Verstärker innerhalb seiner Integrationszeit zur Signaltrennung zur Verfügung hat, entsprechend steigt die Breite des Histogramms. Die Histogramme werden mit einer Gaußverteilung gefittet und die Halbwertsbreiten doppeltlogarithmisch in Abb. 4.15(a) aufgetragen. Aus der Steigung errechnet sich ein Exponent von $(t/\tau)^{1,2}$. In die Genauigkeit der Schwerpunktsbestimmung der Gaußglocke fließt neben der Halbwertsbreite aber auch die Zahl der zugrunde gelegten Punkte ein. In Abb. 4.15(b) ist das einseitige 95%ige Konfidenz-Intervall der Schwerpunktsbestimmung der Gaußglocke für zwei verschiedene Integrationszeiten aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang der logarithmischen Auftragung mit $1/\sqrt{N}$, wenn N die Zahl der berücksichtigten Punkte ist. Der zeitliche Abstand zwischen der Aufnahme von zwei Messpunkten ist 2,3 ms. Aus den Daten ergibt sich eine empirische Abschätzung für die Genauigkeit der Messung des „lichtinduzierten“ Stroms von

$$\Delta I \sim \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1,2} \cdot \exp\left(\frac{c}{\sqrt{N}}\right) \quad (4.1)$$

wobei c Werte zwischen 34 (30 ms) und 50 (0,3 ms) annimmt. Die Abhängigkeit von t/τ ist leicht überproportional, d. h. der Lock in ist für kleine Frequenzen etwas schlechter gegenüber der Erwartung eines Fehlers proportional zum Verhältnis aus Periodendauer und Integrationszeit. Eine mögliche Erklärung ist, dass kleine Frequenzen näher am unteren Ende der durch einen Hochpassfilter bei 1 kHz begrenzten Bandbreite des Lock in liegen. Die Abhängigkeit von der Pixelzahl N entspricht nicht dem Fehler der rechnerischen Schwerpunktermittlung aus einer Gaußglocke proportional zu $1/\sqrt{N}$. Dies zeigt, dass es sich bei den Pixeln nicht um unabhängige Messungen eines gaußverteilten Wertes handelt, sondern um die Bestimmungen einer Meßgröße, die weiteren Einflüssen (z. B. dem Rauschspektrum der Tunnelbarriere, zeitlicher Schwankung) ausgesetzt ist.

Zusammenfassend sind Genauigkeiten ≤ 10 fA realistisch, erreicht z. B. bei Mittelung über 32×32 Pixel und einer Integrationszeit von 30 ms bei einer Modulationsfrequenz von 38 kHz, die Rohdaten für dieses Beispiel zeigt Abb. 4.14(c). Falls aus physikalischen Gründen langsamere Frequenzen verwendet werden, muss für die gleiche Genauigkeit die Integrationszeit des Lock in entsprechend (4.1) verlängert werden. In den folgenden Experimenten sind Integrationszeiten in der Größenordnung von 10 ms gewählt, da das Signal deutlich stärker ist und diese Genauigkeit nicht benötigt wird. Längere Integrationszeiten und größere Punktmengen zur Mittelung werden bei den Messungen des langreichweitigen Signals verwendet, bei der die Geschwindigkeit der Messung unerheblich ist.

4.3.2 Abstandsabhängigkeit

Abb. 4.16(a) zeigt zunächst ein elementares Experiment, welches die Existenz eines messbaren lichtinduzierten Stroms demonstriert. Hierzu wird die STM-Spitze in Tunnelkontakt mit der mit Farbstoff beladenen TiO_2 -Schicht gebracht. Bei einer Modulationsfrequenz von 3 kHz wird die zur Lichtanregung phasensynchrone Komponente des Tunnelstroms gemessen. Dieser wird in einem Tunnelspektroskopie-Experiment bei eingeschaltetem STM-Regelkreis für einen Biasbereich von -0,6 bis +0,9 V gemessen. Das Umgebungsmedium ist Luft, die Lichtintensität ist in der Größenordnung von 100 W/cm^2 , kann jedoch unmittelbar am Ort der Tunnelspitze nicht gemessen werden. Im Vergleich zur Referenzmessung ohne Beleuchtung zeigt sich ein lichtinduzierter Strom von 1 pA, der sich auf diesem Biasbereich (insbesondere in Abhängigkeit des Vorzeichens) nicht ändert.⁵ Dasselbe Experiment wird mit einer Probe ohne Farbstoff durchgeführt (gestrichelte Spektren), dort zeigt sich kein Unterschied zwischen den Messungen mit und ohne Beleuchtung. Der lichtinduzierte Strom muss demnach vom Farbstoff verursacht werden. Es handelt sich zudem überwiegend nicht um eine thermische Modulation des Tunnelabstands, da das Vorzeichen des Stroms sich nicht mit dem Biasvorzeichen ändert.⁶

Im nächsten Schritt wird die Abstandsabhängigkeit des lichtinduzierten Stroms untersucht. Dazu wird die Tunnelspitze mit dem Piezo aus dem Tunnelkontakt gezogen und als Funktion

⁵In diesem Beispiel. In später vorgestellten Experimenten werden biasabhängige Änderungen gemessen. Hier ist im Sinne einer einfachen Darstellung ein biasunabhängiges Beispiel gewählt, welches das herauszustellende Merkmal zeigt: Der lichtinduzierte Strom wechselt nicht das Vorzeichen mit der Biaspolarität.

⁶Eine Abstandsmodulation moduliert die Stärke aber nicht die Richtung des Stroms, d. h. der Strom müsste für gegensätzliche Biaspolarität in entgegengesetzte Richtung fließen.

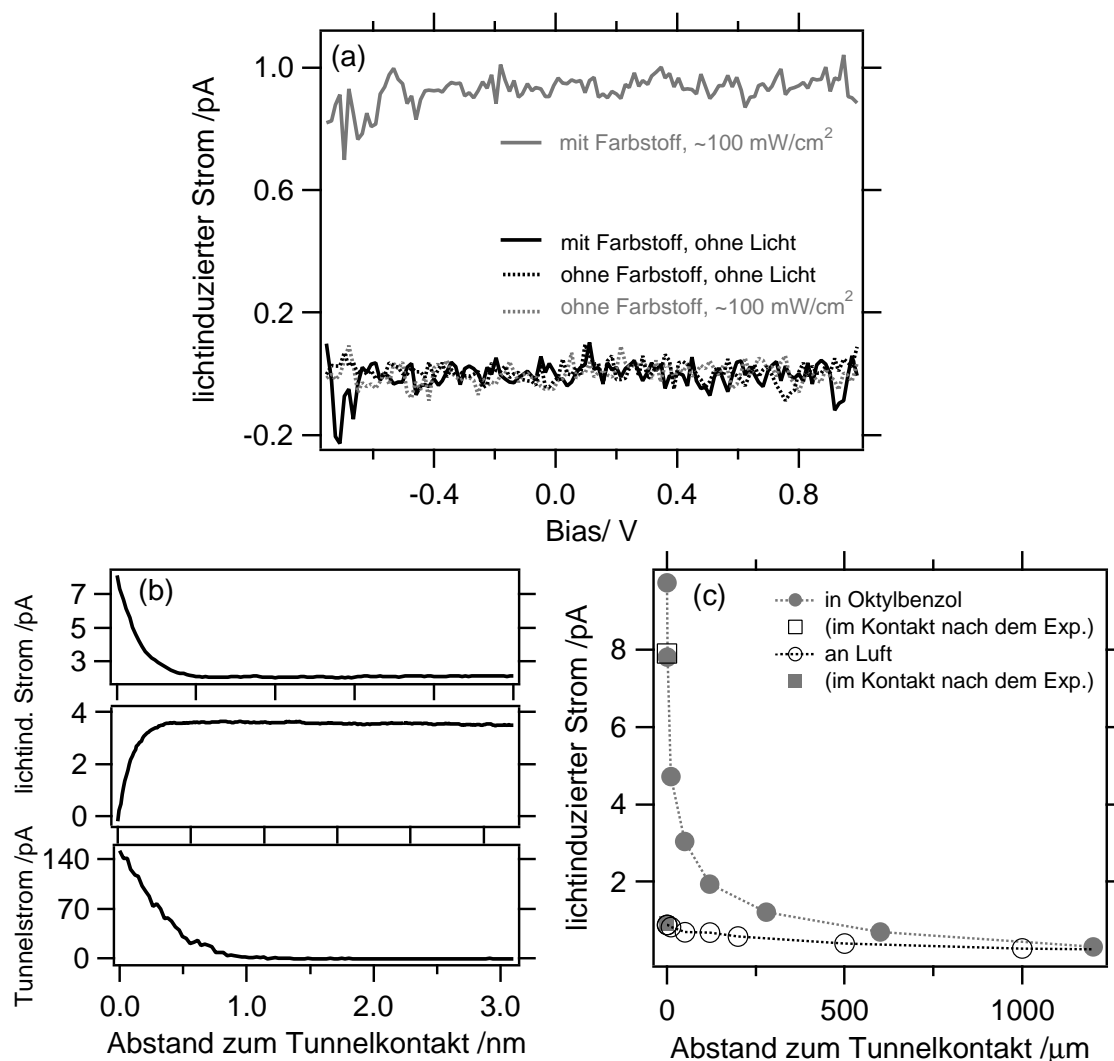


Abbildung 4.16: Lichtinduzierter Strom (phasensynchron zur Lichtanregung) auf 100 nm TiO_2 mit Farbstoff beladen, Modulationsfrequenz 3 kHz (mech. Chopper), Bias 1,2 V; (a) im Vergleich zu einer Probe ohne Farbstoff (gemessen gegen Luft); (b) Abstandsabhängigkeit auf einer nm-Skala an zwei unterschiedlichen Probenstellen, unten: Tunnelstrom; (c) Abstandsabhängigkeit auf einer μm -Skala.

des Abstands zum Tunnelkontakt die Intensität des lichtinduzierten Stroms (wie oben) gemessen. Das Ergebnis zeigt Abb. 4.16(b) für zwei verschiedene Probenstellen im Vergleich mit dem im unteren Teil des Diagramms gezeigten Tunnelstroms: Ein Teil der Intensität fällt auf einer ähnlichen Distanz ab wie der Tunnelstrom. Dieser Teil ist offenbar großen Intensitätsschwankungen unterworfen, die hier gemessene zur Lichtmodulation phasensynchrone Komponente wechselt zwischen den beiden gezeigten Beispielen sogar das Vorzeichen. Der zweite Teil des Signals ist für Abstände im Nanometerbereich konstant. Eine weitere langreichweitige Abstandsabhängigkeit wird gemessen, wenn die Tunnelspitze mit dem Schrittmotor zurückgezogen wird und zwischenzeitlich die in Abb. 4.16(c) gezeigten Punkte gemessen werden. Das Signal fällt dann komplett auf einer Länge von $\sim 100 \mu\text{m}^{-1}$ ab. Diese Messung wird an Luft und in Oktylbenzol durchgeführt, wobei in Oktylbenzol deutlich größere Ströme gemessen werden. Da es sich hierbei nicht mehr um einen Tunnelbeitrag handeln kann, ist die Erklärung

über eine kapazitiv in die Spitze gekoppelte Oberflächenladung des farbstoffbeladenen TiO_2 naheliegend. Eine Erklärung für das höhere Signal kann eine gegenüber Luft erhöhte Dielektrizitätskonstante des Oktylbenzols liefern.

Zusammenfassend lässt sich das lichtinduzierte Signal in zwei Komponenten aufteilen: ein langreichweitiges lichtinduziertes Signal (nachfolgend LLS abgekürzt), das erst bei Abständen von 1-100 μm abfällt, und ein kurzreichweitiger lichtinduzierter Strom (nachfolgend KLS), der auf einer für Tunnelabstände charakteristischen Länge verschwindet und offensichtlich starken Schwankungen von Probenstelle zu Probenstelle unterworfen ist. In den beiden folgenden Abschnitten werden diese Komponenten getrennt untersucht.

4.3.3 Analyse der langreichweitigen Komponente

Die langreichweitige Komponente (LLS) zeigt keine Biasabhängigkeit. Daher wird ihr Verhalten als Funktion der Modulationsfrequenz der Beleuchtung bei einem beliebig gewählten Bias (-1,2 V) präsentiert. Zur Messung des LLS wird der lichtinduzierte Strom in einem abstandsabhängigen Tunnelspektroskopie-Experiment gemessen, während die Spitze mit dem Piezo zurückgezogen wird. Aus den beiden Phasenkomponenten wird dann die Amplitude (s. Abb. 4.17(a)) und die Phase (s. Abb. 4.17(b)) berechnet. Die Phase ϕ_{LLS} bezieht sich hierbei folgendermaßen auf die Phase der Lichtanregung P_{ex}

$$P_{ex} = P_{0,ex} \cdot \sin(\omega t) \quad \rightarrow \quad \text{LLS} = \text{LLS}_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_{\text{LLS}}) \quad (4.2)$$

Ein positives LLS entspricht einem Elektronenfluss von der Spitze in Richtung der Probe. Die Phase der Lichtanregung wird bei den Messungen in Abb. 4.17(a),(b) zuvor mit einer ausreichend schnellen Photodiode (BPW34B, Fa. Infineon) gemessen. Für die Messungen aus Abb. 4.17(c) und (e) geschieht das nachträglich gemäß der Phasen-Kalibration des von dem AOM amplitudenmodulierten Lichts aus Abb. 4.17(d).⁷ Außerdem werden Amplitude und Phase auf das frequenzabhängige Ansprechen des STM-Vorverstärkers korrigiert. Die grau eingezeichnete Kalibrationskurve wurde mittels kubischer Spline-Interpolation aus den Messpunkten gewonnen.

Die Auftragungen gegen den Abstand zum Tunnelkontakt zeigen einen langsamen Abfall der Amplitude (Abb. 4.17(a)) und eine abstandsunabhängige Phase (Abb. 4.17(b)). Bei kleinen Abständen deutet sich noch der Einfluss der kurzreichweitigen Komponente als Schwankung der Spektren an. Die Amplitude wird unter Vernachlässigung der ersten drei Punkte mit einem exponentiellen Fit angepasst, um so den Wert im Tunnelkontakt zu extrapolieren, der im folgenden Abschnitt zur Subtraktion des LLS benötigt wird. Das LLS zeigt im Bereich der drei gewählten Modulationsfrequenzen ein Resonanzverhalten: bei 600 Hz ist die Amplitude des Signal vergleichsweise klein und die Phase positiv (d. h. das Signal eilt der Lichtmodulation voraus); bei der mittleren Frequenz 2 kHz ist die Amplitude erhöht in Übereinstimmung mit einer Phasenlage näher bei Null und bei 10 kHz schließlich wird die Phase negativ (d. h. das

⁷Experimentell hat sich gezeigt, dass der AOM die Phase des Steuerungssignals aus dem Funktionsgenerator nicht erhält, sondern eine Phasenverschiebung zwischen dem Eingangssignal und der Lichtmodulation erzeugt, die allerdings eine reproduzierbare Funktion der Modulationsfrequenz ist.

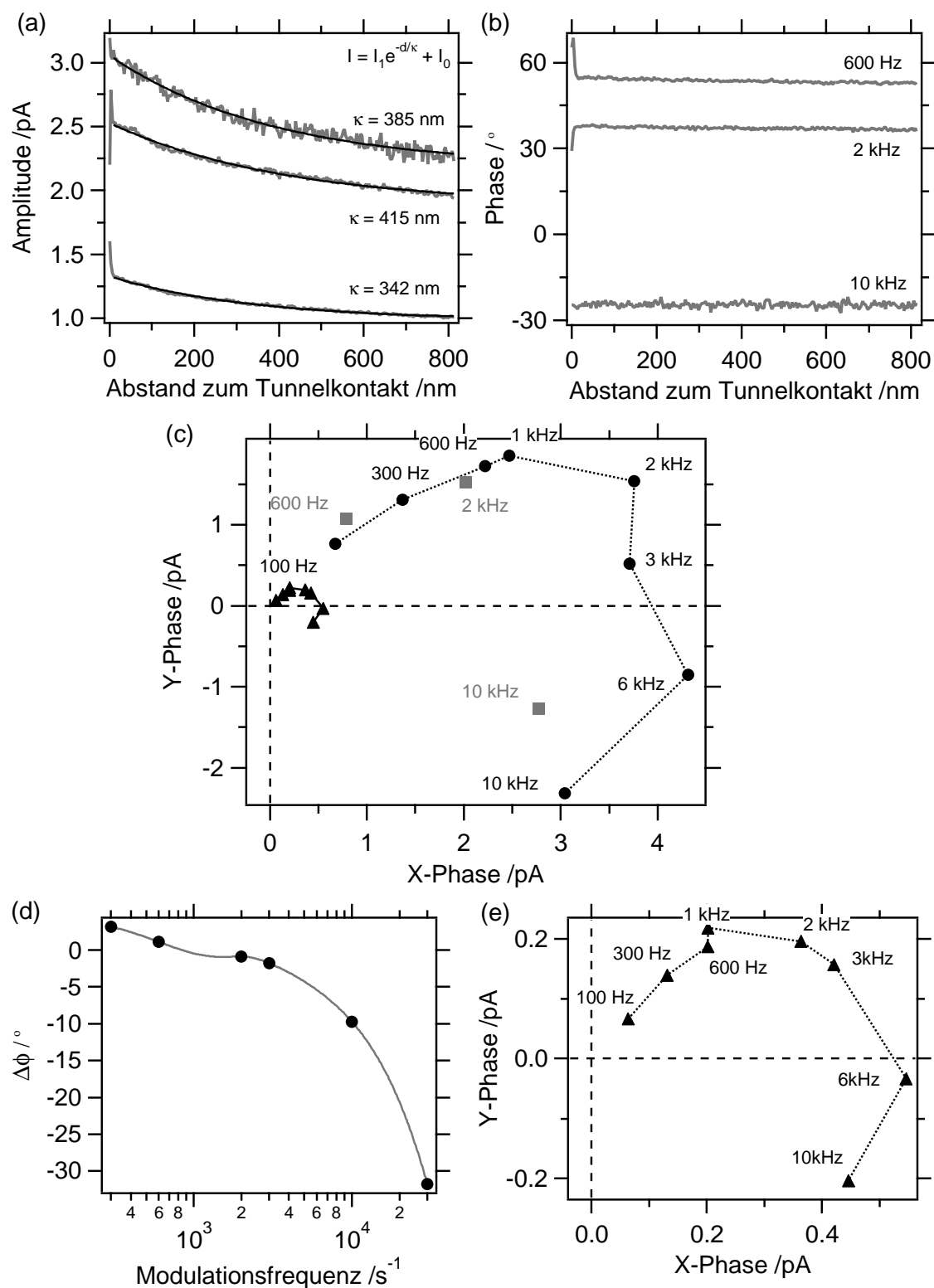


Abbildung 4.17: Die langreichweitige Komponente des lichtinduzierten Stroms: (a) Amplitude und (b) Phase in abstandsabhängiger Messung; (c) Ortskurven für komplett modulierte Intensität (●), 20% Modulation bei 80% konstanter Beleuchtung (▲) und die Messungen (■) aus (a),(b); (d) Kalibrationskurve der Phasenlage des Lichts hinter dem AOM; (e) vergrößerte Darstellung der 20% Modulations-Messungen aus (c).

Signal hinkt der Lichtmodulation hinterher). Das System weist somit eine charakteristische Zeitkonstante im sub-ms-Bereich auf. Hierbei handelt es sich nicht um eine Resonanz der kapazitiven Kopplung zwischen Spitze und Probe, da sich sonst die Phase in Abhängigkeit des Abstands (sprich: der Kapazität und damit der Resonanzfrequenz) ändern müsste, was in Abb. 4.17(b) nicht der Fall ist. Folglich ist die Zeitkonstante ein Charakteristikum des Ladungstransports in der Probe.

Abb. 4.17(c) präsentiert die Daten in der Phasenebene, d. h. die 90° -phasenverschobene Y-Komponente wird gegen die phasensynchrone X-Komponente aufgetragen. Neben der mit ■ aufgetragenen Messungen aus Abb. 4.17(a),(b) ist ein weiteres Experiment (●) mit einer größeren Anzahl gewählter Modulationsfrequenzen dargestellt. In letzterem Experiment ist das LLS anstelle der Extrapolation einer Abstandskurve bei einer festen Distanz von 90 nm zur Probe gemessen worden. Diese Messung wurde auf derselben Probe ohne Veränderung der Justage bei 20% amplitudenmodulierter und 80% konstanter Beleuchtung wiederholt. Das Ergebnis dieses Experiments (▲) ist ebenfalls in (c) sowie in (e) vergrößert dargestellt. Die resultierenden Ortskurven zeigen ein Bandpass-Verhalten⁸ mit einer Resonanzfrequenz bei etwa 5 kHz, dies ändert sich auch nicht im Fall der teilweise modulierten Beleuchtung. Die Resonanzamplitude nimmt bei der Teilmodulation leicht überproportional ab (10% Amplitude bei 20% Modulation). Aufgrund der kurzen Messzeit für die LLS-Messungen im Vergleich zu den nachfolgend beschriebenen Experimenten kann ein Bleicheffekt ausgeschlossen werden. Die Amplitude der grau gezeichneten Messung ist ebenfalls etwas geringer, dies lässt sich mit schwankender Beleuchtungsintensität erklären, da dieser Datensatz im Unterschied zu den beiden schwarz gezeichneten nicht auf derselben Probe aufgenommen wurde. Es fällt zudem auf, dass die Resonanzfrequenz in dem grau gezeichneten Experiment etwas höher ist (die Messpunkte sind zu positiveren Phasen verschoben), was sowohl eine Folge der Intensitätsschwankung (vgl. die Diskussion in Absatz 4.3.8) wie ein Alterungseffekt sein kann: Die Probe war zum Zeitpunkt der Messung nur drei Tage alt, während die Probe der schwarz gezeichneten Messung 3,5 Wochen zuvor präpariert wurde.

4.3.4 Analyse der kurzreichweitigen Komponente

Zur Untersuchung des kurzreichweitigen lichtinduzierten Stroms (KLS) werden STM-Bilder der Oberfläche mit je 256×256 Punkten aufgenommen, die beiden Phasenkomponenten des lichtinduzierten Stroms simultan zu Topographie und Tunnelstrom gemessen und als Bilder dargestellt. Vor der Aufnahme des Bildes wird die langreichweitige Komponente in einer abstandsabhängigen Messung bestimmt, wie im obigen Abschnitt beschrieben. Dann wird diese (für jede Phasenkomponente getrennt) von dem lichtinduzierten (Gesamt-)Strom abgezogen und aus dem verbleibenden KLS Amplitude und Phase berechnet. Da eine Biasabhängigkeit des KLS gemessen wird, geschehen diese Experimente im Multi bias-Modus (vgl. Absatz 3.3.1).

⁸Als Ortskurve wird eine durch eine reelle Größe parametrisierte Kurve in der komplexen Ebene bezeichnet. Hier ist der gemessene Wechselstrom als Funktion der Frequenz in der Phasenebene dargestellt. Für ein Bandpassverhalten wird der Schnitt der ($\Delta\phi = 0$)-Achse bei maximaler Amplitude und asymptotisches Erreichen des Ursprungs sowohl für hohe als auch für niedrige Frequenzen erwartet, vgl. ein beliebiges Lehrbuch der Elektrotechnik.

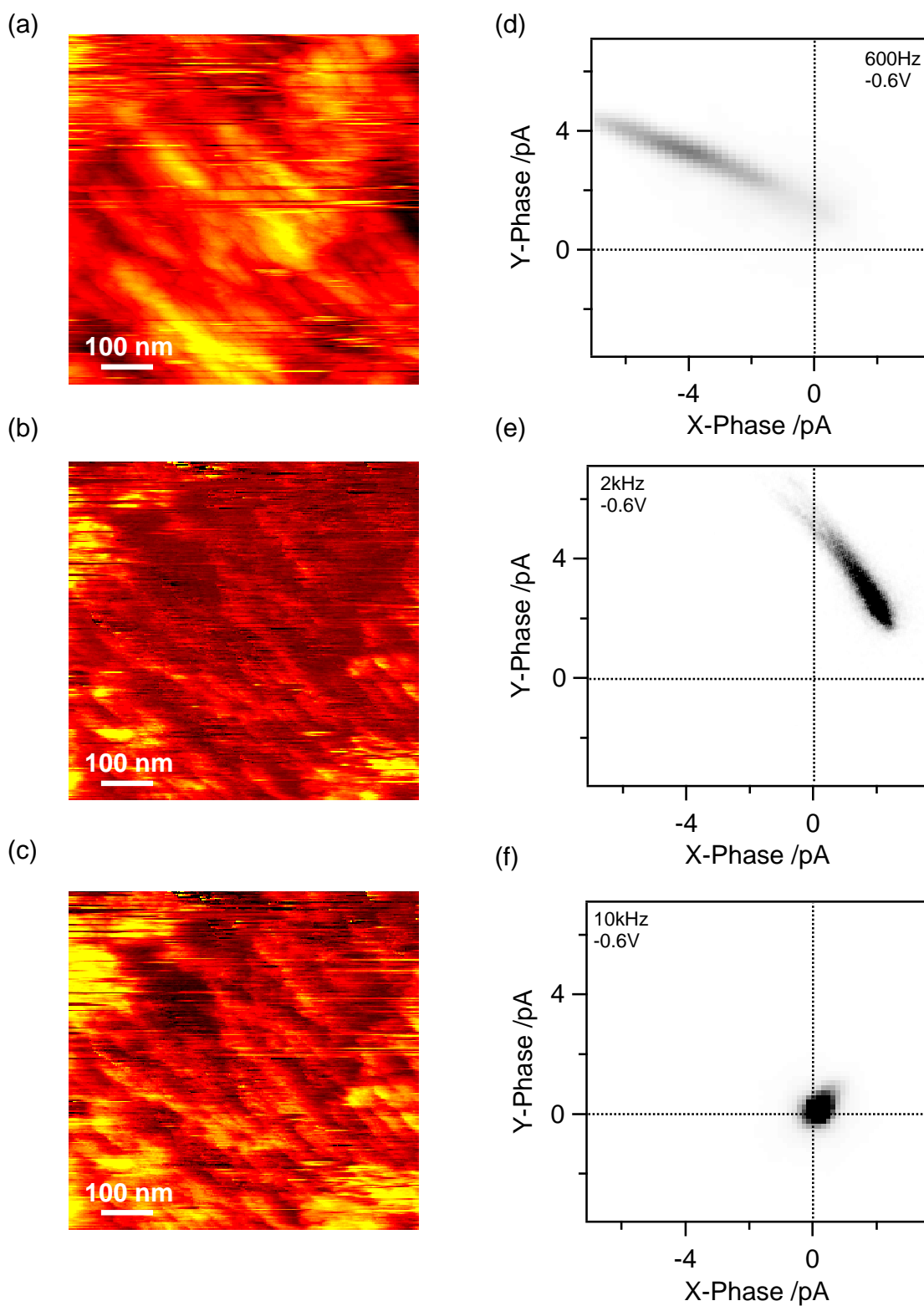


Abbildung 4.18: Die kurzreichweitige Komponente des lichtinduzierten Stroms (KLS): (a) Topographie, $-1,2 \text{ V}$, 67 pA ; (b) Amplitude und (c) Phase des KLS ($f = 2 \text{ kHz}$, $V = -0,6 \text{ V}$); (d)–(f) Punktdichte des KLS in der Phasebene für verschiedene Modulationsfrequenzen bei $V = -0,6 \text{ V}$; Farbskala (weiß... schwarz): $0 \dots 40\% / \text{pA}^2$.

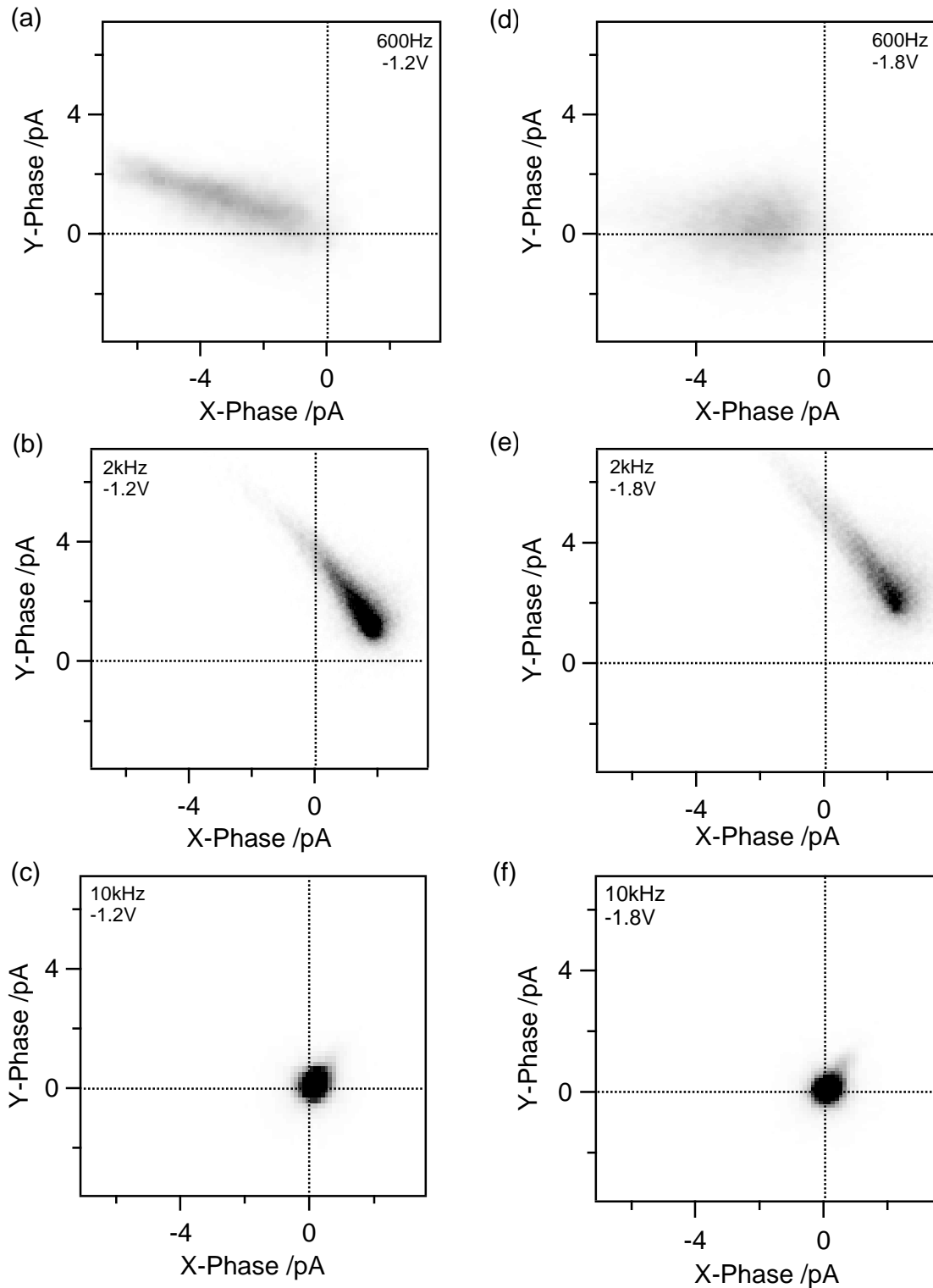


Abbildung 4.19: Punktdichten des KLS in der Phasenebene für unterschiedliche Modulationsfrequenzen, (a)–(c) bei $V = -1,2\text{ V}$, (d)–(f) bei $V = -1,8\text{ V}$, Farbskala: $0 \dots 40\%/pA^2$. (Fortsetzung der voranstehenden Abb.)

Abb. 4.18(a)–(c) zeigt ein Beispiel für ein so aufgenommenes Bild. Es ist ein lateraler Kontrast des lichtinduzierten Stroms auf einer nm-Skala in Amplitude (b) und Phase (c) erkennbar, der in teilweiser Korrelation zur Topographie (a) steht. Zwischen Amplitude und Phase besteht ebenfalls eine gewisse Korrelation.

Zum Verständnis des Resonanzverhaltens des KLS wird jedoch nicht primär die lateral aufgelöste Information, sondern eine Antwort auf die Frage benötigt: In welchem frequenz- und biasabhängigen Zusammenhang stehen Amplitude und Phase zueinander? Dazu wird jeder Messpunkt eines KLS-Bildes in die Phasenebene eingetragen, die Dichte der Punkte berechnet und in einer Grauskala kodiert. Es ergeben sich die in Abb. 4.18(d)–(f) und Abb. 4.19 dargestellten Auftragungen für je ein Multi bias-Experiment ($V = -0,6\text{ V}$; $-1,2\text{ V}$; $-1,8\text{ V}$) bei den Modulationsfrequenzen 600 Hz, 2 kHz und 10 kHz. Abb. 4.18(e) entspricht dabei dem in (b) und (c) als Bild dargestellten Signal. Die Vorzeichen sind so gewählt, dass die positive X-Phasenachse einem Elektronenfluss von der Spitze in die Probe und die negative X-Phasenachse entsprechend einem Elektronenfluss von der Probe in die Spitze, jeweils phasensynchron zur Lichtmodulation entspricht.⁹ Die Messung ist zur erneuten Referenz mit einem identischen Experiment auf einer Probe ohne Farbstoff verglichen worden. Ohne Farbstoff lässt sich auch hier kein lichtinduziertes Signal nachweisen.

Diese Darstellungen können nun mit der Ortskurve des LLS in Abb. 4.17(c) verglichen werden. Dabei fallen zunächst einige grundlegenden Eigenschaften auf. Im Vergleich der Auftragungen zu unterschiedlichem Bias bei fester Modulationsfrequenz lässt sich für die beiden höheren Frequenzen (2 und 10 kHz) ein überwiegend biasunabhängiges Signal beobachten, welches sich bei 2 kHz im 1. Quadranten befindet und bei 10 kHz (mit einer leichten Tendenz in den 1. Quadranten) fast verschwindet. Bei 600 Hz (einer Frequenz unterhalb der Resonanzfrequenz des LLS) wird die Verteilung stark biasabhängig und die phasensynchrone Komponente ist jetzt negativ. Das Signal verschiebt sich mit wachsendem Biasbetrag zu größeren Phasenwinkeln bei gleichzeitiger Abschwächung der Phasenbeziehung (breitere Verteilung der Punkte) und leichtem Rückgang der Amplitude. Die Darstellung der experimentellen Daten geschieht in diesem Abschnitt wie zuvor für das LLS rein deskriptiv. Für eine physikalische Deutung sei auf die Diskussion in 4.3.8 hingewiesen.

Abb. 4.20(a) untersucht die Korrelation der (simultan gemessenen) Bilder bei 2 kHz und unterschiedlichem Bias. Dazu werden die Messpunkte nach ihrer KLS-Amplitude bei $-0,6\text{ V}$ sortiert und in vier gleichmächtige Teilmengen unterteilt. Über diese Viertel wird (für alle drei Spannungen) die gemittelte Position in der Phasenebene bestimmt. Die Positionen bei $-1,2\text{ V}$ (○) zeigen eine deutliche, diejenigen bei $-1,8\text{ V}$ (●) eine schwächere Korrelation mit der Verteilung bei $-0,6\text{ V}$ (▲) (die Positionen der Punktviertel rücken bei höherem Bias näher zusammen). Außerdem zeigt sich eine leichte Biasabhängigkeit auch bei 2 kHz: Das KLS bei $-1,2\text{ V}$ ist durchweg zu kleineren X-Phasen verschoben. Dies steht in Übereinstimmung zu dem stark negativen Signal bei $-1,2\text{ V}$ und 600 Hz Modulationsfrequenz. Abb. 4.20(b) untersucht die Charakteristika an einzelnen Probenstellen und stellt hierzu die Position des KLS dar, welches an den drei in (c) und Abb. 4.18(a)–(c) markierten Stellen über je 100 Messpunkte gemittelt wurde. Dies geschieht als biasabhängige Ortskurve, das Signal bei $-0,6\text{ V}$ ist jeweils mit einem

⁹Diese Konvention entspricht der Darstellung des LLS im voranstehenden Absatz.

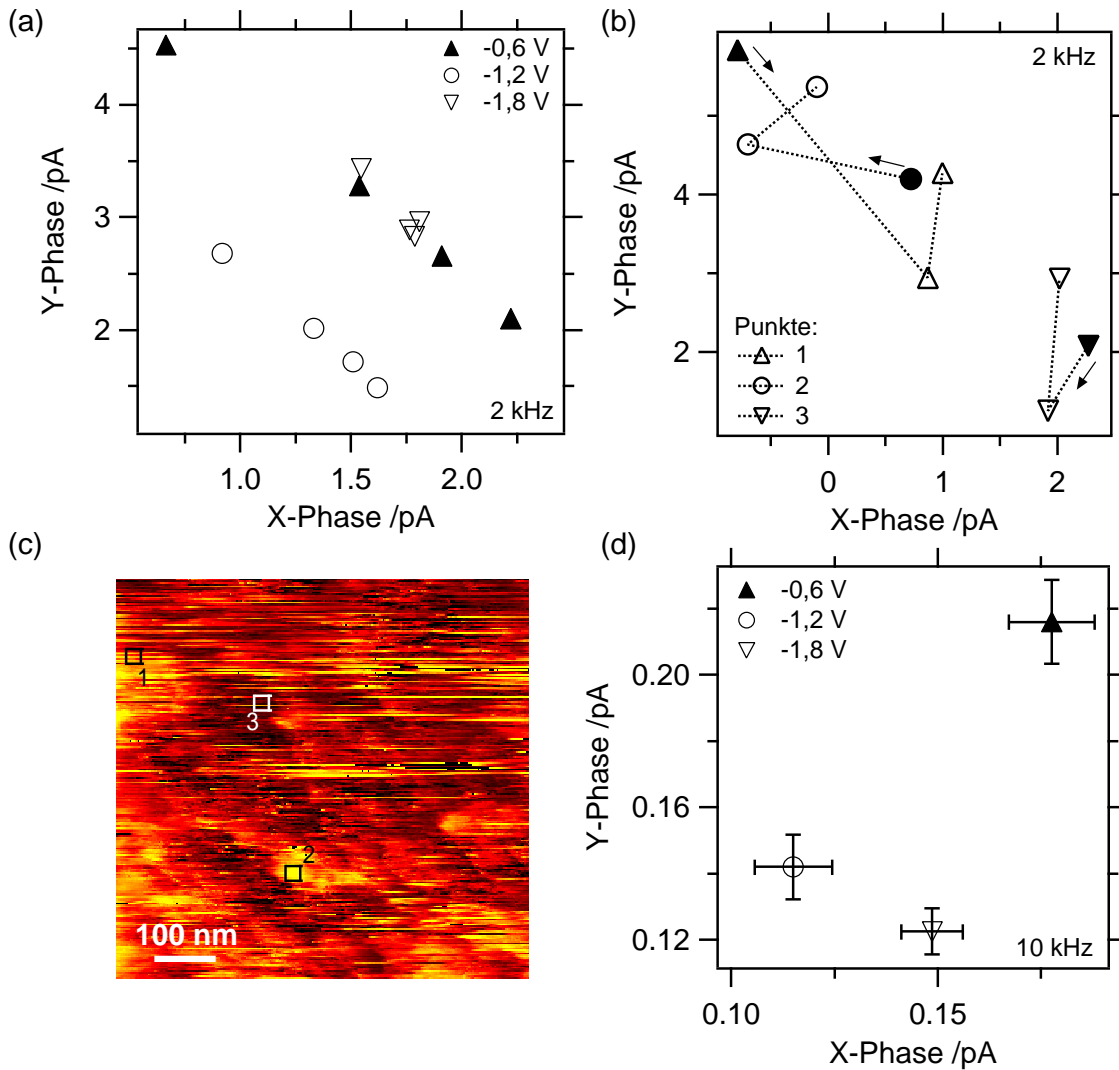


Abbildung 4.20: Weitere Daten zum Experiment der voranstehenden Abbildungen: (a) Position der in Viertel unterteilten Punktteilmengen in der Phaseebene für 2 kHz, sortiert nach der Amplitude bei -0,6 V. ; (b) biasabhängige Ortskurven gemittelt über je 100 Punkte an den in (c) und Abb. 4.18(a)–(c) markierten Stellen, mit gefüllten Symbolen sind die Positionen bei -0,6 V dargestellt; (c) Amplitude des KLS bei -1,2 V und 2 kHz; (d) gemittelte Position der Verteilungen bei 10 kHz, als Fehlerbalken ist die mittlere quadratische Abweichung des Mittelwerts dargestellt.

gefüllten Symbol dargestellt. Stelle 3 ist ein Beispiel für die Mehrheit der Punkte, die sich im unteren Teil der Verteilung (vgl. Abb. 4.18(e) sowie 4.19(b) und (e)) befinden und durchweg eine geringe Phase aufweisen, so dass die Ortskurve im Wesentlichen die bereits beobachtete Verschiebung zu geringerer X-Phase bei -1,2 V widerspiegelt. Die Stellen 1 und 2 befinden sich im oberen Teil der Punkteverteilung 4.18(e), 4.19(b) und (e) und tauschen biasabhängig ihre Position: Während bei -0,6 V Stelle 1 die höhere KLS-Phase und Amplitude aufweist, gilt dies bei den höheren Spannungen für Stelle 2. Dies ist auch im Vergleich der lateralen Amplituden-Bilder in Abb. 4.18(b) und 4.20(c) ersichtlich. Bei 10 kHz ist der KLS zu schwach, um Punktkorrelationen zu untersuchen. Abb. 4.20(d) zeigt daher die gemittelte Positionen über die gesamte Punktverteilungen aus Abb. 4.18(f) und 4.19(c),(f). Die Fehlerbalken zeigen

den Standardfehler des Mittelwertes.¹⁰ Die Phasenlagen liegen signifikant im 1. Quadranten und zeigen ebenfalls eine Verschiebung zu kleinerer X-Phase bei -1,2 V.

Eine detailliertere Analyse des Verhaltens bei 600 Hz wird nicht anhand der oben diskutierten Messung, sondern dem nachfolgend präsentierten Experiment durchgeführt. Hierin wird bei vier verschiedenen Spannungen im negativen Biasbereich und 600 Hz Modulationsfrequenz gemessen, s. die Punkteverteilungen in Abb. 4.21. Die Probe für dieses Experiment wurde in einer geringer konzentrierten Farbstofflösung (0,006 mM anstatt 0,3 mM, vgl. Absatz 4.3.1) beschichtet. Abb. 4.21(e) zeigt die Ortskurve des LLS zur Demonstration, dass die Resonanzfrequenz dadurch nicht wesentlich beeinflusst wird.¹¹ Die Punkteschar in Abb. 4.21(a) (-0,5 V Bias) entspricht der Verteilung in Abb. 4.18(d) bei -0,6 V im oben diskutierten Experiment. Die Auftragungen in Abb. 4.21(b) bis (d) zeigen eine Verschiebung der Punkteschar zu größeren Winkeln, die mindestens 90° beträgt. Abb. 4.21(f) demonstriert eine Korrelation der Punkteverteilungen bei unterschiedlichem Bias. Analog zu dem Vorgehen in Abb. 4.20(a) werden Ortskurven für Punktteilmengen von jeweils einem Viertel der Messpunkte, sortiert nach der Amplitude bei -0,5 V bestimmt. Die Amplitude korreliert: die „starken“ Punkte bei -0,5 V zeigen auch die größere Amplitude bei den anderen Spannungen.

Es gibt verschiedene Wege, auf denen eine Beeinflussung des KLS durch den Bias denkbar ist.¹² Erstens werden biasabhängig unterschiedliche elektronische Zustände (mit unterschiedlicher Zustandsdichte) adressiert, zweitens ändert sich auch für gegebene Zustände die Tunnelwahrscheinlichkeit sowie die Besetzung mit dem Bias. Die Zustandsdichte wächst für das halbleitende TiO₂ in dem untersuchten Biasbereich stark an, da dort die Valenzbandkante erwartet wird (vgl. Absatz 4.2.2). Als Maß für die Zustandsdichte (vgl. Abschnitt 3.1) wird die differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}$ (mittels einer Biasmodulation bei einer zweiten Frequenz, vgl. Absatz 3.3.1) simultan zur eben beschriebenen Messung aufgezeichnet. Das Ergebnis ist in Abb. 4.22 zusammengefasst: (a) zeigt die Topographie, (b) die Phase und (c) die Amplitude des KLS. In (d) ist die differentielle Leitfähigkeit abgebildet. Diese zeigt ebenfalls einen lateralen Kontrast, der partiell mit dem Kontrast in den KLS-Bildern korreliert.

Diese Korrelation wird wiederum in Punktdichte-Auftragungen untersucht, die aus den lateral aufgelösten Bildern erstellt werden wie oben beschrieben. Abb. 4.22(e) zeigt die Punktdichte in der Ebene, die aus der differentiellen Leitfähigkeit und der Phase (links) bzw. Amplitude (rechts) des KLS aufgespannt werden. In beiden Diagrammen lässt sich keine endliche Steigung ablesen, d. h. die Phase oder Amplitude des KLS ist für hohes $\frac{dI}{dV}$ weder signifikant geringer noch größer als für geringes $\frac{dI}{dV}$. Amplitude und Phase des KLS zeigen also keine Korrelation zu

¹⁰Gemeint ist die Standardabweichung der Verteilung geteilt durch die Wurzel aus der Zahl der Messpunkte. Vom strengen mathematischen Standpunkt her ist das nicht korrekt, weil es sich bei der Verteilung nicht um eine gaußverteilte Messung eines einzigen Wertes handelt, sondern in Analogie zu den Messungen bei kleineren Frequenzen von physikalisch variierender Position in der Phasenebene ausgegangen werden muss. Die Streuung der Punkte bei 10 kHz ist jedoch gering, so dass der angegebene Fehler als qualitatives Maß für die Streuung gelten kann.

¹¹Die Amplitude des LLS ist erwartungsgemäß geringer, das KLS aber mindestens genauso stark wie bei den Schichten aus der konzentrierteren Lösung. Dies ist ein bemerkenswerter Effekt, der aber nicht eingehender untersucht worden ist. Das LLS für die unterschiedlichen Schichten ist im Zuge des Vergleichs mit anderen Farbstoffen in Abb. 4.26(a) auf S. 79 zusammengestellt.

¹²Vgl. auch die Diskussion der Biasabhängigkeit des Tunnelstroms in Abschnitt 3.1

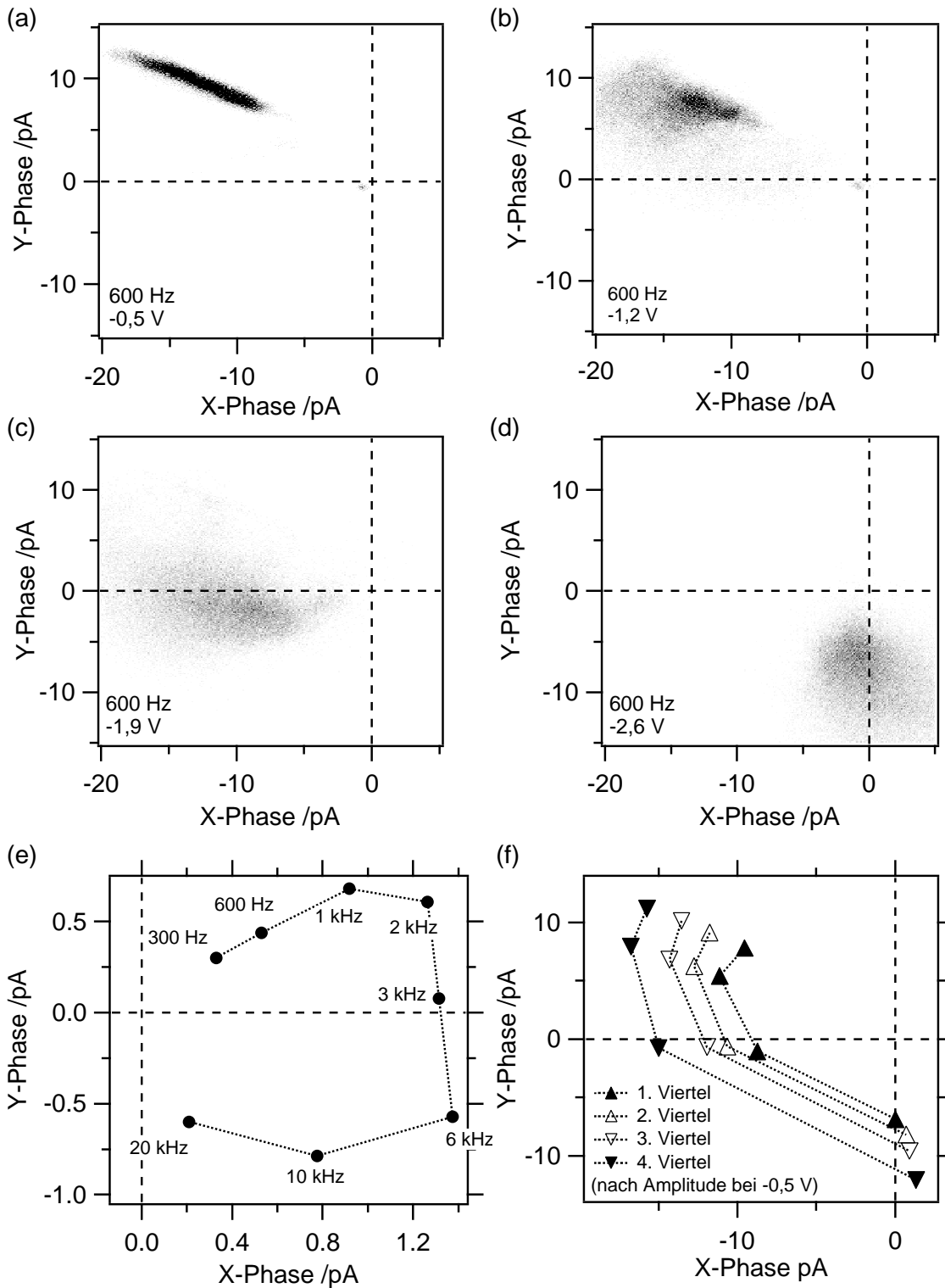


Abbildung 4.21: Lichtinduzierter Strom bei 600 Hz Modulationsfrequenz als Funktion des Bias; Punktdichte des KLS in der Phasenebene bei (a) -0,5 V, (b) -1,2 V, (c) -1,9 V und (d) -2,6 V; (e) Ortskurve des LLS (gemessen bei -1,25 V); (f) biasabhängige Ortskurven für Punktteilmenen, sortiert nach der Amplitude des KLS bei -0,5 V; Farbskala: 0... 5%/pA², Farbstoffbelegung aus 0,006 mM-Lösung.

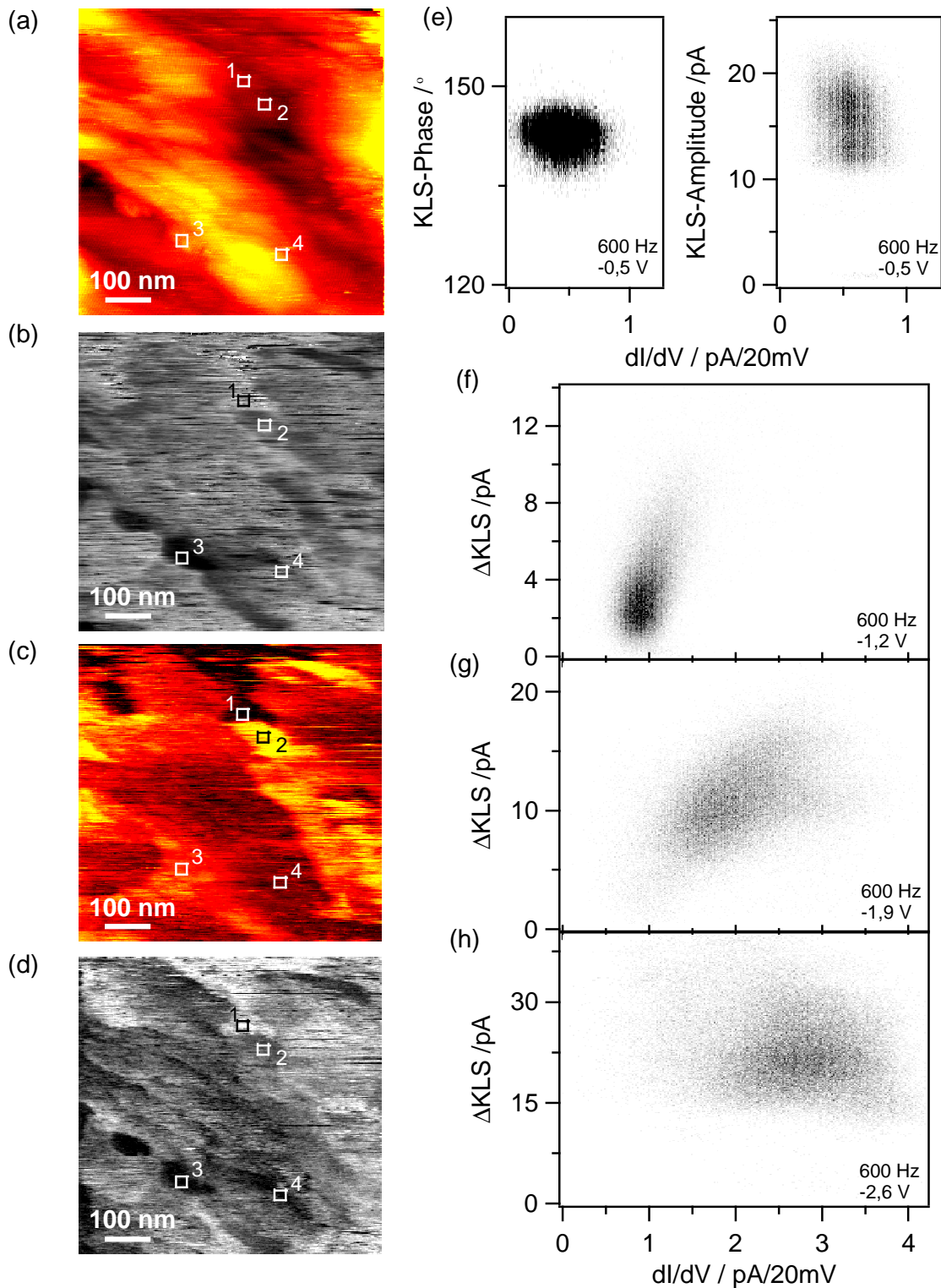


Abbildung 4.22: Korrelation zwischen lichtinduziertem Strom und $\frac{dI}{dV}(V)$: (a) Topographie (-1,9 V, 62 pA), (b) simultan lateral abgebildete Phase und (c) Amplitude des KLS ($f_{Mod} = 600$ Hz), (d) ebenfalls simultan aufgenommenes $\frac{dI}{dV}$ -Bild ($f_{Biasmod} = 25$ kHz); (e) Korrelation von Phase und Amplitude des KLS gegen $\frac{dI}{dV}$ bei -0,5 V; (f)–(h) Korrelation zwischen $\frac{dI}{dV}$ und dem Betrag der Abweichung des KLS für verschiedene Bias-Einstellungen von dem bei -0,5 V gemessenen Wert. (gleiches Experiment wie voranstehende Abb.)

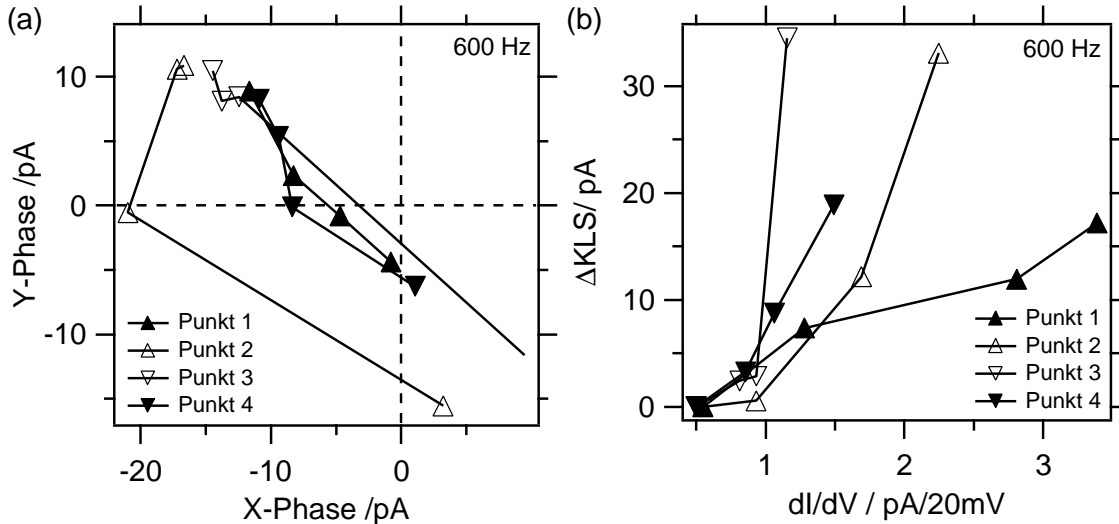


Abbildung 4.23: Analyse des KLS bzw. von $\frac{dI}{dV}(V)$ an den vier in Abb. 4.22 markierten Probenstellen (von je 100 Pixeln): (a) Ortskurven, (b) biasabhängige Abweichung des KLS (Betrag des Vektors in der Phasenebene) vom KLS bei $-0,5$ V, aufgetragen für die vier Spannungen $-0,5$ V; $-1,2$ V; $-1,9$ V; $-2,6$ V.

$\frac{dI}{dV}$: Das KLS bei $-0,5$ V ist nicht Zustandsdichtenabhängig. In den Phasendiagrammen des KLS (vgl. Abb. 4.21) deutet sich mit betragsmäßig zunehmenden Bias ein abweichendes Verhalten von demjenigen bei $-0,5$ V an, welches zu einer Verschiebung zu größerer Phase führt. Diese Verschiebung wird nun mit der differentiellen Leitfähigkeit korreliert, d. h. punktweise der Betrag des Vektors von dem KLS bei $-0,5$ V zu dem KLS bei dem betrachteten Bias berechnet und dieser gegen $\frac{dI}{dV}(V)$ aufgetragen. Die Korrelation geschieht für den Betrag des Differenzvektors (und z. B. nicht für die Phase des KLS, was zu einem ähnlichen Ergebnis führt), da diese Differenz in der Diskussion mit einem konkreten $\frac{dI}{dV}$ -abhängigen KLS-Beitrag in Verbindung gebracht werden soll. Die resultierenden Punktdichte-Auftragungen für die Spannung $-1,2$ V; $-1,9$ V und $-2,6$ V finden sich in Abb. 4.22(f)–(h). Hierbei entspricht (g) den in der linken Abbildungshälfte dargestellten Bildern. Es zeigt sich eine positive Korrelation, d. h. mit wachsender Zustandsdichte nimmt die diskutierte Abweichung zu. Bei $-2,6$ V sättigt sich diese Entwicklung, die Korrelation verschwindet. Aus Abb. 4.21(f) ist außerdem eine (nicht gesondert abgebildete) Korrelation der biasabhängigen Änderung des KLS mit der KLS-Amplitude bei $-0,5$ V ersichtlich.

Abb. 4.23 wirft auch hier einen Blick auf einzelne Probenstellen. Hierfür werden vier Probestellen ausgewählt und in Abb. 4.22(a)–(d) markierten, die charakteristische und unterschiedliche Verhaltensweisen zeigen. Vergleiche z. B. die Punkte 1 und 2, die eine stark unterschiedlich Amplitude des KLS (in (c)) zeigen, ohne dass damit dem ein besonderer topographischer Unterschied (in (a)) einhergeht. Punkt 3 fällt durch eine geringe differentielle Leitfähigkeit (d) und eine geringe Phase (b) ebenfalls ohne besonderes topographisches Verhalten auf. In Abb. 4.23(a) sind die Ortskurven für diese Probestellen und in (b) analog zu den oben diskutierten Diagrammen die biasabhängige Abweichung des KLS von dem KLS bei $-0,5$ V aufgetragen. Im Unterschied zu dem entsprechenden Experiment bei 2 kHz Modulationsfrequenz (vgl. Abb. 4.20(b)) folgen alle Probestellen demselben Trend aus dem 2. in Richtung des

4. Quadranten der Phasenebene. Trotzdem wird eine starke Variation zwischen den Punkten deutlich: Punkt 2 und 3 zeigen eine große Amplitude bei $-0,5\text{ V}$ und entsprechend der Korrelation aus Abb. 4.21(f) behalten sie auch eine im Vergleich große Amplitude bei $-2,6\text{ V}$. Während Punkt 2 ein typisches Verhalten für Probestellen mit großer KLS-Amplitude (vgl. Abb. 4.21(f)) widerspiegelt, zeigt Punkt 3 einen stark abweichenden Verlauf der biasabhängigen Ortskurve, die erst bei $-2,6\text{ V}$ eine signifikante Positionsänderung zu dem Signal bei $-0,5\text{ V}$ aufweist. Dieses Verhalten geht einher mit der besonders geringen Zustandsdichte. Auch zu der Korrelation zwischen differentieller Leitfähigkeit und biasabhängiger KLS-Änderung gibt es Ausnahmen: Punkt 1 zeigt die größte differentielle Leitfähigkeit, aber nur eine vergleichsweise geringe Verschiebung des KLS.

Als weiterer Aspekt wird die Frequenzabhängigkeit des KLS bei langsamen Modulationsfrequenzen bzw. einem Signal im 3. und 4. Quadranten der Phasenebene untersucht. Hierzu wird der KLS frequenzabhängig bei festem Bias von $-1,25\text{ V}$ untersucht. Die Ergebnisse stellt Abb. 4.24 dar: in (a) ist zu Referenzzwecken die langreichweitige Komponente gezeigt. Im Vergleich zu Abb. 4.17(c) oder 4.21(a) deutet sich eine leicht erhöhte Resonanzfrequenz an (die Punkte bei $0,3\text{--}1\text{ kHz}$ sind zu größeren Phasen verschoben). In Abb. 4.24(b)–(c) sind die Punktdichten des KLS in der Phasenebene gezeichnet. Das bei 1 kHz gemessene Signal in Abb. 4.24(b) gleicht der in Abb. 4.19(a) und 4.21 bei $-1,2\text{ V}$ und 600 Hz gemessenen Verteilung. Dies spricht ebenfalls dafür, dass die Resonanzfrequenz des Elektronentransports, die bislang nur wenig variiert hat, hier höher liegt. Bei Betrachtung der Daten stellt sich die Frage, inwiefern Amplitude und Phase zwischen den Messungen bei den drei Modulationsfrequenzen korrelieren: zeigt beispielsweise ein Punkt, der bei 1 kHz eine große Amplitude aufweist, diese auch bei kleineren Frequenzen? Und haben Punkte mit einem großen Phasenwinkel bei 1 kHz diesen auch bei den anderen beiden Frequenzen? Die Messungen in der hier diskutierten Abbildung sind unmittelbar hintereinander durchgeführt worden. Daher lässt sich ein Teilgebiet identifizieren, das in allen drei Bildern enthalten ist (19488 von 65536 Pixeln), auf dem die lichtinduzierten Ströme miteinander korreliert werden können.¹³ Auf diesen Teilgebieten werden in der bereits mehrfach angewendeten Vorgehensweise gemittelte Ortskurven für Punktteilmengen erstellt. Abb. 4.24(e) zeigt die Ortskurven für vier gleichmächtige Teilmengen, die nach der Amplitude bei 1 kHz sortiert wurden. Es ist eine Amplitudenkorrelation erkennbar, die allerdings bei 300 Hz abnimmt. Analog werden Ortskurven für zwei gleichmächtige Teilmengen sortiert nach dem Phasenwinkel bei 1 kHz bestimmt, s. Abb. 4.24(f). Die Phasenkorrelation bleibt ebenfalls bei 600 Hz erhalten und wandelt sich bei 300 Hz in einen leichten Amplitudenunterschied.

Im nächsten Schritt sei das KLS kurz im positiven Biasbereich diskutiert. Bei geringen positiven Spannungen ($< 2\text{ V}$) lässt sich kein lichtinduziertes Tunnelsignal messen. Dort ist auch die Abbildung der Topographie schwierig, was daran liegt, dass der Bias sich dort in der Bandlücke des TiO_2 befindet. Bei größerem positiven Bias wird ein KLS gemessen, welches sich in dem untersuchten Bereich ($2,4\text{ bis }4\text{ V}$) mit dem Bias nicht merklich ändert. Als Beispiel ist in Abb. 4.25 ein Multi Bias-Experiment bei $2,5$, $3,2$ und $4,0\text{ V}$ gezeigt. (a) zeigt die STM-Topographie und (b) die Amplitude des KLS am Beispiel von $3,2\text{ V}$. Darin lässt sich erkennen,

¹³Die thermische Drift verändert sich zwischen den Bildern leicht. Dies wird durch Streckung der Bilder korrigiert. Die Korrelation geschieht anhand der Topographie.

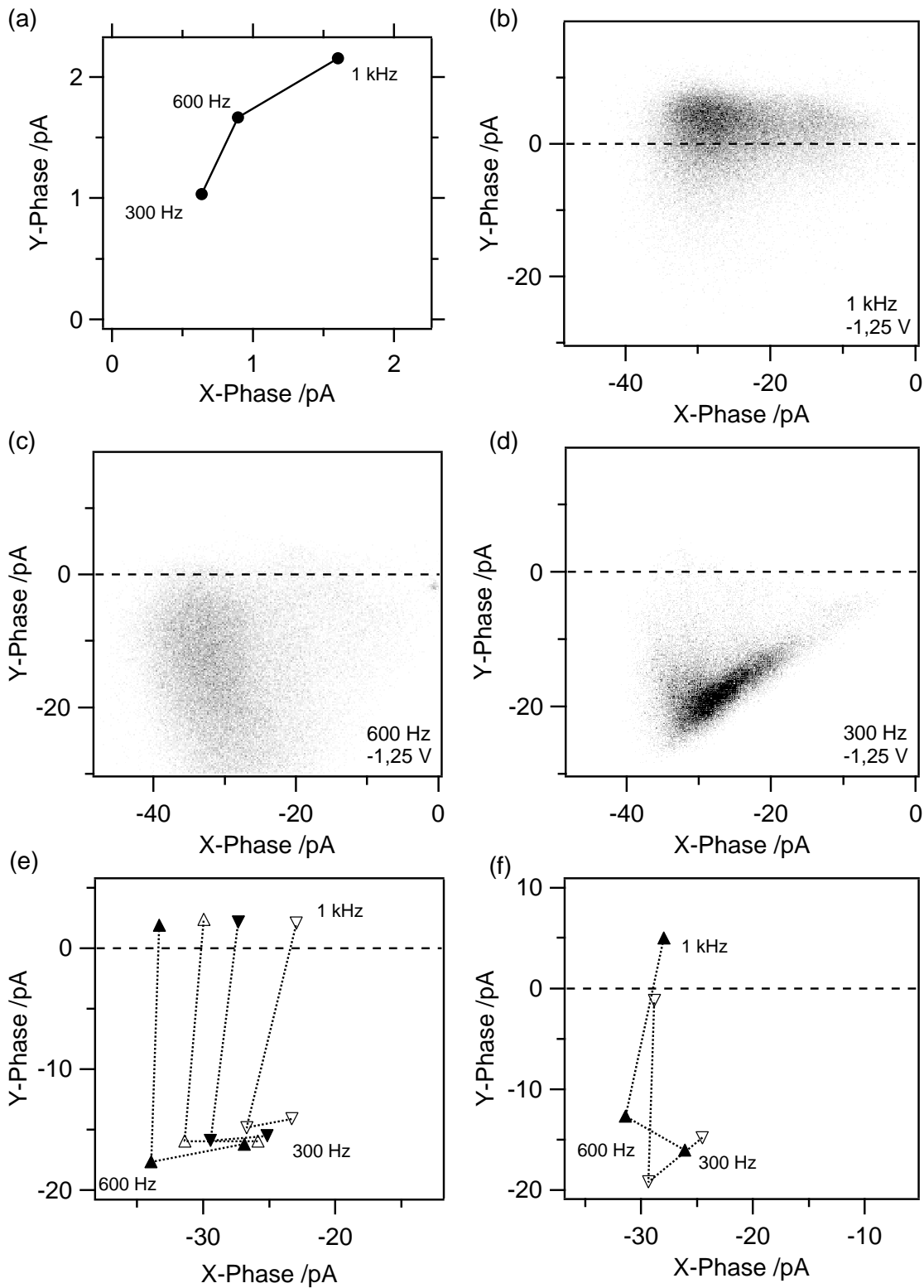


Abbildung 4.24: KLS bei $-1,25\text{ V}$ Bias und niedrigen Modulationsfrequenzen; (a) langreichweitige Komponente, (b)–(d) Punktdichten in der Phaseebene bei den in den Graphen angegebenen Modulationsfrequenzen, (e) gemittelte Ortskurven von Punkte-Teilungen unterschiedlicher Amplitude, s. Erläuterung im Text, (f) gemittelte Ortskurven von Punkte-Teilungen unterschiedlicher Phase.

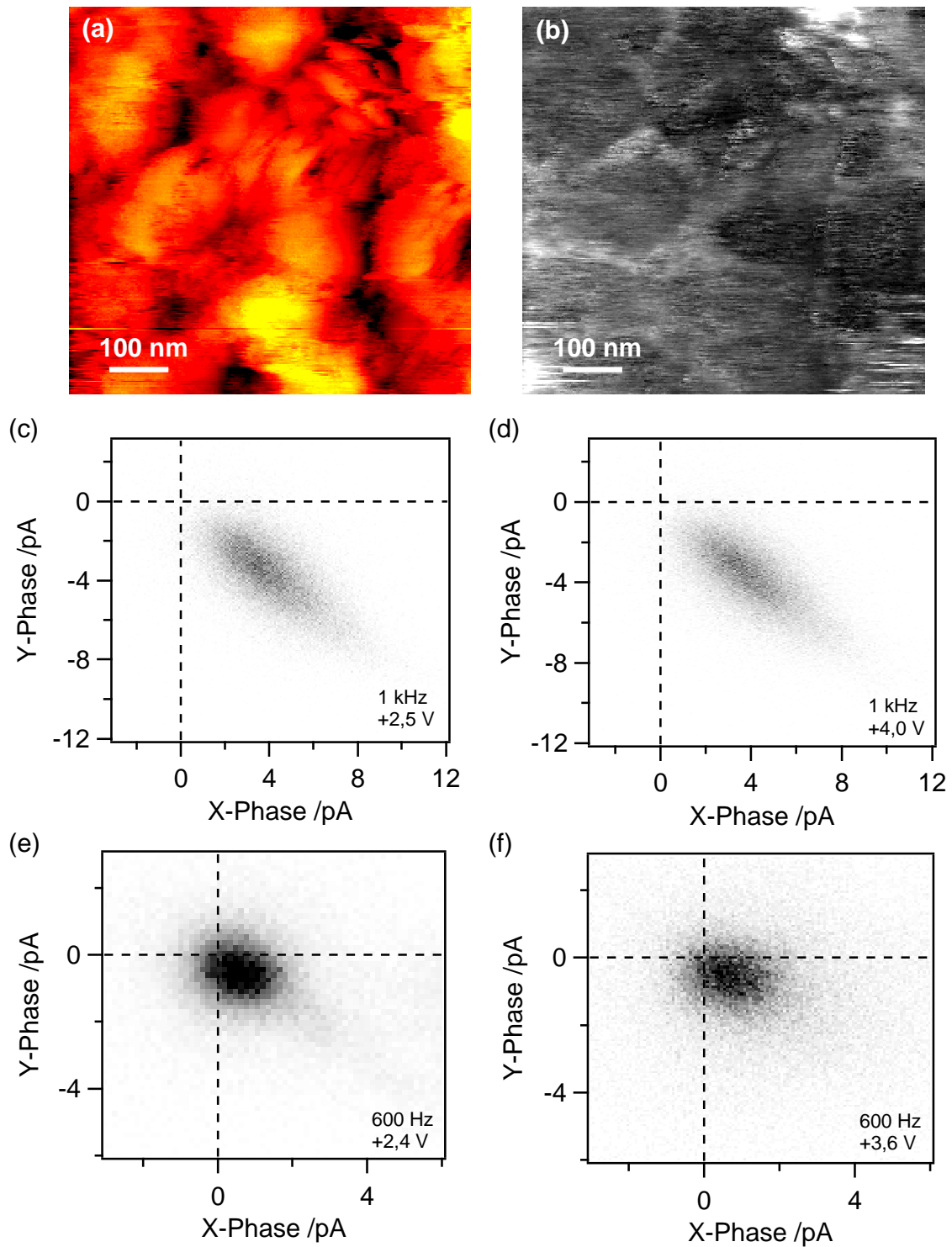


Abbildung 4.25: KLS bei positivem Bias. (a) Topographie ($I = 54,4 \text{ pA}$) und (b) KLS-Amplitude bei positivem Bias $V = 3,21 \text{ V}$, Modulationsfrequenz 1 kHz ; (c),(d): Punktdichte des KLS in der Phaseebene für $V = 2,5 \text{ V}$ bzw. $4,0 \text{ V}$ aus zeitgleicher Messung mit (a) und (b), die Punktdichte bei $V = 3,21 \text{ V}$ enthält keine neue Information und ist deswegen nicht gezeigt; (e),(f): Punktdichte des KLS in der Phaseebene bei 600 Hz Modulationsfrequenz und $2,4 \text{ V}$ bzw. $3,6 \text{ V}$ Bias, gemessen auf Schichten mit einer Farbstoffbelegung aus geringerkonzentrierter Lösung ($0,006 \text{ mM}$); Farbskala in (c)–(f) $0 \dots 15\%/\text{pA}^2$.

dass das KLS eine laterale Variation zeigt, die partiell mit der Topographie korreliert. In (c) ist schließlich die Position des Signals in der Phasenebene für 2,5 und 4,0 V gezeigt. Es lässt sich eine biasunabhängige (auch die nicht gezeigte Verteilung bei 3,2 V ist identisch), bisher noch nicht gefundene Phasenlage im 4. Quadranten beobachten (Der KLS wird nicht auf den Bias korrigiert, d. h. beispielsweise ein Signal entlang der positiven X-Phasenachse bedeutet weiter einen Elektronenfluss von der Spitze in Richtung Probe, vgl. o.). Das in der gleichen Messung bestimmte langreichweitige Signal weist einen Phasenwinkel von 30° auf, welches im Rahmen der oben gezeigten Ortskurven liegt. Abb. 4.25(e) und (f) zeigt ein analoges Experiment, welches bei niedrigerer Modulationsfrequenz (600 Hz) durchgeführt wurde. Das Signal ist ebenfalls nicht biasabhängig. Die geringere Amplitude kann damit erklärt werden, dass eine Probe mit geringerer Farbstoffbelegung (wie in Abb. 4.21) verwendet wurde.

4.3.5 Variation des Farbstoffs

Abschließend seien Vergleichsexperimente mit anderen Farbstoffen präsentiert. Diese werden auf den identischen TiO_2 -Schichten mit den Farbstoffen Tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin-Palladium (TCPP-Pd) und cis-di(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxyl)Ru(II)-Tetrabutylammonium (Ru(bpy)TBA) bei gleicher Belegung durchgeführt. Beide Farbstoffe werden erfolgreich in Solarzellen eingesetzt [124]. Ru(bpy)TBA entsteht aus dem bisher verwendeten N3 (vgl. Abb. 4.13(a)) durch Deprotonierung von zwei Carboxyl-Gruppen und Beifügung der beiden Tetrabutylammonium-Ionen. Abb. 4.26(a) zeigt das LLS bei 600 Hz Modulationsfrequenz. Das LLS befindet sich im Vergleich zum N3 (Abb. 4.17(c)) bei ähnlicher Phasenlage und aber geringerer Amplitude. Die Amplitude ist vergleichbar mit derjenigen, die für eine N3-Beschichtung aus 0,006 mM-Lösung erhaltenen. (Wenn nicht anders gekennzeichnet, werden alle Farbstoff-Beschichtungen in 0,3 mM-Lösung durchgeführt, vgl. Absatz 4.3.1.)

Deutliche Unterschiede zeigt dahingegen der KLS: Abb. 4.26(b) zeigt die Verteilung in der Phasenebene bei -1,8 V. Das Signal ist gering und bei kleineren Biasbeträgen (keine Abb.) noch schwächer. Damit liegt der KLS für TCPP-Pd in dem untersuchten Biasbereich um mindestens eine Größenordnung unter dem Signal auf N3 (vgl. Abb. 4.19(a),(d) und 4.21(c),(d)). Für TBA ist der KLS bei -1,0 V in (c) und -1,8 V in (d) gezeigt. Auch hier ist das Signal schwach im Vergleich zum N3. Es fällt zudem auf, dass das biasabhängige Verhalten ein anderes ist: bei -1,8 V wird ein Signal beobachtet, dessen Phasenlage einer im Fall von N3 für kleine Biasbeträge beobachteten Verteilung entspricht (vgl. beispielsweise Abb. 4.21). Für geringeren Biasbetrag (-1,0 V) nimmt im Gegensatz zu dem bei N3 beobachteten Verhalten die Amplitude ab und die Phase zu. Das bias- und frequenzabhängige Verhalten des KLS ist also offensichtlich abhängig vom verwendeten Farbstoff. Photophysikalische Unterschiede zwischen Rutheniumbipyridyl- und Porphyrin-Farbstoffen werden (v. a. für die Elektroneninjektion ins TiO_2) auch in zeitabhängigen Absorptionsexperimenten gemessen [140].

4.3.6 Resümee der experimentellen Daten

Es ist ein lichtinduzierter Strom auf N3-beschichteten TiO_2 -Schicht bei modulierter Lichtanregung gemessen worden. Aus der Abhängigkeit vom Abstand zwischen Spitze und Probe

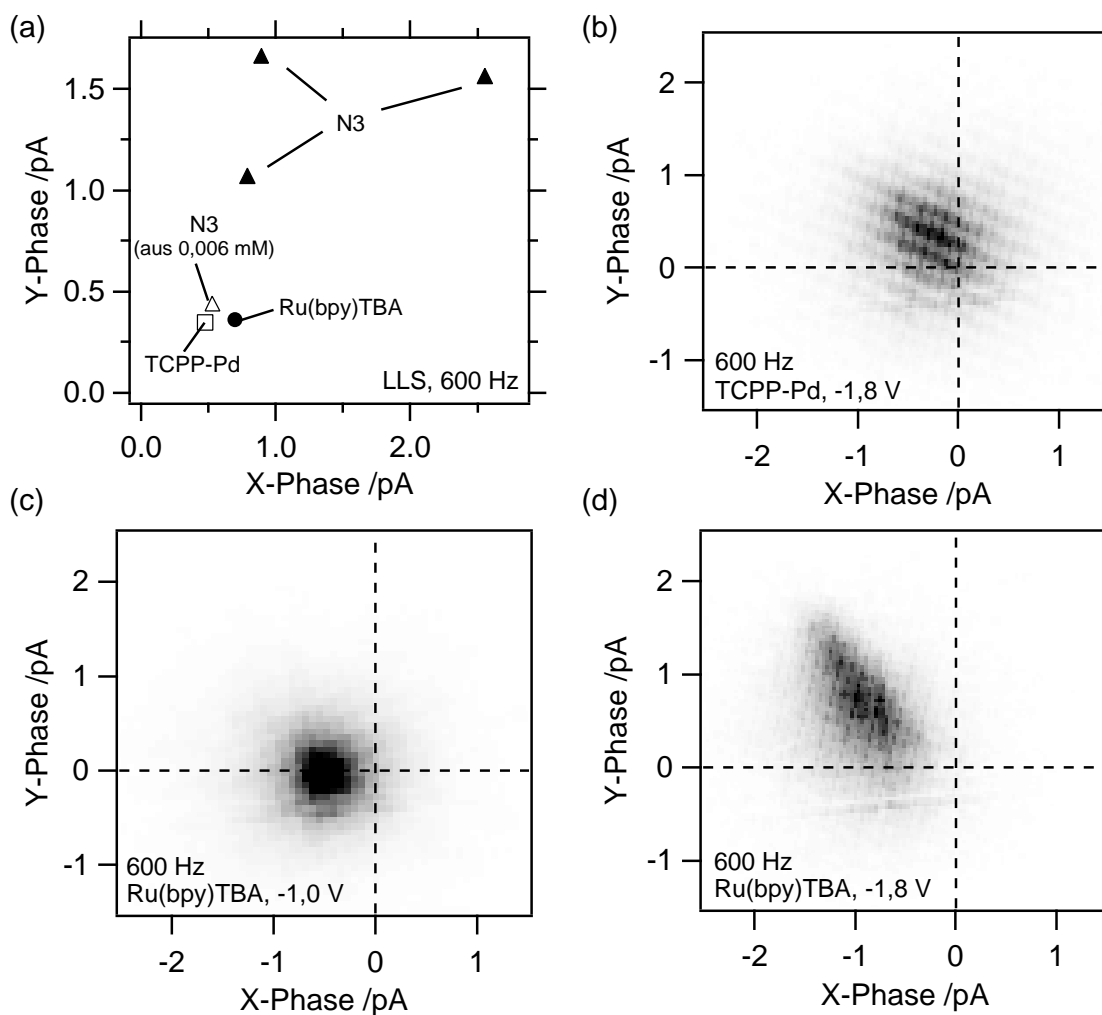


Abbildung 4.26: Vergleichsexperimente mit anderen Farbstoffen (Tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin-Palladium (TCPP-Pd) und cis-di(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxyl)Ru(II)-Tetrabutylammonium (Ru(bpy)TBA)) bei 600 Hz; (a) LLS (aufgenommen bei -1,8 V) im Vergleich zu den für N3 gemessenen Werten; (b)–(e) Punktdichten des KLS in der Phasenebene für TCPP-Pd (bei -1,8 V, (b)) und Ru(bpy)TBA (bei -1,0 V (c) und -1,8 V (d)); Farbskala 0...120%/pA².

kann der Strom in eine langreichweitige Komponente (LLS, fällt auf der 100 μm -Skala ab) und eine kurzreichweitige Tunnelkomponente (KLS) unterteilt werden. Die langreichweitige Komponente zeigt eine Bandpass-Charakteristik mit einer Resonanzfrequenz bei 5 kHz. Bei teilmodulierter Anregung sinkt die Amplitude des LLS etwas überproportional während die Resonanzfrequenz unverändert bleibt. Die kurzreichweitige Komponente zeigt ein Kurzpassverhalten oberhalb einer Frequenz von 0,6–1 kHz. Die Phasenlage des KLS ist sowohl frequenz- wie biasabhängig und variiert als Funktion dieser Parameter um mehr als 180°. Der KLS ist im Biasbereich um -1 V am stärksten ausgeprägt. Für positiven Bias wird ein schwächerer KLS ohne vergleichbare bias- und frequenzabhängige Variation der Phasenlage gemessen. Phase und Amplitude des KLS zeigen zudem eine starke lokale Variation auf der Probenoberfläche bis hinunter auf die Größenordnung der Einzelpartikel. Mehrfach-Experimente auf dem gleichen Probenausschnitt zeigen, dass diese Charakteristika (große bzw. kleine Amplitude oder Phase)

auf einer gegebenen Probenstelle bei unterschiedlicher Wahl des Bias oder der Modulationsfrequenz korrelieren. Die biasabhängige Variation des KLS kann mit der simultan gemessenen differentiellen Leitfähigkeit korreliert werden. In Vergleichsmessungen mit anderen Farbstoffen deutet sich ein ähnliches LLS aber ein abweichendes Verhalten des KLS an.

4.3.7 Modellierung des Ladungsträgertransports im Titandioxid

Ansatz und elementare Eigenschaften des Modells

In Absatz 4.3.3 ist ein Ladungstransport beobachtet worden, der ein Bandpassverhalten mit einer charakteristischen Frequenz von ~ 5 kHz zeigt. Diese Zeitskala ist ein Hinweis auf langsame Transportphänomene, die in vergleichbaren Systemen gemessen wurden und mit einem Hüpftransport über lokalisierte Störstellen des porösen TiO_2 -Netzwerks erklärt werden [100, 132, 165], die energetisch unterhalb der Leitungsbandkante angesiedelt sind. Dies wird im Folgenden per Diffusion beschrieben, allerdings wird im Unterschied zu den zitierten Arbeiten ebenfalls ein Ladungstransport durch Migration in die Rechnung einbezogen, da die Experimente ohne Elektrolyten stattgefunden haben und das elektrische Feld demzufolge nicht vernachlässigt werden kann. Für Transportgleichungen müssen nur mobile Ladungsträger berücksichtigt werden. Zudem werden „intrinsische“ Ladungsträger, die im Leitungsband des TiO_2 ohne Beleuchtung vorhanden sind, vernachlässigt¹⁴. Das Modell nimmt somit im Dunklen eine Flachbandbedingung am TiO_2 -Substrat-Kontakt an. Für die Dichte injizierter Elektronen n_n^- im Leitungsband des TiO_2 und der ionisierten Farbstoffe N_d^+ wird eine Bewegungsgleichung aufgestellt¹⁵

$$\begin{aligned} \frac{dn_n^-}{dt}(z, t) &= \underbrace{\chi (N_d^{\text{Gesamt}} - N_d^+(z, t)) P(t)}_{\text{Absorption}} - \underbrace{\frac{n_n^-(z, t) N_d^+(z, t) \mathcal{V}_{\text{Partikel}}}{\tau_{RC}}}_{\text{Rekombination}} + \text{div } J(z, t) \\ \frac{dN_d^+}{dt}(z, t) &= -\chi (N_d^{\text{Gesamt}} - N_d^+(z, t)) P(t) + \frac{n_n^-(z, t) N_d^+(z, t) \mathcal{V}_{\text{Partikel}}}{\tau_{RC}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Hierbei ist χ der Wirkungsquerschnitt des Farbstoffs, $P(t)$ der Photonenfluss unter (modulierter) Lichtanregung, τ_{RC} die Rekombinationszeit der injizierten Elektronen im Leitungsband des TiO_2 und $\mathcal{V}_{\text{Partikel}}$ das Volumen, welches durchschnittlich von einem TiO_2 -Partikel eingenommen wird. Der Anregungsterm ergibt sich als Produkt der verfügbaren besetzten Farbstoffzustände mit dem Photonenfluss und dem Wirkungsquerschnitt des Farbstoffmoleküls. Die Rekombination wird durch das Produkt der injizierten Elektronen mit den freien Rekombinationsplätzen (N_d^+) pro TiO_2 -Partikel beschrieben, dividiert durch die charakteristische Rekombinationszeit. Diese Betrachtung geht davon aus, dass ein Elektron nicht mit einem beliebigen Farbstoff-Ion rekombinieren kann, sondern nur mit denen, die sich auf demselben

¹⁴Die nachfolgend verwendete Farbstoffdichte entspricht einer Dotierung von $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht einer starken Dotierung (typische Donator- bzw. Akzeptorkonzentrationen in dotierten Halbleitern liegen in der Größenordnung von 10^{16} cm^{-3} [135]), so dass nicht-lichtinduzierte Ladungsträger keinen maßgeblichen Beitrag liefern.

¹⁵Zu der Physik des Elektronentransports durch Diffusion und Migration vgl. ein Lehrbuch der Festkörper- oder Halbleiterphysik, z. B. [65].

TiO₂-Partikel befinden. Die Dichte der ionisierten Farbstoffe pro Partikel ergibt aus der Gesamtdichte N_d^+ durch Multiplikation mit dem mittleren Volumen pro Teilchen $\mathcal{V}_{\text{Partikel}}$. Die Partikel sind näherungsweise Kugeln mit 11 nm Durchmesser, für das Volumen pro Teilchen (welches größer sein muss als das Volumen der Teilchen) wird der Würfel mit der Kantenlänge 11 nm angesetzt. Diese Abschätzung entspricht einer Porösität von $\sim 50\%$, welches im Bereich der experimentell realisierten Werte liegt [9]. $J(t)$ ist schließlich die Stromdichte in der TiO₂-Schicht, die sich als Summe folgender Diffusion- und Migrationsströme ergibt:

$$\begin{aligned} J_{\text{Diffusion}}(z, t) &= -\mathcal{D}_n \frac{dn_n^-}{dz}(z, t) \\ J_{\text{Migration}}(z, t) &= \mu_n e \mathcal{E}_z(z, t) n_n^-(z, t) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Hierin ist \mathcal{D}_n die Diffusionskonstante, e die Elementarladung, \mathcal{E}_z das elektrische Feld und μ_n die Elektronenmobilität, die mittels der Einsteinrelation [65] $\mu_n = \frac{e}{k_B T} \mathcal{D}_n$ (k_B : Boltzmann-Konstante, T : Temperatur, hier 296 K) aus der Diffusionskonstante gewonnen wird. Die Ströme werden nur für n_n^- berücksichtigt, da die Farbstoffe als immobil vorausgesetzt werden.

Die Bewegungsgleichungen (4.3) werden in z diskretisiert und dann als Anfangswertaufgabe gewöhnlicher Differentialgleichungen numerisch gelöst. Diese beschreiben abhängig von der Wahl der Parameter Prozesse von sehr unterschiedlicher Größenordnung (hier kommt es auf die relative Größe des $\text{div } J$ -Terms zu den Anregungs- und Rekombinationstermen an), was in expliziten Verfahren sehr kleine Schrittweiten erfordern kann. Zur Lösung dient ein Prädiktor-Korrektor-Verfahren [137], welches das expliziten Euler-Verfahren

$$\mathbf{n}_n^{-,t} = \mathbf{n}_n^{-,t-1} + f\left(\mathbf{n}_n^{-,t-1}, \mathbf{N}_d^{+,t-1}\right) \quad (4.5)$$

(entsprechend für $\mathbf{N}_d^{+,t}$) nur als Prädiktor und anschließend das implizite Euler-Verfahren als Korrektor verwendet. Letzteres entsteht durch Auswertung der rechten Seite $f(\mathbf{n}_n^-, \mathbf{N}_d^+)$ in (4.5) zum Zeitpunkt t . Es erfüllt die A-Stabilitätsbedingung und ist daher uneingeschränkt auch zur Lösung steifer Differentialgleichungen geeignet [137]. Eine Schrittweitensteuerung wählt maximale Schrittweiten Δt , ohne dass die Besetzungszahlen nach dem Prädiktor an einer Stelle negativ werden. Das Korrektorverfahren wird iteriert, bis die Korrektur der Lösung eine Abbruchbedingung unterschreitet. Die diskrete Form von (4.3) unter Berücksichtigung von (4.4) lautet damit (in impliziter Schreibweise)

$$\begin{aligned} \frac{n_n^{t,z} - n_n^{t-1,z}}{\Delta t} &= \chi \left(N_d^{\text{Gesamt}} - N_d^{t,z} \right) P^t + \frac{n_n^{-,t} N_d^{t,z} \mathcal{V}_{\text{Partikel}}}{\tau_{RC} \Delta z} + \underbrace{\mathcal{D}_n \frac{n_n^{t,z+1} - 2n_n^{t,z} + n_n^{t,z-1}}{(\Delta z)^2}}_{\text{div } J_{\text{Diffusion}}} \\ &+ \underbrace{\mu_n \left(\frac{n_n^{t,z+1} - n_n^{t,z-1}}{2\Delta z} \frac{\mathcal{E}_z^{t,z} + \mathcal{E}_z^{t,z+1}}{2} + n_n^{t,z} \frac{\mathcal{E}_z^{t,z} - \mathcal{E}_z^{t,z-1}}{\Delta z} \right)}_{\text{div } J_{\text{Migration}}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Entsprechendes gilt ohne die Stromterme für $N_d^{t,z}$. Die Ladungsträgerdichten in der diskretisierten Gleichung sind über die z -Schrittweite Δz integriert und demzufolge als Flächendichten zu verstehen. Aus demselben Grund muss $\mathcal{V}_{\text{Partikel}}$ mit Δz normiert werden. Desweiteren wird eine Anschlussbedingung für den Elektronentransport zwischen der TiO₂-Schicht und

dem Substrat (FTO) benötigt. Hierzu sei angenommen, dass sich das Substrat und die erste Scheibe der z-Diskretisierung der TiO₂-Schicht stets im thermischen Gleichgewicht befinden. Damit ergibt sich das Verhältnis von freien Oberflächenladungsträger im FTO (N_{FTO}) zu den injizierten Elektronen in der ersten Scheibe der diskretisierten TiO₂-Schicht gemäß

$$n_n^{t,1} = \underbrace{\alpha_{\text{DOS}} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)}_{=: \theta} \cdot N_{\text{FTO}} \quad (4.7)$$

aus einem Boltzmann-Faktor mit der Aktivierungsenergie E_A , zwischen dem (gepinnten) Fermi-niveau des FTO und der Leitungsbandkante des TiO₂ sowie einer Funktion α_{DOS} , die die Oberflächenzustandsdichte des FTO beschreibt. Insgesamt ist das eine charakteristische Konstante des Materialkontakts, die nachfolgend mit einem Anpassungsparameter θ behandelt wird.

Die folgenden Parameter können im Voraus festgesetzt werden: $\chi = 1 \text{ nm}^2$ (Absorptionsquerschnitt des Farbstoffmoleküls), $N_D^{\text{Gesamt}} = 1,4 \cdot 10^{19}$ (Farbstoffbelegung 1 Molekül/1,4 nm² TiO₂-Oberfläche¹⁶) und die Lichtintensität $P_{\text{max}} = 100 \text{ Wcm}^{-2} = 6,81 \cdot 10^{14}$ Photonen/m² (bei $\lambda = 532 \text{ nm}$, entsprechend der Größenordnung der experimentell verwendeten Intensität). Die Schichtdicke des TiO₂ beträgt 100 nm. Trotz der experimentellen Anhaltspunkte handelt es sich bei diesen Zahlen um Abschätzungen. Sie haben an dieser Stelle auch exemplarischen Charakter, um zu zeigen, dass das Modell auf dieser Basis Voraussagen für die verbleibenden Größen treffen kann, die bei genauerer Kenntnis der Parameter entsprechend präziser werden.

Es verbleiben drei Parameter, die im Rahmen der Anpassung der Modellrechnung an die experimentellen Ergebnisse festgelegt werden müssen: die Diffusionskonstante \mathcal{D}_n , die Rekombinationszeit τ_{RC} und die Thermalisierungskonstante θ des Anschlusses zwischen FTO und TiO₂. Zunächst werden unter Vorwegnahme der unten gefundenen Parameter einige grundlegende Eigenschaften des Modells demonstriert. Abb. 4.27(a) und (b) zeigen das Verhalten der Verteilung von Elektronen und ionisiertem Farbstoff in der Schicht (horizontale Achse) als Funktion der Zeit (vertikale Achse) während des Ein- und Ausschaltvorgangs. Der Kontakt zum FTO befindet sich auf der linken Seite der Diagramme. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird die Beleuchtung eingeschaltet und dann nach 1 ms wieder ausgeschaltet. Unter Beleuchtung baut sich eine Raumladungszone mit negativer Diffusionsspannung auf, nach Ausschalten des Lichts verschwinden die Elektronen im Leitungsband sehr schnell durch Rekombination und es setzt ein langsamer Prozess des Rückflusses von Elektronen aus dem FTO-Substrat ein. Die relative Geschwindigkeit wird in der Auftragung der Oberflächenelektronendichte des FTO in Abb. 4.27(c) deutlich. Die Zeitskala des Auf- und Abbaus der Raumladungszone liegt in der Größenordnung von 10 ms.

In Abb. 4.27(e) und (f) ist die zeitabhängige Verteilung der Dichte injizierter Elektronen und ionisierter Farbstoffe in der Schicht für eine sinusförmige Modulation der Beleuchtungsintensität im Gleichgewicht nach abgeschlossenem Einschaltvorgang gezeigt. Es wird eine entsprechende

¹⁶Die TiO₂-Schicht wird hierfür als kubisch geordnete Kugeln von 12 nm Durchmesser betrachtet, von denen jede einen Würfel von 12×12×12 nm³ einnimmt. Die Oberfläche wird als Summe der Kugeloberflächen berechnet und mit der angegebenen Farbstoffdichte belegt. Dies entspricht experimentell realisierten Dichten [124].

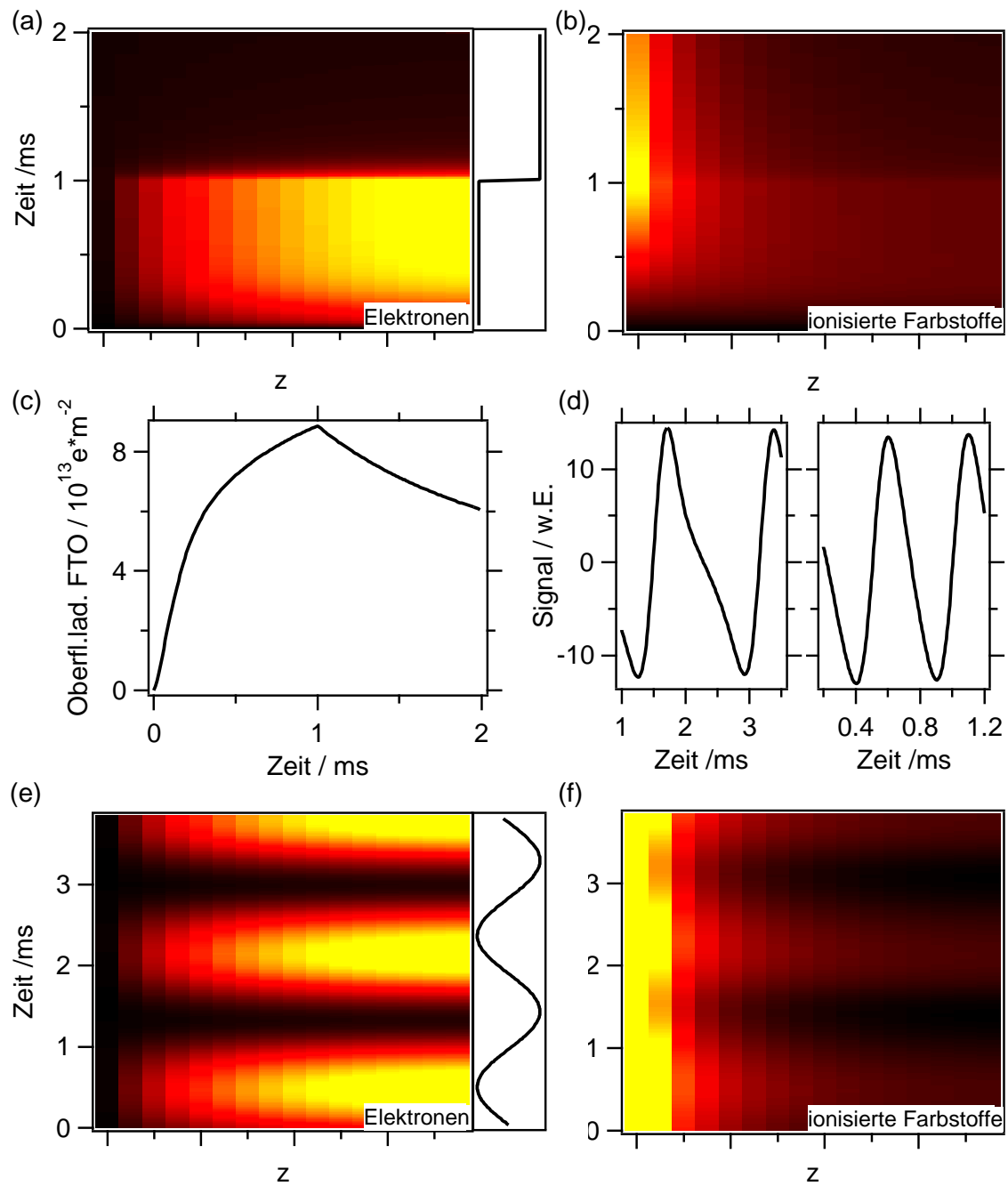


Abbildung 4.27: Grundlegende Eigenschaften des Transportmodells ($D = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\tau_{RC} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ s}$, $\theta = 10^{-3}$, 100 W cm^{-2}): Dichte injizierter Elektronen (a) und ionisierter Farbstoffe (b) als Funktion der Schichtposition z und der Zeit für den Ein- und Ausschaltvorgang (bei 0 ms ein und bei 1 ms aus), zwischen den Bildern ist die Lichtintensität skizziert; (c) Oberflächenladungsdichte für den in (a),(b) gezeigten Ein- und Ausschaltvorgang; (d) simuliertes LLS (vgl. Text) für die Modulationsfrequenzen 600 Hz bzw. 2 kHz; (e) injizierte Elektronen und (f) ionisierter Farbstoff bei sinusförmig modulierter Anregung.

Modulation der Ladungsträger deutlich, wobei die Elektronen der Raumladungszone entsprechend am Kontakt zum FTO verarmt und die Farbstoffionen zahlreicher sind. In (d) ist das simulierte Mess-Signal für die Modulationsfrequenzen 600 Hz und 2 kHz dargestellt, welches als zeitliche Ableitung aus dem Oberflächenpotenzial¹⁷ berechnet wird. Für hohe Frequenzen gehorcht dieses einem Sinus-Verhalten, für geringe Frequenzen weist die Welle eine anharmonische Form auf. Zur Berechnung der nachfolgenden Ortskurven ergibt sich die Phase aus dem Quotient der Integrale über das Produkt des simulierten Signals mit dem Sinus bzw. Cosinus der Lichtmodulation. Die Amplitude ist (unter näherungsweise Annahme einer sinusförmigen Welle) das quadratisch gemittelte Signal multipliziert mit $\sqrt{2}$.

Anpassung der Transportparameter

Als erster Parameter wird die Anschlusskonstante ans Substrat θ betrachtet. Gemäß der Definition (4.7) steuert θ die Stärke der Bandverbiegung im TiO_2 . Hierzu wird eine Schicht erhöhter Dicke ($1 \mu\text{m}$) bei gleicher Farbstoffdichte pro Volumen in der Simulation mit konstanter Intensität (100 W cm^{-2}) beleuchtet. Abb. 4.28(a) zeigt den Verlauf der Dichte injizierter Elektronen: die Raumladungszone hat eine Dicke $\leq 200 \text{ nm}$, so dass die Schichtdicke von $1 \mu\text{m}$ ausreicht, um die Bandverbiegung für eine unendliche dicke TiO_2 -Schicht abzulesen. Diese ist in Abb. 4.28(b) für unterschiedliche Größenordnungen von θ aufgetragen. Gleichzeitig zeigt die Auftragung der Ortskurven (Abb. 4.28(c)), die zu diesen θ (bei modulierter Anregung) errechnet wurden, eine merkliche Variation der Amplitude, aber nur eine unwesentliche Modifikation der Resonanzfrequenz. Die für die Resonanzfrequenz maßgebliche Größe ist die Diffusionskonstante. In Abb. 4.28(d) wird deutlich, dass die Variation der Diffusionskonstante von einer Größenordnung (10^{-7} im Vergleich zu $10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) eine massive Veränderung der Resonanzfrequenz zur Folge hat. θ wird somit auf 10^{-3} festgesetzt, um eine physikalisch sinnvolle Bandverbiegung in der Größenordnung von 1 V zu erhalten, ohne die Bestimmung der Diffusionskonstante aus den Resonanzeigenschaften des Modells zu stören.

Anschließend wird die Diffusionskonstante durch Anpassung der Resonanzfrequenz (die Frequenz, die von der Ortskurve auf den Punkt $(x_{max}, 0)$ abgebildet wird) an die experimentell ermittelten Ortskurven bestimmt. Dies geschieht im Einzelnen für die in Abb. 4.17(c) in Grau aufgetragene Messung ($\mathcal{D}_1 = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) und die im selben Diagramm in Schwarz (\bullet) gezeichnete Messung ($\mathcal{D}_2 = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). Die errechneten Ortskurven sind nicht gezeigt. In Abb. 4.28(d) befindet sich eine errechnete Ortskurve für $\mathcal{D} = 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, deren Resonanzfrequenz den experimentellen Daten bereits nahe kommt.

Es verbleibt mit der Rekombinationszeit τ_{RC} ein letzter Parameter. Dieser hat einen Einfluss auf die Amplitude des Signals, vgl. hierzu die Ortskurven bei unterschiedlicher Wahl von τ_{RC} in Abb. 4.29(a). Im Regime kleiner Rekombinationsraten ($\tau_{RC} \geq 5 \cdot 10^{-8} \text{ s}$) sinkt die Amplitude mit steigendem τ_{RC} . Je größer τ_{RC} , desto schwächer ist die Rekombination in Zeitabschnitten unterdurchschnittlicher Beleuchtung, so dass ein geringerer diffusiver Ladungstransport

¹⁷Das Oberflächenpotenzial wird dem Potenzial im letzten (dem Substrat abgewandeten) Punkt der z -Diskretisierung entnommen. Das in kapazitiver Kopplung in die Spitze induzierte Stromsignal ist proportional zur Potenzialänderung, daher wird die Ableitung gebildet.

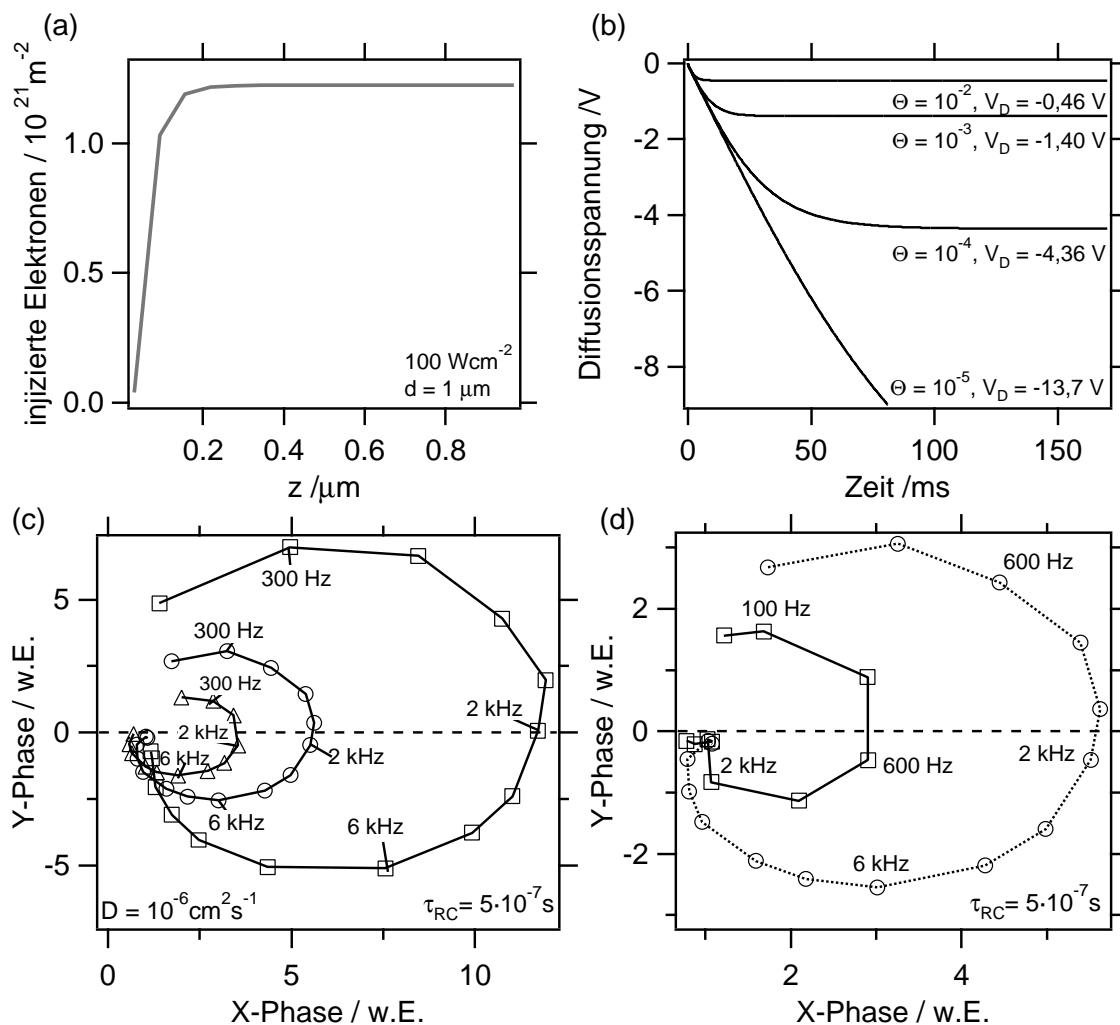


Abbildung 4.28: Simulationsrechnungen zur Festlegung der Anschlusskonstanten θ und der Diffusionskonstanten \mathcal{D} , (a) Verteilung injizierter Elektronen im Gleichgewicht konstanter Beleuchtung im TiO_2 , (b) Bandverbiegung unter Beleuchtung für unterschiedliche θ , (c) Ortskurve für unterschiedliche θ (\square : 10^{-2} , \circ : 10^{-3} , \triangle : 10^{-4}) bei sonst fest gewählten Parametern (vgl. Diagramm), (d) Ortskurven unter Variation der Diffusionskonstante (\square : 10^{-7} und \circ : $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

aus dem Substrat und damit eine schwächere periodische Änderung des Oberflächenpotenzials resultiert. Die Resonanzfrequenz ändert sich bei einer Variation von τ_{RC} um mehrere Größenordnungen nur unmerklich. Große Rekombinationsraten (hier $\tau_{RC} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ s}$) führen dazu, dass die Rekombinationsrate die Anregungsrate bereits bei geringeren Elektronendichten im Leitungsband ausgleicht, so dass nur noch schwächere Elektronenströme möglich sind. τ_{RC} nimmt allmählich der Diffusionskonstante die Steuerung der Resonanzfrequenz ab und bei noch kleineren τ_{RC} (Daten nicht gezeigt) sinkt die Amplitude. Zur Anpassung des τ_{RC} an die experimentellen Daten wird dessen Einfluss auf die Ortskurve, also das frequenzabhängige Phasenverhalten, außerhalb der Resonanzfrequenz genutzt. In der Auftragung der Phasenwinkels gegen die Modulationsfrequenz (Abb. 4.29(b) und (c)) zeigt sich in beiden Fällen, dass eine Rekombinationszeit von $\tau_{RC} \approx 50 \text{ ns}$ das System in der Nähe der Resonanzfrequenz gut beschreibt. Da die Resonanzfrequenz bei noch kleineren τ_{RC} zunimmt, ist in (b) den Kurven zu

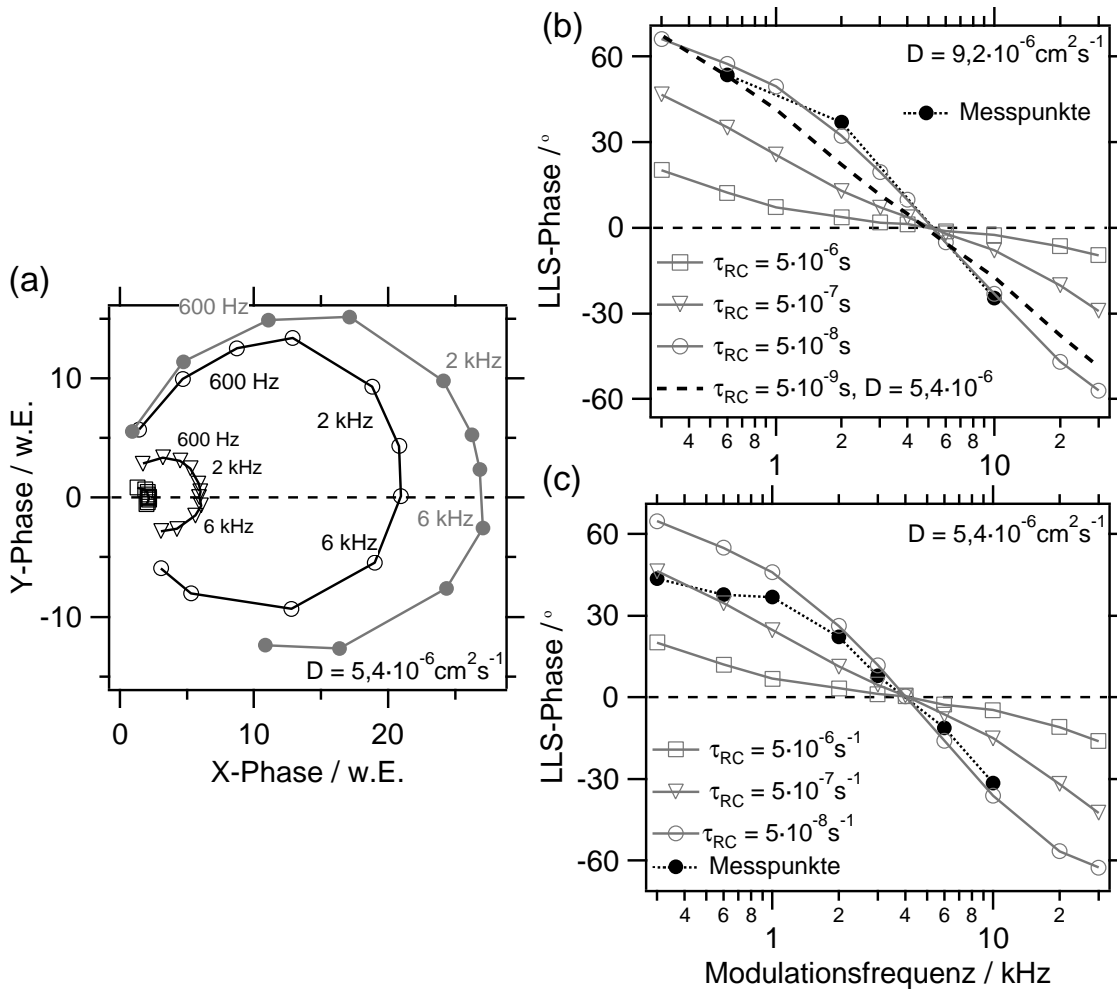


Abbildung 4.29: Simulationsrechnungen zur Festlegung der Rekombinationszeit τ_{RC} , (a) Ortskurve bei unterschiedlicher Wahl von τ_{RC} : $5 \cdot 10^{-6}$ s (□), $5 \cdot 10^{-7}$ s (▽), $5 \cdot 10^{-8}$ s (○), $5 \cdot 10^{-9}$ s (●); (b),(c) LLS-Phase als Funktion der Modulationsfrequenz zur Anpassung an experimentelle Daten aus Abb. 4.17(c) ((b) entspricht den in Abb. 4.17 in Grau (■), (c) den in Schwarz (●) aufgetragenen Daten).

$D = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ eine Rechnung zu $\tau_{RC} = 5 \text{ ns}$ bei $D = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ gegenübergestellt, deren Resonanzfrequenz mit derjenigen der übrigen Kurven übereinstimmt. Die Auftragung zeigt, dass in dem Regime kleiner τ_{RC} (vgl. o.) nur geringe Steigungen des Phasenwinkels erreicht werden, die stark von den experimentellen Ergebnissen abweichen. Es sei bemerkt, dass alle Rechnungen bei hohen Frequenzen ($\geq 10 \text{ kHz}$) von den experimentellen Daten zu kleineren LLS-Phasen abweichen. Dies entspricht der Tatsache, dass die simulierten Ortskurven bei $f \rightarrow \infty$ die X-Phasenachse nicht im Ursprung, sondern bei einem positiven Achsenabschnitt schneiden, und ist ein Artefakt grober z-Diskretisierung der Schichtdicke: Die Rechnungen werden mit einem z-Gitter von 16 Punkten durchgeführt, da der Rechenaufwand mit der Zahl der z-Gitterpunkte stark zunimmt. Durch die Anschlussbedingung ist jedoch zwischen dem ersten Gitterpunkte und dem FTO stets ein Ladungstransport möglich, der hier ins Gewicht fällt, bei einer verfeinerten Diskretisierung $\Delta z \rightarrow 0$ aber verschwindet.

In Abb. 4.30 sind Simulationsergebnisse des LLS für eine 400 nm starke TiO_2 -Schicht mit

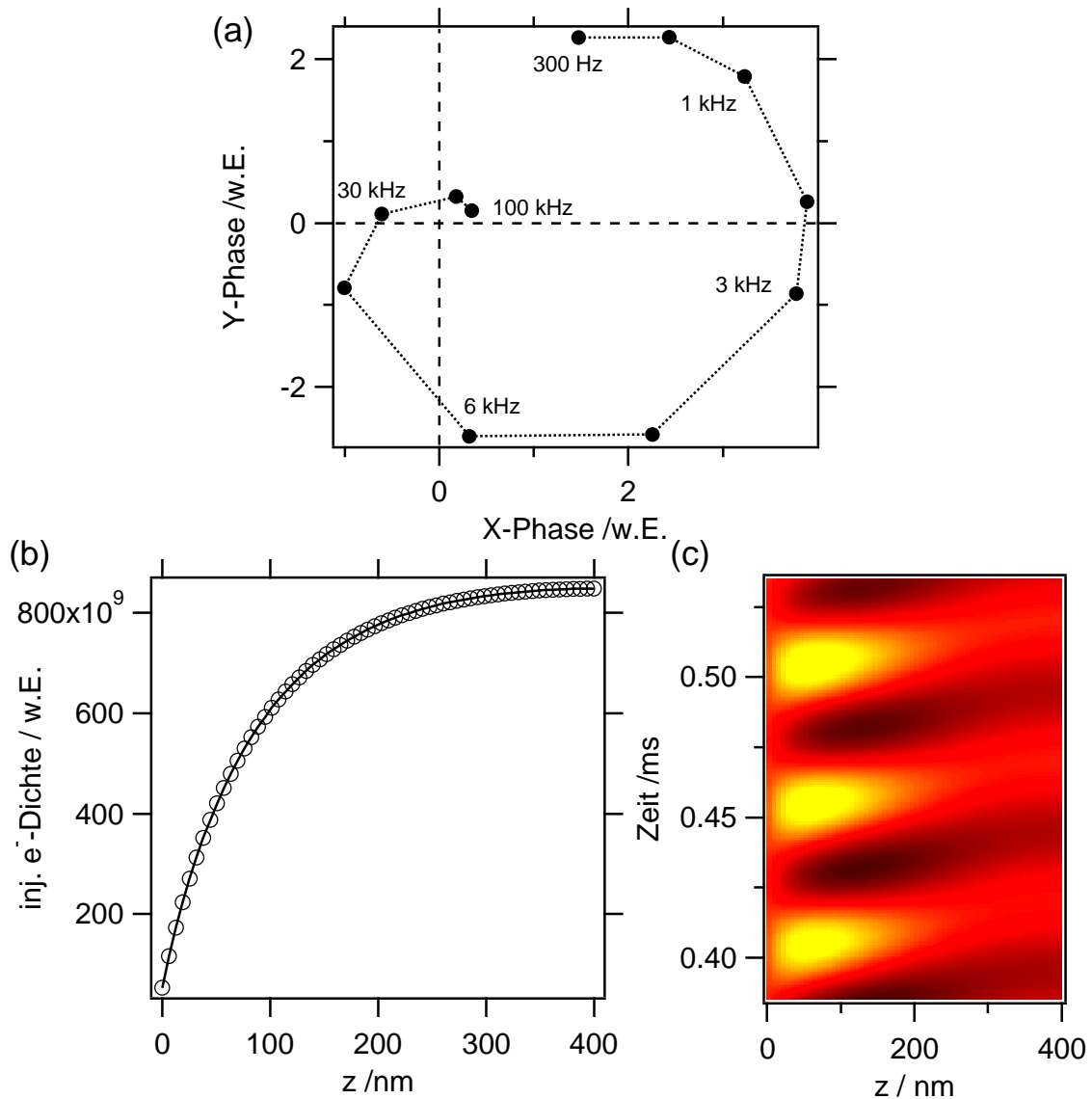


Abbildung 4.30: (a) Ortskurve und (b) injizierte Elektronendichte im Leitungsband als Funktion des Abstands von der Grenzfläche für Simulationsrechnungen mit $D = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\tau_{RC} = 50 \text{ ns}$, $d_{\text{TiO}_2} = 400 \text{ nm}$, z -Diskretisierung 64 Punkte; (c) zeigt das zeitabhängige (vertikale Achse) Potenzial für einen Ausschnitt aus der Simulation für 20 kHz, von dem zur besseren Sichtbarkeit das quadratisch verlaufende Potenzial am Ende der Simulation abgezogen wurde.

gleicher Schrittweite der z -Diskretisierung dargestellt. Der Ortskurve (a) zufolge sinkt die Resonanzfrequenz, was physikalisch nachvollziehbar ist, solange die Schichtdicke die Breite der Raumladungszone nicht erreicht hat. Außerdem wird deutlich, dass für Schichten, die dicker sind als die Raumladungszone ($\sim 150 \text{ nm}$, vgl. Abb. 4.30(b)) retardierte Phasen von mehr als 90° möglich sind. Der zugrundeliegende Prozess ist in Abb. 4.30(c) veranschaulicht: Dort ist das Potenzial in der Schicht als Funktion der Zeit (vertikale Achse) gezeigt, von dem zur besseren Sichtbarkeit das Potenzial am Ende der Simulation abgezogen wurde. Dadurch verschwindet der quadratische Verlauf in der Raumladungszone. An der Grenzfläche zum Substrat (links) werden Potenzialwellen ins TiO_2 gesendet, die zu einem retardierten Signal (=Potenzialände-

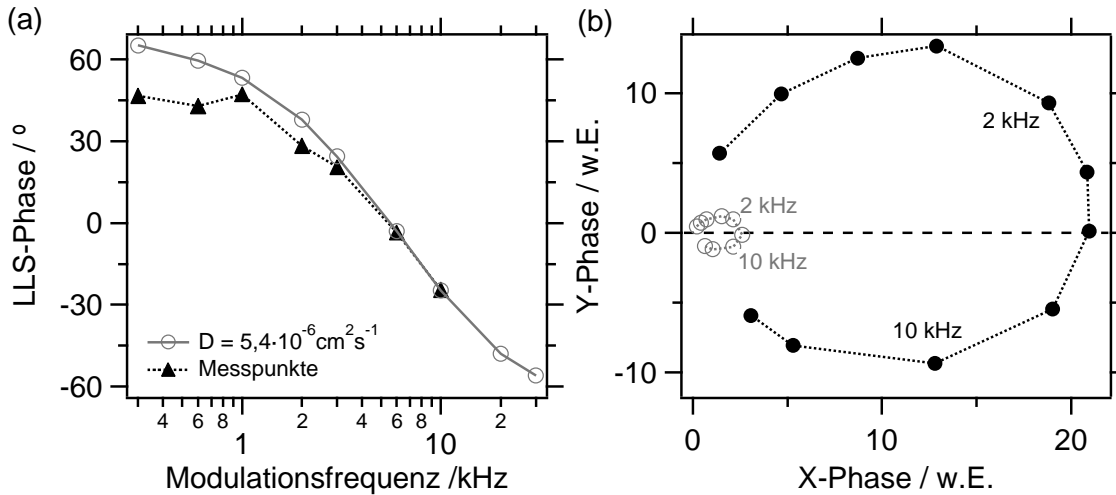


Abbildung 4.31: Simulation der Messdaten aus teilmodulierter Anregung (80% konstante und 20% modulierte Beleuchtung, \blacktriangle in Abb. 4.17(c),(e)), (a) Anpassung an die experimentellen Daten, (b) Ortskurve der Simulation im Vergleich mit der simulierten Ortskurve der vollmodulierten Messung (\bullet in Abb. 4.17(c)).

rung an der rechten Oberfläche) führen. Dieser Effekt existiert auch bei kleinerer Schichtdicke, die resultierende Phasenverschiebung fällt nur weniger ins Gewicht.

Abschließend werden auch die Messungen mit nur teilweise modulierter Intensität (vgl. Absatz 4.3.3) simuliert. Die Anpassung der Diffusionskonstante führt mit $\mathcal{D} = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ zu demselben Wert wie oben erhalten. Abb. 4.31(a) stellt die Simulation mit der gleichen Rekombinationszeit $\tau_{RC} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ den experimentellen Ergebnissen aus Abb. 4.17(e) gegenüber. Die beiden Kurven stimmen in der Nähe der Resonanzfrequenz gut überein, d. h. auch bei teilmodulierter Anregung wird das System durch dieselben Parameter beschrieben. Eine Ausnahme macht die im Experiment festgestellte überproportionale Abnahme der Signalamplitude im teilmodulierten Fall. Abb. 4.31(b) vergleicht die Ortskurve der simulierten Daten mit der Simulation, die an die vollmodulierte Messung (\bullet in Abb. 4.17(c)) angepasst wurde. Die Amplituden bei der Resonanzfrequenz unterscheiden sich um den Faktor fünf, was dem Verhältnis der modulierten Intensität entspricht. In dem vorliegenden Modell wurden keine besonderen signalbegrenzenden Faktoren – z. B. die Begrenzung der maximal pro Partikel entstehenden Ladung – eingebaut, auf die das experimentell beobachtete Sättigungsverhalten zurückgeführt werden kann.

4.3.8 Diskussion

Die langreichweitige Komponente (LLS)

Das LLS ist im voranstehenden Abschnitt erfolgreich modelliert worden. Dieser Simulation liegt die Interpretation des LLS als ein durch Diffusion und Migration getriebener Hüpftransport der Elektronen über lokalisierte Zustände unterhalb der Leitungsbandkante des TiO_2 zugrunde, deren Ladung kapazitiv in die Spitze gekoppelt wird. Mit Hilfe der Rechnungen können (neben der Anschlussbedingung ans Substrat) zwei wesentliche Transportparameter

fixiert werden: Erstens die Diffusionskonstante \mathcal{D} , für die in Übereinstimmung mit verwandten Arbeiten [132, 165] Werte im Bereich von $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ gefunden werden. Nelson [100] kritisiert die Verwendung klassischer Transporttheorie damit, dass die Diffusionsgleichung eine einfache exponentielle Zeitabhängigkeit der Aufenthaltsdauer der Ladungsträger in den Oberflächenzuständen impliziert (was einer konstanten Aktivierungsenergie der Elektronen in den lokalisierten Zuständen entspricht). Die reale nicht-konstante Verteilung der Aktivierungsenergien führt dazu, dass die scheinbare Diffusionskonstante in Anwendung des klassischen Transportmodells lichtintensitätsabhängig wird. Die von Nelson angewandte alternative Methode wird engl. als „Continuous-time random-walk model“ bezeichnet, d. h. ein Zufallsschritt-Transport ohne diskrete Zeitschritte. Dort wird aber das elektrische Feld vernachlässigt. Für die Experimente in der vorliegenden Arbeit ist das eine schlechte Näherung, da sie ohne Elektrolyt durchgeführt wurden (vgl. die Diskussion in Absatz 4.3.7). Daher wird auf die klassische Beschreibung zurückgegriffen, wohlwissentlich dass es sich bei der ermittelten Diffusionskonstante um einen Effektivwert handelt, der das System nur in dem gegebenen Lichtintensitätsregime beschreibt. Dies rechtfertigt sich allerdings dadurch, dass es gelingt, alle hier durchgeführten Experimente mit vergleichbaren Diffusionskonstanten zu simulieren. Ob die verbleibenden Unterschiede der Diffusionskonstante auf abweichende Materialeigenschaften oder Intensitätsunterschiede zurückzuführen sind, bleibt offen.

Der zweite Parameter ist eine charakteristische Rekombinationszeit τ_{RC} , für die aus dem Verhalten der Ortskurven außerhalb der Resonanz auf eine Größenordnung von 50 ns geschlossen wird. Dieser Wert unterscheidet sich um Größenordnungen von den Werten, die von van der Zanden *et al.* [165] in der Modellierung von Daten aus intensitätsmodulierter Photostromspektroskopie gefunden werden. Dort sind Werte der Größenordnung von 1 s angegeben. Dies ist jedoch zunächst darauf zurückzuführen, dass die Rekombinationszeit hier anders definiert wird: Der in dieser Arbeit verwendete Rekombinationsterm (vgl. (4.3)) setzt sich aus der Zahl der injizierten Elektronen im Leitungsband multipliziert mit der Zahl der ionisierten Farbstoffe pro Partikel (was die Zahl der durchschnittlich zur Rekombination zur Verfügung stehenden Plätze ist, wenn angenommen wird, dass jedes Elektron auf einem Partikel lokalisiert ist) und einer charakteristischen Rekombinationszeit τ_{RC} zusammen, die in dieser Notation eine Konstante ist, die die Effektivität des Prozesses beschreibt. Bei van der Zanden *et al.* geschieht die Normierung mit der Zahl der freien Rekombinationsplätze pro Partikel nicht. Damit beschreibt deren Zeitkonstante die mittlere Lebensdauer der Elektronen, ist aber nicht mehr materialcharakteristisch, sondern eine Funktion der Lichtintensität. Die Umrechnung von τ_{RC} in eine Elektronenlebenszeit führt zu Werten in der Größenordnung von 0,1 ms.¹⁸ Dies liegt deutlich näher aber immer noch unterhalb der Werte von van der Zanden *et al.* Eine mögliche Erklärung ist, dass die Experimente in der vorliegenden Arbeit ohne Elektrolyt stattgefunden haben, die Farbstoff-Ionen also nicht regeneriert werden. In zeitaufgelösten Absorptionmessungen ohne Elektrolyt [61] werden für den verwandten Farbstoff Ru(bpy)TBA (vgl. Absatz 4.3.5) eine Rekombinationszeit in dieser Größenordnung (0,85 ms) gemessen. Außerdem ist die Lichtintensität in der vorliegenden Arbeit um 3–4 Größenordnungen höher als

¹⁸Für diese Abschätzung wird verwendet: $\mathcal{V}_{\text{Partikel}} = (11 \text{ nm})^3$, $\Delta z = 6,25 \text{ nm}$, $\tau_{RC} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ und $N_d^{t,z} \approx 10^{12} \text{ m}^{-2}$.

	abhängig von	Phase bias- abhängig	sichtbar im LLS	erwartet in den Quadranten	Zeit- konstante
Thermische Ausdehnung	$\frac{dI}{dz}$	nein	nein	2 (neg. Bias) 4 (pos. Bias)	0–10 kHz nach [49]
Photo-/ Thermo- Oberflächen- spannung	$\frac{dI}{dV}$	nein	ja, -90° phasen- verschoben	2 / 3	~ 2 kHz (nach LLS)
Photostrom	V	ja	nein	2 / 3	≤ 2 kHz
Regenerations- strom	V	ja	nein	1 / 4	≤ 2 kHz
Wechselwirkung mit dem optischen Feld	I	nein	nein	phasensynchron zur Lichtanregung	∞

Tabelle 4.1: Mögliche Beiträge zum lichtinduzierten Strom nach Grafström [49].

in den Experimenten von van der Zanden *et al.*.

Die kurzreichweitige Komponente (KLS)

Es seien zunächst die Phasenauftragungen zu den Messungen bei 10 kHz in Abb. 4.18(f) sowie 4.19(c) und (f) diskutiert: Das KLS ist bei einer leichten Tendenz in den 1. Quadranten sehr gering. D. h. es gibt keine (merklichen) lichtinduzierten Tunnelprozesse, die deutlich schneller sind als der Ladungstransport in der TiO_2 -Schicht, der zum LLS führt. Die nächsttiefere untersuchte Modulationsfrequenz ist 2 kHz, was der Resonanzfrequenz des LLS entspricht. Die Messung hier (Abb. 4.18(e) sowie 4.19(b) und (e)) zeigen eine Punktverteilung bei nicht-verschwindender Amplitude im 1. Quadranten, die als Funktion des Bias (hier variiert zwischen -0,6 und -1,8 V) nur schwach variiert. Dies ändert sich, wenn noch kleinere Modulationsfrequenzen verwendet werden. So zeigt Abb. 4.21 eine starke Amplituden- und Phasenveränderung des KLS bei einer Modulationsfrequenz von 600 Hz als Funktion des Bias, der zwischen -0,5 V und -2,6 V variiert wurde. Damit existiert zumindest ein Prozess, dessen Resonanzverhalten biasabhängig ist und der vergleichsweise langsam ist, so dass er v. a. bei geringen Modulationsfrequenzen zum Tragen kommt.

In der lichtunterstützten Tunnelmikroskopie sind eine Reihe von lichtinduzierten Prozessen bekannt, die prinzipiell als Ursachen für den hier beobachteten Strom in Frage kommen. Tabelle 4.1 stellt diese einem Review von Grafström [49] folgend zusammen. In der nachfolgenden Diskussion werden diese Teilprozesse insbesondere auf ihr frequenz- und biasabhängiges Verhalten in der Phasenebene betrachtet, um anschließend diejenigen Beiträge zu identifizieren, die die beobachteten Verteilungen bzw. Ortskurven erklären können. Unter Vorwegnahme der unten dargelegten Argumentation führt das zu der These, dass die unter zweitens geführte Oberflächenspannung und die Photo- und Rekombinationsströme (drittens und viertens) die wesentlichen Beiträge liefern.

Der erste lichtinduzierte Effekt ist eine Modulation des Tunnelabstands durch thermische Ausdehnung. Der hieraus resultierende Tunnelstrombeitrag ergibt sich gemäß der Ableitung $\frac{dI}{dz}(V, z)$, die in der Tunnelspektroskopie als Maß für die Austrittsarbeit verwendet wird (vgl. Absatz 3.1.3). Diese Größe ist in zweierlei Weise biasabhängig: Erstens bestimmt der Bias, welche Zustände zum Tunnelstrom beitragen, die i. A. zu verschiedenen $\frac{dI}{dz}(V, z)$ -Abhängigkeiten führen. Und zweitens nimmt bei betragsmäßig großem Bias die Tunnelwahrscheinlichkeit insgesamt zu, d. h. die Spitze befindet sich entsprechend der STM-Abstandsregelung bei größerem Bias weiter weg von der Oberfläche als bei geringem Bias, um denselben Tunnelstrom zu erhalten. $\frac{dI}{dz}(V, z)$ wird damit bei unterschiedlichen Abständen z gemessen. Beide Betrachtungen führen zu einer biasabhängigen Amplituden- aber keiner Phasenänderung im kHz-Frequenzregime. Die Phase resultiert aus den Zeitkonstanten des thermischen Energietransports, die stark von der Wärmeleitfähigkeit und -kapazität der Probe abhängt und nach Arbeiten von Grafström [49] über Ausdehnung von Tunnelspitzen im Bereich von 0...10 kHz liegen kann. Eine mögliche Ortskurve dieses Effektes bei negativem Bias ist in Abb. 4.32(a) skizziert: Die Ortskurve beginnt für langsame Frequenzen (ohne Berücksichtigung eines verfälschenden Einflusses durch die STM-Abstandsregelung) mit einem negativen Strombeitrag (aufgrund des negativen Bias) phasensynchron zur Lichtanregung. Bei höheren Frequenzen folgt die Ortskurve einem Langpassverhalten. Der Effekt wechselt mit dem Bias das Vorzeichen. Da in Referenzexperimenten auf Schichten ohne Farbstoff kein KLS gemessen wird, kann sowohl eine thermische Ausdehnung der Spitze als eine nicht ursächlich mit der Farbstoff-Absorption zusammenhängende Erwärmung der Probe ausgeschlossen werden. Der erste in der Interpretation zu berücksichtigende Prozess ist also eine thermische Ausdehnung des TiO_2 -Netzwerks durch thermische Energie, die von dem angeregten Farbstoff bzw. dem injizierten Elektron in die TiO_2 -Schicht übertragen wird.

Der zweite Effekt ist der Aufbau einer lichtinduzierten Oberflächenladung. Dieser unterteilt sich in zwei Teilprozesse: Erstens injizieren die Farbstoff-Moleküle nach optischer Anregung ein Elektron in das Leitungsband des TiO_2 , welches dann ins Substrat diffundieren kann. Dies führt zum Aufbau einer (positiven) Oberflächenphotospannung, die sich zum Bias addiert und damit je nach Biaspolarität den Tunnelstrom erhöht oder absenkt. Zweitens können aufgrund von Oberflächenzuständen in der Bandlücke Elektronen auch indirekt durch die Lichtanregung thermisch ins Leitungsband angeregt werden und ins Substrat diffundieren. Die so entstandene Spannung wird als Oberflächenthermospannung bezeichnet. Die Effekte müssen *a priori* nicht dasselbe Resonanzverhalten zeigen, da die Temperatur(-änderung) eigene Zeitkonstanten aufweist, von denen die Oberflächenphotospannung nicht betroffen ist. Die Modifikation der Tunnelspannung kann als Ladungsänderung auch direkt über eine Streukapazität in die Tunnelspitze gekoppelt werden. Dies führt zu einem Strombeitrag, der gegenüber dem Tunnelbeitrag um 90° (vorausseilend) phasenverschoben ist. Dies ist das als LLS gemessene Signal. Das LLS (vgl. Abb. 4.17) zeigt ein Bandpassverhalten mit nur einer Resonanzfrequenz. Daher ist es auch in Unkenntnis über den Anteil der beiden Teilprozesse am Signal und möglicherweise unterschiedliche Zeitkonstanten statthaft, diese zu einem Prozess zusammenzufassen. Der LLS-Messung zufolge weist dieser eine Zeitkonstante von ~ 5 kHz auf. Die Funktionsweise der Solarzellen legt die Vermutung nahe, dass die Thermospannung im Vergleich zur

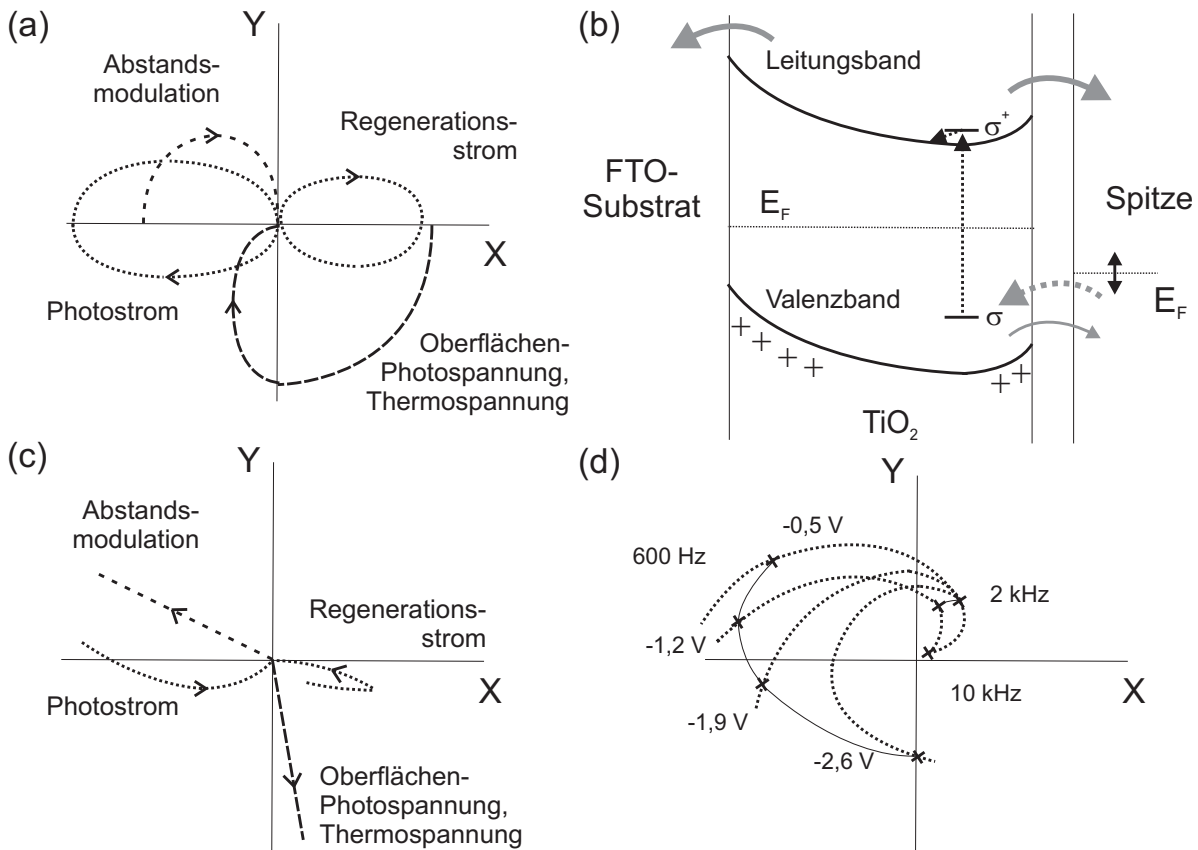


Abbildung 4.32: (a) Mögliche (frequenzabhängige) Ortskurven der lichtinduzierten Strombeiträge bei negativem Bias; (b) Bänderschema zur Erklärung des Photo- und Rekombinationsstroms; (c) mögliche biasabhängige Ortskurven der lichtinduzierten Strombeiträge bei negativem Bias, die Pfeile deuten die Richtung der Ortskurven für wachsenden Biasbetrag an; (d) qualitative Abschätzung einer biasabhängigen Schar (frequenzabhängiger) Ortskurven des KLS (gestrichelte Linien) aus den experimentellen Daten.

Photospannung vernachlässigbar klein ist.

Der entscheidende Parameter, aus dem der aus der Oberflächenladung resultierende Tunnelstrombeitrag folgt, ist die differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}(V)$. Diese korreliert mit der elektronischen Zustandsdichte.¹⁹ Die Biasabhängigkeit der Zustandsdichte gibt somit die Biasabhängigkeit der Amplitude vor, während die Phase wiederum nicht biasabhängig sein sollte. Insbesondere wird an den Bandkanten (wo sich die Zustandsdichte stark ändert) eine entsprechende Zu- bzw. Abnahme erwartet. Abb. 4.32(a) zeigt eine mögliche Ortskurve des Tunnelstrombeitrags aufgrund der Oberflächenladung. Diese entspricht der um -90° phasenverschobenen Ortskurve des LLS mit dem Unterschied, dass das Langpass-Verhalten bei kleinen Frequenzen (ohne Berücksichtigung der STM-Abstandsregelung) entfällt. (Bei kleinen Frequenzen geht die periodische Ladungsänderung (LLS) mit der Zahl der Schwingungsperioden pro Zeiteinheit zurück, die für den Tunnelbeitrag entscheidende Oberflächenspannung der beleuchteten Schicht bleibt aber gleich.) Der zweite in der Interpretation zu berücksichtigende Prozess ist damit eine lichtinduzierte Oberflächenspannung, die einen Tunnelstrombeitrag liefert, der gegenüber dem LLS um -90° phasenverschoben ist.

¹⁹Vgl. Abschnitt 3.1

Als dritter Effekt kommt ein Photostrom in Frage, s. hierzu Abb. 4.32(b). Bei negativem Bias ist die Fermienergie der Spitze unterhalb derjenigen der TiO_2 -Schicht. Bei Beleuchtung können ins Leitungsband injizierte Elektronen zur Oberfläche diffundieren und in die Spitze tunneln. Dies ist das Analogon zu dem in den Absätzen 4.3.3 und 4.3.7 für die Substrat- TiO_2 -Grenzfläche betrachteten Prozess. Dementsprechend wird für diesen Photostrom in erster Näherung eine Phasenverschiebung von 180° zum LLS erwartet, da die Elektronen in umgekehrter Richtung fließen. Als mögliche Ortskurve in Abb. 4.32(a) ist dementsprechend ein Bandpass-Verhalten mit einem negativen Strombeitrag in der Resonanz gezeichnet. Der entscheidende Parameter für den Photostrom ist der Bias. Dieser bestimmt die Effektivität des Sammelns von Photoelektronen in der Spitze. Eine weitere Biasabhängigkeit ist aufgrund folgender Überlegung zu erwarten: Wird der Bias stark negativ, so dass die Fermienergie der Spitze die Valenzbandkante des TiO_2 unterschreitet, können Valenzelektronen in die Spitze tunneln. Damit wird die Valenzbandkante an der Oberfläche partiell entvölkert (man bedenke den langsamen Elektronentransport im TiO_2 !). Dies gilt insbesondere auch für den Farbstoff-Grundzustand und lokalisierte elektronische Zustände, die oberhalb der Valenzbandkante liegen. Die (zumindest weitgehende) Abwesenheit eines schnellen Photostrombeitrags legt nahe, dass die Entleerung indirekt über den Elektronentransport in TiO_2 -Oberflächenzuständen abläuft. Es wird das Elektronenreservoir entvölkert, aus dem der (lokale KLS-)Photostrom gespeist wird. Damit sollte die Amplitude des Photostroms bei stark negativem Bias sinken.

Für die Zeitkonstante existieren zwei Alternativen: erstens ein Photostrom, dessen Elektronen aus dem im Tunnelkontakt zur Spitze stehenden TiO_2 -Partikel ohne Hüpftransport im Netzwerk in die Spitze tunneln. Dieser Prozess sollte im Vergleich zum LLS schnell sein. In den Messungen bei hohen Frequenzen wird ein solcher Beitrag aber nicht (oder nicht merklich) gefunden. Die zweite Variante ist ein Photostrom, der dem langsamen Ladungstransport im TiO_2 unterliegt. Daraus resultiert eine Zeitkonstante, die vergleichbar oder langsamer ist als diejenige des LLS. Ein tendenziell langsames Verhalten wird deswegen erwartet, weil der Ladungstransport im TiO_2 keine echte Diffusion ist, sondern besser durch einen Random walk mit Aktivierungsenergien beschrieben wird, die keine Poisson-Verteilung erfüllen [100]. Damit sinkt die effektive Diffusionskonstante bei geringerer Besetzungsdichte der Zustände. (Höherenergetische Zustände bleiben unbesetzt und niederenergetischere mit entsprechend größeren Aktivierungsenergien tragen den Transport.) Je nach angelegtem Bias wird das Leitungsband des TiO_2 in der Nähe des Tunnelkontakts stark entleert.²⁰ Damit sind auch Biasabhängigkeiten der Zeitkonstante denkbar: Abhängig vom Bias wird das Leitungsband am Tunnelkontakt unterschiedlich effektiv entvölkert, so dass die effektive Diffusionskonstante eine Funktion des Bias wird. Zudem ist oben bereits ausgeführt, dass bei stark negativem Bias das Elektronenreservoir um den Farbstoff-Grundzustand entvölkert wird. Ein damit kleineres Elektronenreservoir macht eine schnellere Zeitkonstante der Entleerung möglich. (Ebenso kann der Standpunkt vertreten werden, dass durch die Entvölkerung der Valenzbandkante die Rekombination wahrscheinlicher wird. Dann entspricht dieses Verhalten der Beobachtung in Absatz 4.3.7, dass ab

²⁰Verstärkend kommt hinzu, dass am Tunnelkontakt große elektrische Felder herrschen, die partiell ins TiO_2 eindringen, wie die tunnelspektroskopischen Messungen im ersten Teil des Kapitels zeigen. Damit tritt Elektronenmigration als zusätzlicher entleerender Transportmechanismus hinzu.

einer gewissen Größenordnung eine kleinere Rekombinationszeit die Resonanzfrequenz erhöht.) Zusammenfassend ist als dritter Effekt ein langsamer Photostrom in Richtung Tunnelspitze in der Interpretation zu berücksichtigen, dessen Amplitude und Phase sich biasabhängig ändern kann.

Viertens ist auch der umgekehrte Prozess denkbar, dass Tunnelelektronen aus der Spitze den Grundzustand von ionisierten Farbstoffmolekülen bevölkern und so zur Regeneration der Farbstoffe beitragen (vgl. die Skizze in Abb. 4.32(b)). Dies ist ebenfalls ein Photostrom, der zur Unterscheidung vom zuvor diskutierten Prozess als Regenerationsstrom bezeichnet wird. Die Tunnelwahrscheinlichkeit für diesen Prozess nimmt mit sinkendem Bias zunächst zu, bis das Potenzial der Farbstoff-Zustände erreicht wird und geht dann auf Null, wenn das Fermi-niveau der Spitze das Niveau der Farbstoff-Zustände unterschreitet. Wie beim Photostrom wird hier von einem Transportprozess über Oberflächenzustände des TiO_2 ausgegangen. Für die Zeitkonstanten gelten analog die für den Photostrom diskutierten Argumente. Insbesondere ist hier ein Hüpftransport in der Bandlücke zur Bevölkering von Farbstoff-Grundzuständen möglich. Hier ist die Zeitkonstante unbekannt und kann daher z. B. deutlich langsamer sein, als für den Ladungstransport im Leitungsband. Als mögliche Ortskurve zeigt Abb. 4.32(a) ein Bandpass-Verhalten mit einem positiven Strombeitrag in der Resonanz. Der vierte zu berücksichtigende Effekt ist somit ein langsamer Rekombinationsstrom, der in umgekehrte Richtung fließt als der Photostrom.

Der fünfte Prozess nach Grafström [49] ist eine direkte Wechselwirkung der optischen Felder mit dem elektrischen Feld der Tunnelbarriere. Aufgrund des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen dem elektrischen Feld und dem Tunnelstrom resultieren nichtlineare Frequenzmischungs- und Gleichrichtungskomponenten. Diese Effekte sind jedoch auf der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zeitskala instantan, so dass sie für das frequenzabhängig variable Signal nicht in Frage kommen.

Zur Interpretation muss schließlich beachtet werden, dass alle Experimente mit eingeschaltetem STM-Regelkreis durchgeführt wurden, da sonst die Etablierung eines Tunnelstroms auf den rauhen Proben nicht möglich ist. Der Regelkreis wird möglichst langsam eingestellt, trotzdem muss bei hinreichend kleinen Modulationsfrequenzen damit gerechnet werden, dass der Regelkreis Teile des Signals durch die Abstandsregelung kompensiert und so Amplitude und Phase verfälscht. Als Test dieses Einflusses dienen die Topographie-Bilder, in denen die scheinbare periodische Höhenmodulation sichtbar wird. Diese Modulation ist bei kleinen Frequenzen sichtbar. Daher sind keine KLS-Daten bei 100 Hz berücksichtigt worden, die Daten bei 300 Hz (nur Abb. 4.24(d)) müssen unter Vorbehalt betrachtet werden. Bei höheren Frequenzen ist die Modulation schließlich gering und insbesondere nicht biasabhängig.

Abb. 4.32(c) deutet für die vier berücksichtigten Effekte das erwartete biasabhängige Verhalten bei fester Frequenz an. Abb. 4.32(d) versucht, anhand der experimentellen Daten den Verlauf der biasabhängigen Schar von (frequenzabhängigen) Ortskurven des (Gesamt-)KLS zu skizzieren, um es den möglichen Einzelbeiträgen gegenüberzustellen. Die folgende Diskussion der Phasenlage des KLS und seiner möglichen Beiträge bezieht sich stets auf einen Vergleich von Abb. 4.32(d) mit 4.32(a) und (c).

Auf Basis der zusammengetragenen Effekte muss das gemessene Signal interpretiert werden. Aufgrund der Vielzahl der Effekte mit teilweise ähnlichen Phasenlagen ist die Zuordnung auf Basis der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Ortskurven und Punkteverteilung in der Phasenebene nicht mit letzter Bestimmtheit eindeutig möglich. Dennoch lässt sich das Problem systematisieren und damit ein erster Schritt zum Verständnis des Systems gehen. Das deutlichste Charakteristikum ist ein starker Strom im 2. Quadranten, der bei kleinen Modulationsfrequenzen und schwach negativem Bias ($\geq -1,2\text{ V}$) am stärksten ausgeprägt ist. Hierfür kommen aufgrund der möglichen Phasenlage (vgl. Abb. 4.32(b)) nur die thermische Ausdehnung oder der Photostrom in Frage. Es gibt einige Argumente, die die Interpretation als Photostrom wahrscheinlicher erscheinen lassen als die thermische Deutung:

- Die Abwesenheit des lichtinduzierten Stroms auf Proben ohne Farbstoff schließt eine Spitzenerwärmung als mögliche Ursache aus. Erwärmung muss alleine durch Absorption von Licht durch den Farbstoff verursacht werden, sofern sie einen Beitrag zum Signal liefern soll. I. d. R. ist jedoch der Beitrag der metallischen Tunnelspitze der dominierende Beitrag zur thermischen Modulation des Tunnelabstands [49].
- Im positiven Biasbereich wird keine Biasabhängigkeit des lichtinduzierten Stroms gemessen, die mit dem Verhalten bei negativem Bias vergleichbar wäre. Da die thermische Ausdehnung unabhängig vom Bias geschieht, kann für einen thermischen Effekt eine besondere Biasabhängigkeit an der Valenzbandkante nur durch ungewöhnliche, stark unterschiedliche Annahmen für $\frac{dI}{dz}$ im Leitungs- und Valenzband erklärt werden.
- Die Vergleichsmessungen mit anderen Farbstoffen zeigen ein analoges LLS, aber einen anderen KLS (und auf Ru(bpy)TBA ein abweichendes Biasverhalten des KLS) als mit N3. Dies weist darauf hin, dass auch der hier diskutierte Prozess biasabhängig ist.²¹ Diese Biasabhängigkeit ist zudem abhängig von dem verwendeten Farbstoff. Dies ist für einen thermischen Effekt schwer verständlich. Der Photostrom ist dahingegen z. B. von der Kopplung der Farbstoff- an die TiO₂-Oberflächenzustände abhängig, die eine solche Abhängigkeit möglich machen kann.
- Bei hohen Frequenzen (bei denen der Effekt der Oberflächenspannung bzw. das LLS gering ist) verbleibt ein biasabhängiger Effekt, der bei -1,2 V einen Beitrag in $-Y$ -Richtung liefert (vgl. die Daten für 2 und 10 kHz, Abb. 4.20). Mithilfe eines Photostroms lässt sich das als einen Bereich deuten, in dem der Photostrom als Funktion des Bias bei gegebener Frequenz maximal ist (negativer Bias, aber Farbstoff-Grundniveaus noch nicht entvölkert) und eventuell auch ein Rekombinationsstrom in den Dunkelzeiten möglich ist. Für einen thermischen Effekt ist diese Biasabhängigkeit nicht offensichtlich.
- Die thermische Erwärmung betrifft die gesamte Schicht. (Der Farbstoff ist in der gesamten Schicht verteilt.) Damit sollte die thermische Ausdehnung der Probe zum über-

²¹An dieser Stelle wird vorausgesetzt, dass aus der Tatsache, dass das durch die Oberflächenspannung verursachte LLS für verschiedene Farbstoffe ähnlich ist, geschlossen werden kann, dass auch der Einfluss der Oberflächenspannung auf den Tunnelstrom ähnlich ist. Daraus folgt, dass dann Photostrom bzw. thermischen Effekt den biasabhängigen Unterschied verursachen müssen, da nach der Interpretation der vorliegenden Arbeit keine weitere Effekte von Bedeutung sind.

wiegenden Teil lateral homogen sein. Der im Experiment beobachtete starke laterale Kontrast, die (auch) im diskutierten Bias- und Frequenzregime die Größenordnung des Gesamtsignals erreicht, müsste also alleine auf eine lateral stark variierende Austrittsarbeit ($\frac{dI}{dz}$) zurückgeführt werden. Der Photostrom ist dahingegen ein Oberflächeneffekt, der eine dementsprechende laterale Variation erwarten lässt.

Zusammenfassend ist ein dominierender Einfluss eines Photostroms für das Verhalten des lichtinduzierten Stroms im negativen Biasbereich bis 2 V wahrscheinlich. Die langsame Zeitkonstante im Bereich von 600 Hz lässt sich wie oben ausgeführt mit einem Transport im TiO_2 mit geringer Ladungsträgerdichte erklären. Weitere Experimente zur Untersuchung einer möglichen thermischen Ursache sind von großer Bedeutung. Im nachfolgenden Ausblick werden hierfür Vorschläge formuliert.

Im Vergleich der möglichen Ortskurven mit dem experimentellen Datensatz ist der Einfluss der Oberflächenspannung (s. Abb. 4.32) bei stark negativem Bias offensichtlich.: Nur die Oberflächenspannung verursachen einen Strombeitrag, dessen Phasenlage an der Grenze zwischen dem 3. und 4. Quadranten liegt, zustandsdichtenabhängig ist und an der Valenzbandkante (bei stark negativem Bias) zunimmt. Die Oberflächenspannung ist zudem über die Existenz des LLS nachgewiesen. Der Tunnelstrombeitrag ist proportional zur elektronischen Zustandsdichte, die an der Valenzbandkante stark zunimmt. Damit wird dieser Effekt mit dem in Abb. 4.22 mit $\frac{dI}{dV}$ korrelierten Beitrag identifiziert. Gleiches gilt für die Leitungsbandkante bei positivem Bias. Dort fällt die Phasenlage von diesem Effekt jedoch mit denen der thermischen Abstandmodulation und des Rekombinationsstroms zusammen. Damit erklären sich die fehlenden Unterschiede der gemessenen Punktverteilungen in der Phaseebene. Diese Experimente sind somit zur Unterscheidung der Effekte weniger interessant.

Neben dem „Ensemble-Verhalten“ der über größeren Oberflächenbereichen bestimmten KLS-Verteilungen sind markante Unterschiede des Verhaltens von Einzelobjekten bis hinunter auf die Längenskala der TiO_2 -Partikel deutlich geworden. Diese sollen abschließend unter Voraussetzung der oben unternommenen Interpretation der einzelnen Strombeiträge gedeutet werden. Bei 2 kHz Modulationsfrequenz (Abb. 4.20(b)) wurden Punkte beobachtet, die unterschiedlich große Y-Komponenten des KLS zeigen und diesbezüglich biasabhängig ihre Position tauschen können. Die horizontale Verschiebung bei -1,2 V ist dahingegen für alle Beispiele ähnlich. (Dem entspricht, dass sich die Gesamtverteilung in Abb. 4.19(b) nach links verschiebt, aber nicht in der Form verändert.) Obiger Interpretation zufolge heisst das, dass bei 2 kHz ein vergleichsweise homogener Photostrom gemessen wird (biasabhängiger horizontaler Beitrag), aber eine lateral variierende Zustandsdichte, die bei unterschiedlichen Energien an unterschiedlichen Stellen besonders hoch ist und damit zu einem variierenden (vertikalen) Beitrag aufgrund der Oberflächenladung führt. An dieser Stelle sei bemerkt, dass bei hohen Modulationsfrequenzen, also kurzen Beleuchtungsintervallen, zunächst Elektronen aus weniger tiefen Elektronenfallen und aus der näheren Umgebung der Tunnelbarriere zum Photostrom beitragen. (Diffusionskonstanten in der in der Simulation des LLS gefundenen Größenordnung von $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ entsprechen einer Diffusionslänge von $\sim 50 \text{ nm}$ für eine Halbperiode bei 2 kHz.)

Bei geringerer Modulationsfrequenz von 600 Hz können mehr Elektronenzustände zum Photo-

strom beitragen. Damit wird dieser deutlich stärker (Abb. 4.21) und variiert lateral in merklicher Weise. Es existieren somit Probenstellen, an denen der Transport von Elektronen aus der weiteren Entfernung des Tunnelkontakts oder aus tieferen Elektronenfallen besser gelingt als an anderen. Bei der Untersuchung einzelner Probestellen (Abb. 4.23) wird neben der hier explizit gemessenen Variation der Zustandsdichte deutlich, dass auch der Photostrombeitrag (X-Komponente in der Phasenebene), sich an unterschiedlichen Stellen anders verhält: Während die Mehrheit der Probenstellen mit sinkendem Bias eine stetige Phasenverschiebung erfährt, sind Beispiele identifiziert worden, bei denen der Photostrom zunächst unverändert bleibt, um dann erst bei stark negativem Bias in den 4. Quadranten zu laufen. Dies deutet darauf hin, dass die Mechanismen, die zur biasabhängigen Abnahme des Photostroms führen, ebenfalls lateral unterschiedlich sind. Sollten die effektiven Diffusionskonstanten in energetisch unterschiedlich tiefen TiO_2 -Oberflächenzuständen den größten Anteil hierzu beitragen, indem sie zu einer unterschiedlich starke Entleerung bei gegebenem Bias führen, lässt sich auch hieraus auf lateral variierende Transporteigenschaften des TiO_2 schließen.

In frequenzabhängigen Experimenten lassen sich Probenstellen unterscheiden, die schnellen bzw. langsamen Transport in dem Regime aufweisen, wo der Photostrom das KLS dominiert (vgl. Abb. 4.24(f)). D. h. die effektive Diffusionskonstante ist lokal unterschiedlich, was einer unterschiedlich guten Sinterung der Teilchen oder einer unterschiedlichen Verteilung der Aktivierungsenergie der Elektronen zum Verlassen von Oberflächenzuständen entsprechen kann.

4.3.9 Ausblick

Auf Basis der vorliegenden Daten sollen einige Vorschläge zu weiterführenden Experimenten formuliert werden. Von großem Interesse sind Experimente mit unterschiedlichen TiO_2 -Schichtdicken, da sich ein unterschiedliches schichtdickenabhängiges Verhalten von thermischer Ausdehnung und Photostrom erhoffen lässt. Eine thermische Ausdehnung betrifft die ganze Schicht, d. h. die Amplitude sollte ggfs. proportional zur Schichtdicke zunehmen. Der Photostrom ist dahingegen nur mittelbar schichtdickenabhängig, z. B. da die Raumladungszone die Bandkrümmung beeinflusst. Außerdem eröffnen Experimente mit dickeren Schichten die Möglichkeit, das in Abb. 4.30 beobachtete Verhalten des Modells, welches Ladungswellen von der Substratgrenzfläche ins TiO_2 aussendet, experimentell zu überprüfen. Falls sich die Voraussage des Modells bestätigt, sind bei hohen Frequenzen retardierte Phasen des LLS von mehr als 90° zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit sind Vergleichsexperimente mit anderen Farbstoffen nur ansatzweise vorgenommen worden. Das Fazit dieser Messungen ist, dass der lichtinduzierte Strom und seine Biasabhängigkeit von dem verwendeten Farbstoff abhängt. Aus einer systematischen Untersuchung von Vergleichsfarbstoffen sind ebenfalls Hinweise zur Unterscheidung des Photostroms von thermischen Effekten zu erhoffen. Insbesondere ist die Ausdehnung der Experimente auf Farbstoffe interessant, die keine Elektronen ins TiO_2 injizieren (also keinen LLS zeigen). Diese sollten ausschließlich thermische Effekte zeigen.

Ein Extremfall von schichtdickenabhängigen Messungen sind Experimente auf TiO_2 -Einzelteilchen oder -aggregaten. Dies ermöglicht die Untersuchung der folgenden Fragestellung: Der

als Photostrom interpretierte Beitrag zum KLS in den vorliegenden Experimenten ist durch einen langsamen Transport in lokalisierten Zuständen gekennzeichnet. Diese Zustände teilen sich in lokalisierte Zustände innerhalb der Nanopartikel und Oberflächenzustände auf [95]. Es stellt sich die Frage, ob der langsame Transport im Elektronenübertrag von Partikel zu Partikel – also durch Einfangen der Elektronen in Oberflächenzuständen – begründet liegt, oder sogar die Leitung innerhalb eines Partikels langsam ist. Von Letzterem geht Nelson [100] in ihrem Modell aus, welches sich auf Experimente von Rothenberger *et al.* [118] stützt, die eine Störstellendichte berichten, die einigen Hundert Elektronenfallen pro Partikel mit 10 nm Radius entspricht. Auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sprechen hierfür, da kein signifikanter KLS-Beitrag bei hohen Modulationsfrequenzen gemessen wird, der von dem TiO₂-Partikel im direkten Tunnelkontakt zur Spitze herrührt. Zur definitiven Beantwortung dieser Frage sind vergleichende Experimente auf einem einzelnen TiO₂-Partikel interessant, bei denen der Transport zwischen den Partikeln entfällt. Auch Messungen auf einer nicht-porösen TiO₂-Schicht können eine wichtige Referenz darstellen, sofern eine Information über die Existenz von Volumen- und Oberflächenzustände in der Bandlücke verfügbar ist.

Desweiteren bieten die vorliegenden Ergebnisse die Grundlage, um Experimente unter Hinzunahme des Elektrolyten durchzuführen und zu interpretieren. Hier stellen sich beispielsweise die Fragen: Verschwindet das langreichweitige Signal völlig, da Ionen im Elektrolyten jeden Ladungsaufbau kompensieren? Oder ist der Ionentransport zwischen dem Netzwerk ausreichend gehindert, dass es in einem Frequenzregime zu einem Signal kommt, welches dann eine zusätzliche Information über den ionischen Transport enthält? Lässt sich im entsprechend gewählten Biasbereich eine „nanoskopische Solarzelle“ betreiben, die einen Photostrom identischer Polarität wie in der realen Zelle zeigt und werden dort die Zeitkonstanten des Elektronentransports in elektrolytfreien Messungen reproduziert? Der Vergleich der Diffusionskonstanten aus der vorliegenden Arbeit mit denen in intensitätsmodulierten Photostrom-Spektroskopie-Arbeiten [165] oder Laserpuls-induzierten Photostrommessungen [132] (mit Elektrolyt) bestimmten Daten deutet darauf hin, dass die Diffusionskonstante sich durch ein mögliches Auffüllen von Oberflächenzuständen seitens des Elektrolyten nicht wesentlich ändert. Zur Durchführung von Tunnelexperimenten in einem leitfähigen Elektrolyten sei auf die Experimente zu einer dynamischen Tunnelmikroskopie in Abschnitt 3.4 verwiesen.

4.4 Zusammenfassung

Im ersten Teil des Kapitels wurden mithilfe von Tunnelspektroskopie-Experimenten die Kennlinien sowie die differentielle Leitfähigkeit auf nanoporösen TiO₂-Schichten unterschiedlicher Dicke (0,1 bis 8 μm) und auf unterschiedlichen Substraten untersucht. Die Schichten zeigen ein halbleitendes Verhalten, wobei auf den beiden Substraten (Platin und FTO) jeweils nur eines der Bänder klar beobachtbar ist. Dies wird auf einen Schottky-Übergang an der Substrat-TiO₂-Grenzfläche zurückgeführt, dessen Sperrrichtung für die beiden Substrate unterschiedlich ist. Damit wird die Fermieenergie des TiO₂ auf einen Wert zwischen denjenigen der Substrate ($E_F^{Pt} = -5,65$ eV, $E_F^{FTO} = -4,4$ eV) lokalisiert (im Vergleich mit Literaturwerten für die Bandpositionen im TiO₂ bedeutet das ein n-Verhalten). Die Tunnelspektren enthalten eine

ausgeprägte Hysterese, die auf die Existenz von lokalisierten Elektronenzuständen des TiO₂-Netzwerks hindeuten. Die Hysterese erschwert die quantitative Bestimmung der Bandpositionen. Die gemittelten Positionen stehen jedoch in Einklang mit der erwarteten Bandlücke von 3,2–3,6 eV [50, 86]. Die dickeren Schichten zeigen einen beträchtlichen Widerstand, der in einem Spannungsteilungseffekt mit dem Tunnelwiderstand zu einer Verbreiterung der scheinbaren Bandlücke führt. Es lassen sich Alterungseffekte an Luft beobachten, die nach einigen Wochen insbesondere eine Verstärkung der Hysterese bewirken. Diese sind für Schichten auf FTO bei Wiederholung des Sintervorgangs reversibel. Schließlich wird eine starke laterale Inhomogenität der elektronischen Eigenschaften der Schichten gemessen, die sich in lokal variierenden Kennlinien übereinstimmend mit dem lateralen Kontrast in $\frac{dI}{dV}$ -Bildern bis hinunter auf die Größenordnung der Einzelpartikel (10–12 nm) beobachten lässt.

Im zweiten Teil des Kapitels wird in lichtunterstützten Tunnelspektroskopie-Experimenten der Ladungstransport von photogenerierten Ladungsträgern in farbstoffbeschichteten TiO₂-Schichten untersucht. Es lassen sich zwei Signale messen: ein langreichweitiges Signal, welches auch nach Zurückziehen der Spitze aus dem Tunnelkontakt fortbesteht sowie eine kurzreichweitige Tunnelkomponente. Die langreichweitige Komponente wird auf die Aufladung des TiO₂ durch Diffusion von den ins Leitungsband injizierten Elektronen ins Substrat zurückgeführt, die über eine Streukapazität in die Spitze gekoppelt wird. Dieses Signal zeigt eine Bandpass-Charakteristik mit einer Resonanzfrequenz bei ~ 5 kHz. In Modellrechnungen wird der Ladungstransport durch Elektronendiffusion und -migration simuliert und durch Anpassung an experimentell ermittelte Ortskurven eine charakteristische Rekombinationszeit der Elektronen sowie eine effektive Diffusionskonstante bestimmt. Die Diffusionskonstante liegt in derselben Größenordnung wie andere z. B. mit intensitätsmodulierten Photostrom-Messungen im Elektrolyten gewonnene Werte [132, 165]. Die Rekombinationszeit ist – z. B. aufgrund der fehlenden Regeneration der Farbstoff-Ionen – geringer als im Elektrolyt. Die kurzreichweitige Komponente und deren Position in der Phasenebene wird ausführlich in Abhängigkeit des Bias und der Modulationsfrequenz studiert. Aus der Fülle in Frage kommender Effekte wird der Einfluss einer Oberflächenphotospannung, deren Aufbau auch zu dem langreichweitigen Signal führt, identifiziert. Bei Frequenzen unterhalb von 2 kHz wird ein sehr charakteristisches biasabhängiges Verhalten in der Nähe der Valenzbandkante beobachtet, welches mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen Photostrom zurückzuführen ist. Es wird eine starke laterale Inhomogenität beobachtet, die sich bis auf die Größenskala des Partikeldurchmessers von 10–12 nm finden lässt. Die lokale Variation des lichtinduzierten Stroms ist somit per lichtunterstützter Tunnelmikroskopie auf Einzelpartikelebene messbar.

5. SNOM/STM mit komplett metallisierten „Apertur“-Spitzen

Gegenstand dieses Kapitels ist die Präparation einer geeigneten Spitze zum simultanen Einsatz als Rastertunnel- und optische Nahfeldsonde. Abschnitt 5.2 führt ein auf Simulationsrechnungen basierendes Konzept aus, eine komplett aber am Apex nur dünn metallisierte Glasfaser Spitze zur Kombination der Vorzüge von Apertur- und aperturloser optischer Rasternahfeld-Mikroskopie (SNOM, engl., scanning near-field optical microscopy) einzusetzen und einen (aufgrund der Komplett-Metallisierung ohne lateralen Versatz möglichen) Tunnelstrom zur Abstandsregelung zu verwenden. Die Fragestellung ist: Lassen sich die Ergebnisse der Simulation experimentell realisieren lassen, oder gehen die ausgezeichneten optischen Eigenschaften der theoretisch betrachteten Struktur durch die Eigenschaften realer Metalle wie Rauigkeit etc. verloren? Zur Klärung werden entsprechende Spitzen präpariert (5.3) und ihre optische Auflösung getestet (5.4). Zunächst folgt eine kurze Einleitung in einige Grundlagen von SNOM. Für tiefergehende Darstellungen sei z. B. auf [59] und Referenzen hierin sowie [48] für eine theoretische Betrachtung verwiesen.

5.1 Grundlagen der optischen Rasternahfeldmikroskopie

5.1.1 Apertur-SNOM

SNOM ist eine Rastersondentechnik, die analog zur elektronischen (STM) oder mechanischen (AFM) Charakterisierung einer Oberfläche nun optische Information mit nanoskopischer Auflösung gewinnen möchte. Dazu gilt es, die Beugungslimitierung der klassischen Optik zu überwinden, die zu einer Auflösungsgrenze bei etwa der halben Wellenlänge, also ~ 250 nm für sichtbares Licht führt. Dies wird erreicht, indem das beleuchtende Licht durch eine Apertur geführt wird, deren Durchmesser kleiner ist als die Wellenlänge. Heisenbergs Unschärferelation für den Ort x und Wellenvektor k_x

$$\Delta x \cdot \Delta k_x \geq \frac{1}{2} \quad (\text{und ebenso für } y) \quad (5.1)$$

macht im qualitativen Verständnis klar [36], dass eine Lokalisierung der Lichtwelle auf einen Aperturdurchmesser a ein nicht-verschwindendes Wellenvektorspektrum $\Delta k_x \geq a^{-1}$ zur Folge haben muss. Ist die Apertur deutlich kleiner als die Wellenlänge, umfasst das Wellenvektorspektrum somit Lateralkomponenten, die deutlich länger sind als der Wellenvektor des einfallenden

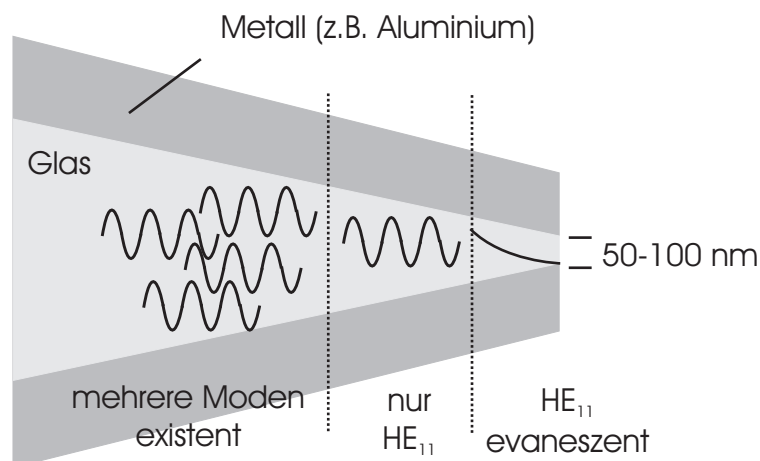


Abbildung 5.1: Skizze einer herkömmlichen Apertur-SNOM-Spitze.

Lichts \mathbf{k} :

$$\Delta k_x \geq a^{-1} \gg |\mathbf{k}| \quad (5.2)$$

Diese Komponenten sind zwangsläufig evaneszent in Ausbreitungsrichtung ($k_z^2 < 0$), um der unveränderten Dispersionsrelation $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \text{const}$ zu genügen. Dieses Licht wird als Nahfeld bezeichnet, da es im Fernfeld aufgrund des evaneszenten Zerfalls verschwunden ist. Mit einfacher Fourieroptik [138] lässt sich erklären, dass zur Auflösung eines kleinen Objektes x ein ausreichend großer (lateraler) Wellenvektor $k_x = \frac{1}{x}$ benötigt wird. Die ortsauflösende Information steckt also im Nahfeld.

Der gängigste Weg zur Herstellung solcher Aperturen geht von einer optischen Faser aus, die angespitzt und – unter Ausnahme einer kleinen Öffnung am Apex – metallbeschichtet wird. (Auf Präparationsmethoden geht Abschnitt 5.3 ein.) Hierdurch wird das Licht auf den Apex der Spitze fokussiert und die Metallummantelung verhindert das Austreten von Streulicht. In Abb. 5.1 ist eine solche Spitze skizziert. Es gibt umfangreiche theoretische Analysen über die Propagation von Lichtwellen in solchen Strukturen (z. B. [92, 104]). Die zentrale Schwierigkeit ist, dass bei etwa 150–200 nm Spitzendurchmesser (abhängig von der verwendeten Wellenlänge) die letzte existierende Wellenleitermode evaneszent wird [104]. Daher ist im Sinne einer hohen transmittierten Intensität ein größerer Spitzenwinkel (vgl. Abb. 5.2 zur Definition des Winkels) interessant, der die evaneszent zu überbrückende Strecke kurz hält. Als Metall wird oftmals Aluminium aufgrund seiner geringen optischen Eindringtiefe im sichtbaren Spektralbereich gewählt. Ein Nachteil der Apertur ist, dass das begrenzende Metall zu einer Feldverstärkung am Rand führt, die Verteilung der optischen Feldstärke ist demzufolge nicht punkt- sondern ringförmig.

In jedem Fall ist der transmittierte Anteil der eingekoppelten Intensität einer SNOM-Spitze gering, typischerweise 10^{-4} – 10^{-7} abhängig von Aperturgröße und Spitzengeometrie [92]. Daher ist der sog. „illumination mode“ (engl., Beleuchtungsmodus) bevorzugt, der das einfallende Licht durch die Apertur führt. Hier können große Lichtintensitäten in die Faser eingekoppelt werden, so dass ausreichend Photonen die Probe erreichen und dann auf anderem Wege effektiv gemessen werden können. Dazu grundsätzlich äquivalent ist der „collection mode“ (engl., Ein-

sammelmodus), der das über einer makroskopischen Fläche angeregte optische Nahfeld durch die Apertur lokal in die Faser einsammelt. Der Nachteil hiervon ist, dass die Beleuchtung einer großen Fläche ggfs. zur Beeinträchtigung der Probe (z. B. dem Ausbleichen von Farbstoffen) führt. Schließlich kann im „illumination-collection mode“ gemessen werden, der die Apertur gleichzeitig zur Beleuchtung und Detektion verwendet, daher also den doppelten Transmissionsverlust verkraften muss. In Abschnitt 2.4 ist eine effiziente Detektionsoptik aufgebaut worden, die ein Ölimmersionsobjektiv mit hoher numerischer Apertur ($NA = 1,40$) verwendet. Hierdurch wird ein breites Spektrum bis zu Komponenten mit hohen lateralen Wellenvektoren eingesammelt, die in Luft (aufgrund des geringeren Brechungsindex im Vergleich zu Glas) nicht mehr ausbreitungsfähig sind, also zum Nahfeld zählen.

Oben folgte aus (5.2), dass die interessanten Nahfeldkomponenten evaneszent in „Ausbreitungsrichtung“ zerfallen. Genauer lässt sich sagen: je größer der laterale Wellenvektor k_x ist, umso größer muss der negative Beitrag von k_z^2 ausfallen, d. h. umso schneller zerfällt die Komponente. Das führt zu einer zweiten auflösungsbegrenzenden Größe, die ebenso zentral ist wie die Aperturgröße: der Abstand zwischen Probe und Aperturspitze. Durch nahfeldoptische Abbildung in unterschiedlichen Abständen zur Probenoberfläche lässt sich demonstrieren, wie die lateral hochaufgelöste Information mit wachsendem Abstand verschwindet [56]. Nahfeldmikroskope bemühen sich also um eine kontrollierte und möglichst nahe¹ Positionierung der Spitze über der Probe. Hierzu bedarf es einer Messgröße zur Abstandsbestimmung, zu der das optische Nahfeld mit seiner Vielfalt an unterschiedlich stark lokalisierten Komponenten und seiner mutmaßlich starken Variation in Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der Probe ungeeignet ist.

Aufgrund seiner extrem starken Abstandsabhängigkeit bietet sich der Tunnelstrom (vgl. Abschnitt 2.1) als Abstandssignal an. In der Tat verwendeten die ersten SNOM-Aufbauten eine STM-Abstandskontrolle [36, 112]. Der leitfähige Teil einer Apertur-SNOM-Spitze ist hierbei die Metallabschirmung (vgl. Abb. 5.1). Durch die starke Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms [16] findet sich eine elektrisch aktive Spitze, die zufällig auf der unteren Fläche der Abschirmung positioniert ist. Daraus folgt i. A. ein Versatz zwischen der Mitte der Spitze und dem Ort des Abstandssignals in der Größenordnung des Durchmessers der Spitze, also ~ 100 nm. Dieser kann zudem während des Scanvorgangs abhängig von der Topographie der Probe variieren. Zudem ist diese Methode auf leitfähige Proben beschränkt. Daher hat sich für die meisten Anwendungen eine Methode der Rasterkraftmikroskopie, die Messung von Scherkräften (engl., shear-force feedback) [155] durchgesetzt. Hierbei wird die Spitze parallel zur Probenoberfläche in Schwingungsresonanz gebracht und die Amplitude optisch oder über eine „Stimmgabel“ als mechanischer Sensor [119] gemessen. Dieses Signal ändert sich, wenn die Spitze bei Annäherung mit der Oberfläche mechanisch wechselwirkt. Der Tunnelstrom ist als Abstandssignal dann interessant, wenn die Probe beispielsweise aus Auflösungsgründen auf glatten Proben sehr nahe an die Oberfläche gebracht werden soll (siehe z. B. [56, 74] oder in dieser Arbeit).

¹Nach (5.2) sollte der Abstand zumindest nicht größer sein als der Aperturdurchmesser.

5.1.2 Aperturlose SNOM

Optische Wellen werden nicht nur in der Transmission einer Apertur lokalisiert, sondern u. a. auch durch Streuung an Objekten. Das obige Unschärfeargument (5.1) findet entsprechend für Streuung an kleinen Streuzentren Anwendung. Aufgrund der hohen optischen Feldverstärkung an der stark gekrümmten Metalloberfläche des Apex [87] bilden metallische Spitzen ein besonderes starkes Streuzentrum, welche eine Wechselwirkung von Nah- und Fernfeldmoden vermittelt. Aperturlos wird daher SNOM betrieben, in dem die Probe global beleuchtet wird und eine Metallspitze über diese Probe geführt wird, die dann lokal Nahfeldkomponenten ins Fernfeld streut, welches üblicherweise in einer konfokalen Detektion gemessen wird [69].

Die zentrale Schwierigkeit dieser Methode ist die starke Untergrundintensität, die trotz konfokaler Detektion das Signal überlagert. Dem wird mit einer Modulation des Abstandes zwischen Spitze und Probenoberfläche und Lock-in-Detektion des Signals begegnet, die primär das Nahfeld am Spitzenapex und nicht den Untergrund erfasst. Die Detektion höherer Harmonischer erhöht die Effizienz der Untergrundunterdrückung weiter, so dass im Ergebnis Auflösungen von etwa $\lambda/100$ erreicht werden [70]. Im sichtbaren Spektralbereich ($\lambda = 632 \text{ nm}$) zeigen Martin *et al.* [88] mit zwei sich gegenüberstehenden Spitzen einen rein optischen Kontrast mit einer lateralen Auflösung von 5 nm. Damit hat aperturlose SNOM ihr Untergrundproblem im Hinblick auf die optische Auflösung gelöst und scheint in dieser Hinsicht Apertur-SNOM überlegen zu sein. Gleichwohl ist die optische Intensität auf der Probe weiter vorhanden: eine lokale Beleuchtung und die schonende Abbildung lichtempfindlicher Proben (man denke etwa an Farbstoffmoleküle) ist so ohne Weiteres nicht möglich. Die Abstandskontrolle geschieht wie oben mit einer Methode der Rasterkraft- oder Rastertunnelmikroskopie.

5.2 Komplett metallisierte „Apertur“-Spitzen

Abb. 5.2 stellt die im Folgenden diskutierte komplett metallbeschichtete Spitze schematisch dar. Diese Spitze soll analog zu einer Aperturprobe im „illumination mode“ eingesetzt werden. In theoretischen Arbeiten ist für eine solche Struktur ein hohes Potenzial an optischer Feldlokalisierung und hieraus resultierendem Auflösungsvermögen vorhergesagt worden. Novotny *et al.* [105] berechnen Contourdarstellungen für das elektrische Feld $|\mathbf{E}|^2$ in der Ebene senkrecht zur Symmetrieachse in einem Abstand von 1 nm vor der Spitze. Am Beispiel einer Aluminiumbeschichteten Glasspitze wird dort gezeigt, dass die Metallschicht auf dem Spitzenapex – im Gegensatz zur Apertur – zu einem punktförmigen Lichtfleck führt. Die Ausdehnung dieses Flecks ist in einem großen Bereich weitgehend unabhängig vom Spitzenwinkel, sondern hängt maßgeblich von der Dicke des Metalls auf dem Apex ab, wobei dünne Schichtdicken die beste Lokalisierung liefern. In den Rechnungen werden für eine Schichtdicke von 3–10 nm, einen Radius der Glasspitze von 10 nm und die Wellenlänge von 488 nm Halbwertsbreiten der elektrischen Feldstärke zwischen 20 und 40 nm erhalten. In gewissem Maße stellt dieses Konzept die Verbindung von der klassischen Apertur- und aperturlosen SNOM dar: Die Feldverteilung an der Spitze wird bestimmt durch die Feldverstärkung an einer stark gekrümmten Metalloberfläche, die Beleuchtung geschieht jedoch durch die Spitze und vermeidet so eine großflächige

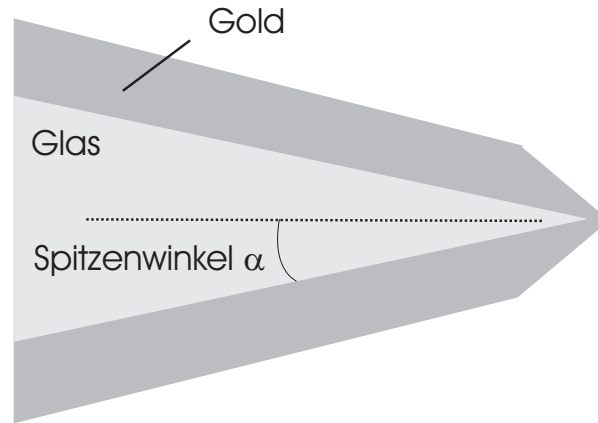


Abbildung 5.2: Skizze der komplett metallbeschichteten Glasfaserspitze.

Beleuchtung der Probe.

In demselben Artikel errechnen Novotny *et al.*, dass Gold- oder Silber-beschichtete Spitzen Oberflächenplasmonenanregungen im grünen (~ 530 nm) bzw. nah-ultravioletten (~ 380 nm) Spektralbereich zeigen. Diese führen zu einer weiteren Verbesserung der optischen Feldlokalisierung. Es liegt daher nahe, hier mit Gold-beschichteten Spitzen zu arbeiten, da Gold zudem inert genug ist, um als Tunnelspitze an Luft in Frage zu kommen. STM als Abstandskontrolle ermöglicht eine sehr nahe und reproduzierbare Positionierung an der Oberfläche, die etwaige hoch-evaneszente Feldkomponenten zum Tragen kommen lässt. Die in Abb. 5.2 gezeigte Struktur hat ihre topographische Spitze zudem in der Mitte der Gesamtspitze, d. h. die Aufnahme des STM-Bildes bzw. die Abstandskontrolle geschieht mit nur geringem lateralen Versatz zum optischen Bild.

Nach den oben zitierten Rechnungen hängt die Feldlokalisierung in einem weiten Bereich (bis etwa $\alpha \approx 50^\circ$) nicht vom Spitzenwinkel ab, gleichwohl nimmt die optische Transmission aber um mehrere Größenordnung zu. Daher werden in Abschnitt 5.3.5 doppelwinklige Strukturen präpariert. Diese weisen am Apex, wo die Wellenleitermoden verschwinden bzw. evaneszent werden, einen höheren Spitzenwinkel auf. Im breiteren Teil der Spitze spielt die Länge eine untergeordnete Rolle, da hier noch propagierende Wellenleitermoden für eine verlustärmere Lichtleitung sorgen.

Gleichzeitig mit den Experimenten dieser Arbeit sind mit einem anderen Ansatz zur Kombination von Apertur- und aperturloser SNOM beeindruckende Ergebnisse erzielt worden: Frey *et al.* [45] lassen per Elektronstrahl-Abscheidung eine Spitze auf einer herkömmlichen Aperturprobe wachsen. Durch seitliche Bedampfung mit Aluminium wird die Spitze metallisiert und generiert dann ebenfalls eine lokale Feldverstärkung an der Metalloberfläche – beleuchtet durch die Apertur. Damit ist es gelungen, einzelne Fluoreszenzfarbstoffe mit einer Auflösung von 25 nm abzubilden.

5.3 Präparation

5.3.1 Rasterelektronen-Mikroskopie zur Kontrolle der Spitzenpräparation

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein schnelles und zuverlässiges Mittel zur Abbildung von STM- oder SNOM-Spitzen. Sie wird zur Optimierung und Kontrolle der einzelnen Präparationsschritte eingesetzt. Elektronenmikroskope nutzen die im Vergleich zu sichtbarem Licht kürzere Wellenlänge eines Elektronenstrahls von einigen 100 eV bis einigen 10 keV, um örtliche Information auf Nanometer-Längenskalen zu erhalten. In der Rasterelektronenmikroskopie wird der Elektronenstrahl über die Probe gerastert und die an der Oberfläche erzeugten Sekundärelektronen an verschiedenen möglichen Positionen gemessen. Um elektrostatische Aufladungen zu vermeiden, müssen die Proben in geringem Maße leitfähig sein. Dies ist für die hier präparierten Spitzen naheliegenderweise der Fall. Elektronenmikroskope gehören zu den kommerziellen erhältlichen, weit verbreiteten Standardmethoden und sind daher an dieser Stelle nicht eingehender erklärt. Die Bilder sind entweder mit dem Mikroskop 1530 Gemini der Fa. LEO (jeweils gekennzeichnet mit „1530G“) oder S-900 der Fa. Hitachi (Japan, gekennzeichnet mit „S-900“) aufgenommen worden.

Die Bilder lackbeschichteter Spitzen werden im Folgenden bei vergleichsweise hohen Spannungen von 10 bis 30 keV aufgenommen. Dies geschieht aus dem folgenden Grund: Je höher die Energie, desto größer ist die Eindringtiefe des Elektronenstrahls in die Probe. Bei den genannten Energien reicht die Eindringtiefe aus, um teilweise durch die Lackmaske hindurch die Goldschicht der Spitze zu erreichen. Da der materialabhängige Kontrast in der REM mit der Ordnungszahl stark zunimmt, sind so die Goldschicht hell und die (kohlenstoffhaltige) Lackschicht als grauer Schleier in einem Bild erkennbar. Hohe Strahlenergien können Proben tendenziell beschädigen und in der Tat wird eine Beeinträchtigung der Lackmaske nach der Aufnahme von Bildern mit starker Vergrößerung beobachtet. Deswegen werden Lackmasken nach REM-Aufnahmen zur weiteren Präparation nicht mehr verwendet. Die Goldschichten werden von dem Elektronenstrahl nicht modifiziert.

5.3.2 Glasfaserspitzen durch chemisches Ätzen

Es gibt verschiedene Verfahren zur Herstellung von Glasfaserspitzen für den Einsatz in SNOM. Glasfasern können unter Erwärmung (durch einen Laser oder andere lokale Heizmethoden) gezogen werden, so dass sich zwei Spitzen bilden [46]. Die Alternative sind verschiedenen Ätzverfahren, die durch geeignete Konvektion der Ätzlösung in einer speziellen Geometrie zur Herausbildung einer Spitze führen (an einer Öl-Ätzlösungsgrenzfläche [122] oder in der Kunststoffummantelung [136]). In der vorliegenden Arbeit wird ein Ansatz von Monobe *et al.* [94] verfolgt, der die Ionendotierung des wellenleitenden Kerns der Glasfaser nutzt, um eine Ätzlösung zu finden, deren Ätzwirkung für diesen Kern im Vergleich zur Restfaser abgesenkt ist. Die Differenz der Ätzgeschwindigkeit führt zum Herausbilden einer Spitze. Dieses Verfahren ist auf spezielle Glasfasern (GeO₂-dotierte² Gradientenindex-Fasern) beschränkt, zeichnet sich jedoch

²Möglicherweise gibt es andere Dotierungen, die ein ähnliches Verhalten in der Ätzlösung zeigen; dies ist dem Autor aus der Literatur jedoch nicht bekannt.

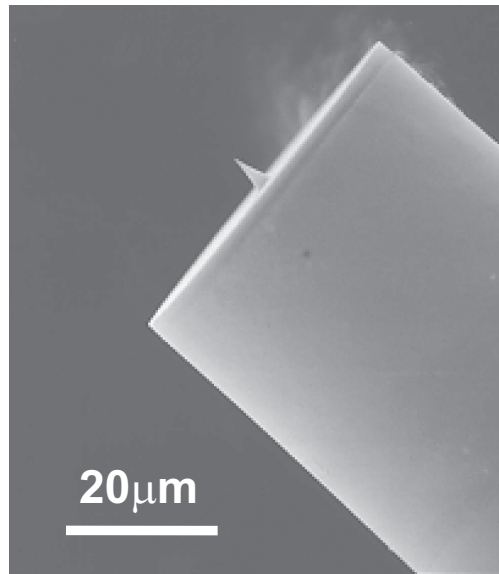


Abbildung 5.3: REM-Aufnahme (S-900, 20 keV) einer Spitze nach den Ätzschritten in NH_4F -HF-Lösung. Für einen besseren Kontrast im Elektronenmikroskop ist die Spitze bereits mit Gold beschichtet.

durch eine höhere Stabilität als obige Verfahren und – wie im Folgenden gezeigt – eine große Freiheit in der Wahl des Spitzenwinkels bis hin zur Präparation von Mehrwinkel-Strukturen aus.

Die Präparation verwendet eine Quarzglasfaser (Fa. Mitsubishi, Japan; Durchmesser $125\ \mu\text{m}$) mit einem $23\ \text{mol}\% \text{GeO}_2$ -dotierten Kern (Kerndurchmesser $8\ \mu\text{m}$). Ein erster Ätzschritt wird in einer Lösung des Volumenverhältnisses aus $\text{NH}_4\text{F}(40\ \text{wt}\%) : \text{HF}(50\ \text{wt}\%) : \text{H}_2\text{O}$ von $1,7 : 1 : 1$ durchgeführt. Diese Lösung führt zu gleichmäßigem Ätzen von Hülle und Kern und nach 90 min ist der Faserdurchmesser auf $40\ \mu\text{m}$ reduziert. Durch den reduzierten Faserdurchmesser ist der Toleranzwinkel größer, um den die Spitze beim Einbau ins STM gegen die Oberflächennormale der Probe gekippt sein kann, ohne dass der Rand des „Plateaus“ anstelle der Spitze den Tunnelkontakt bildet (vgl. Abb. 5.3). Anschließend wird die Faser ebenfalls 90 min einer Lösung der gleichen Komponenten in den Verhältnissen $10 : 1 : 1$ ausgesetzt. Die stärkere Abpufferung durch NH_4F hat eine abgesenkte relative Ätzgeschwindigkeit des ionendotierten Kerns im Vergleich zur Hülle zur Folge, so dass sich eine Spitze bildet (s. Abb. 5.3). Der Spitzenwinkel beträgt $\alpha = 11^\circ$.

5.3.3 Goldbeschichtung der Spitzen

Die Beschichtung der Spitze mit Gold geschieht in einer thermischen Aufdampfanlage (Fa. Leybold). Ein Motor dreht die Spitze während des Aufdampfvorgangs mit etwa 1 Hz um die eigene Achse, um eine homogene Schichtdicke zu erreichen. Der Winkel zwischen Spitze und Aufdampfrichtung β (s. Abb. 5.4) wird mit $\beta = 55^\circ$ so gewählt, dass das Gold unter vergleichsweise großem Winkel auf die Mantelfläche der Spitze trifft (im Vergleich zur Stirnfläche der Faser, vgl. Abb. 5.3). Als Verdampfungsmaterial wird hochreines Gold ($\geq 99,999\%$) verwendet. Unter das Gold wird eine $\sim 2\ \text{nm}$ starke Chrom-Adhäsionsschicht aufgedampft. Die Schicht-

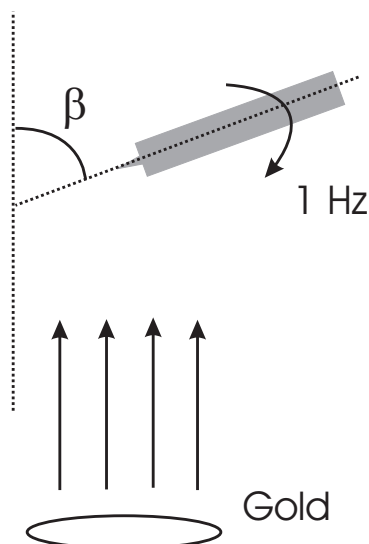


Abbildung 5.4: Skizze der Spitzenbedampfung mit Gold.

dicke des Goldmantels auf der Spitze wird so groß gewählt, dass ohne Apexmodifikation in einem Experiment analog zu den in Absatz 5.4.1 beschriebenen keine Transmission der Spitze messbar ist. Damit beträgt sie ~ 200 nm (gemessen im REM nach teilweiser Freisetzung der Glasspitze durch längeres Ionenätzen, vgl. Absatz 5.3.4). Die Aufdampfrate ist 1 nm/s.

Im Laufe der Charakterisierung der Spitzen im Rastersondenmikroskop (vgl. Abschnitt 5.4) wurde die eingekoppelte Laserintensität erhöht, so dass eine dickere Goldbedampfung notwendig wurde. Die Goldschichtdicke wurde auf ~ 400 nm verdoppelt und der Aufdampfwinkel auf $\beta = 45^\circ$ verändert, um die Stirnfläche der Spitze besser abzuschirmen. In der Präparation ändert sich nur die Ätzzeit in Absatz 5.3.4. Die Vorstellung der Präparation geschieht mit Beispielen des dünneren Goldmantels, in Absatz 5.3.4 ist dann ein Beispiel mit dickerem Gold gezeigt.

5.3.4 Apexmodifikation

Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 5.2 muss die Dicke des Goldmantels am Apex verringert werden. Hierzu stehen die beiden folgenden Verfahren zur Verfügung.

Nasschemisches Ätzverfahren

Für ein nasschemisches Ätzverfahren wird die goldbeschichtete Spitze mit einer Ätzmaske aus einem handelsüblichen Metallschutzlack beschichtet, die die gesamte Spitze mit Ausnahme des unmittelbaren Apex bedeckt. Zur Kontrolle der aufgetragenen Lackmenge (und damit der Größe der freibleibenden Fläche um den Apex) dient die durch Wahl der Lacklösung bedingte Viskosität η , Dichte ρ_m und Oberflächenspannung σ sowie die Herausziehggeschwindigkeit v_{wd} aus der Lösung. Im Fall eines planaren Substrates und kleiner Geschwindigkeiten (d. h. kleiner Kapillaritätszahl) ergäbe sich für die Dicke der aufgetragenen Schicht die Proportionalität

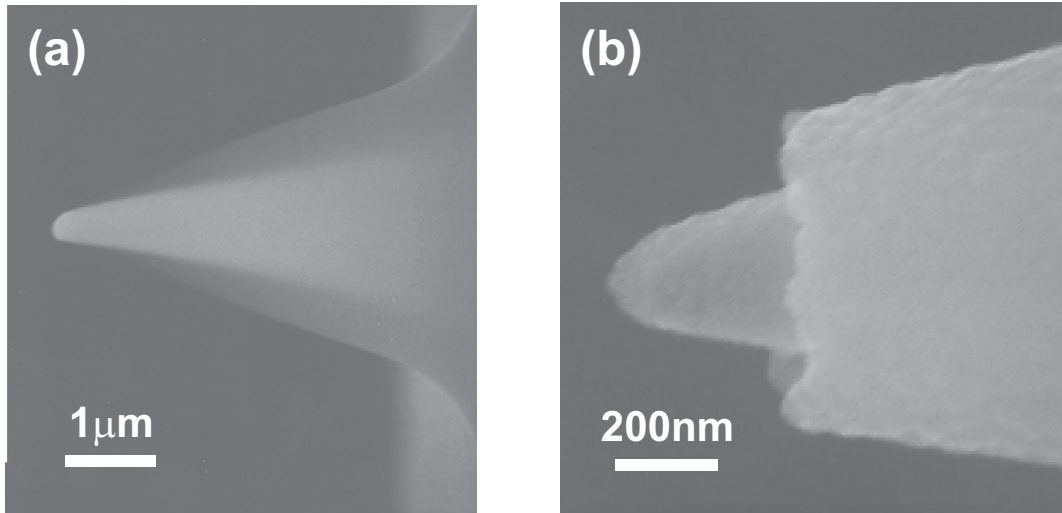


Abbildung 5.5: (a) Spitze mit Ätzmaske für die nasschemische Apexmodifikation; (b) fertige Spitze nach chemischem Ätzen und zweiter Goldbedampfung (REM-Aufnahmen, S-900, 25 keV).

[162]

$$d \propto \frac{(\eta \cdot v_{wd})^{\frac{2}{3}}}{\sigma^{\frac{1}{6}} \cdot \sqrt{\rho_m}} \quad (5.3)$$

Nach dem Eintauchen verbleibt die Spitze 60 s im Lack und wird dann mit etwa $v_{wd} = 5 \text{ cm s}^{-1}$ herausgezogen. Unmittelbar hiernach wird die Spitze zum Trocknen mit dem Apex nach oben gedreht. Dadurch bildet der Lack einen größeren Kontaktwinkel auf der Spitze und zeigt überraschenderweise mehr Lack auf der Spitze als bei Fasern, die mit dem Apex nach unten getrocknet wurden. Dies erklärt sich vermutlich dadurch, dass beim Drehen der Spitze Beschichtungsmaterial von der Faserkopffläche um die Spitze in deren Mitte gesammelt wird (vgl. die Struktur der Faser in Abb. 5.3). In einer KI:I₂:H₂O-Lösung wird das Gold dann selektiv auf dem unbedeckten Apex entfernt. Die Lösung wird hierfür im Gewichtsverhältnis von 20:1:400 gemischt und dann vor der Anwendung nochmals 20-fach in H₂O verdünnt. Hierin beträgt die optimale Ätzzeit 90 s. In einem zweiten Aufdampfschritt (wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben) werden dann etwa 20 nm Gold auf dem Apex aufgebracht. Abb. 5.5 zeigt eine Spitze nach aufgebrachtter Ätzmaske sowie nach abgeschlossener Präparation inklusive der zweiten Goldbedampfung. Die Apertur nach dem Ätzschritt schwankt jedoch z. T. merklich. Auf diese Weise sind die Spitzen für die Arbeiten [96, 97] präpariert worden. In dieser Arbeit wurde die Präparation mit dem im folgenden Abschnitt beschriebenen Verfahren modifiziert, um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen und der von Novotny *et al.* [105] berechneten Struktur näher zu kommen.

Strukturierung im parallelen Ionenstrahl

Zu diesem Verfahren wird die Spitze ebenfalls mit einer Ätzmaske überzogen. Hierfür wird der Photolack ma-P 1275 mit dem zugehörigen Verdünner ma-T 104 (Fa. Microresist) im Verhältnis 1:2 verwendet, da hiervon die Ätzraten des Ionenätz-Verfahrens in der Arbeits-

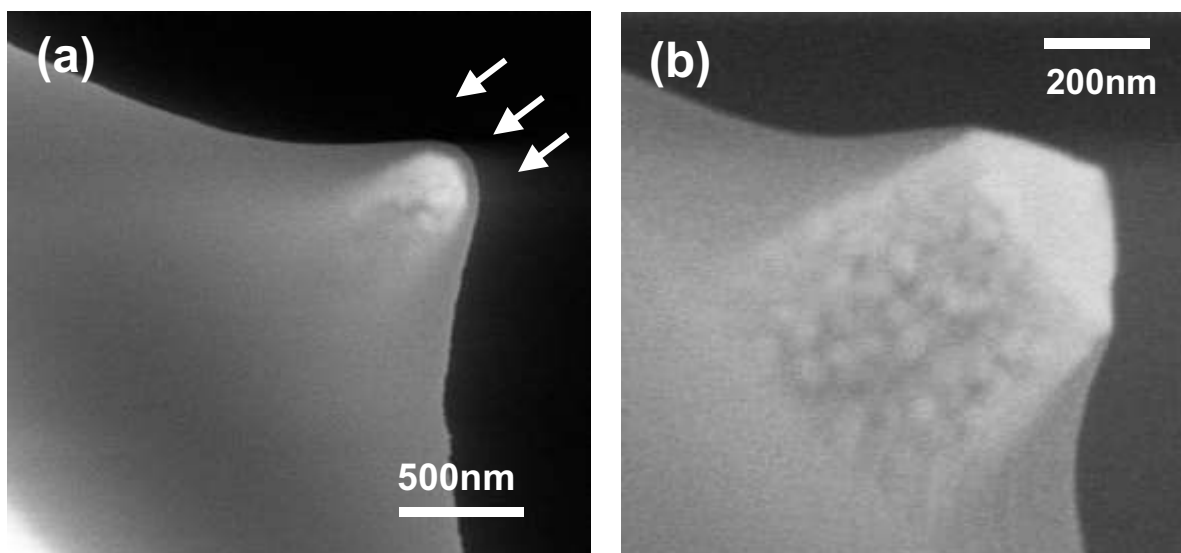


Abbildung 5.6: (a) Spitze mit Ätzmaske zur Apexmodifikation im parallelen Ionenstrahl, die Pfeile zeigen die Ätzrichtung des Ionenstrahls an; (b) fertige Spitze nach dem Ionenätzverfahren (REM-Aufnahmen, 1530G, 10 keV).

gruppe bereits bekannt sind. Die Spitze wird nach dem Eintauchen 20 s in der Lösung belassen und dann mit $v_{wd} = 2,4 \text{ cm s}^{-1}$ herausgezogen. Das Ergebnis zeigt Abb. 5.6(a). Das Freibleiben des Apex ist nicht mehr notwendig. Die so präparierte Spitze wird in eine Vakuumkammer ($5 \cdot 10^{-6}$ mbar, Fa. Roth+Rau) eingebaut und ein Ätzgas aus Argon und Sauerstoff (46% Ar und 54% O₂, Arbeitsdruck etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar) eingelassen und durch Anlegen einer Ionisationsspannung ein Plasma gezündet. Positive Ionen werden mit Hilfe von Gitterelektroden beschleunigt, durch Elektronenbeschuss neutralisiert und frontal auf die Spitzen gelenkt (vgl. die Pfeilmarkierung in Abb. 5.6). Es kommt zu einem physikalischen Ätzprozess (v. a. durch Argon-Atome, welche schwerer sind als Sauerstoff) und eine chemische Oxidation durch die Sauerstoff-Atome. Das Gasgemisch ist so gewählt, dass die Abtrageraten für den Polymerlack und das Gold in etwa gleich sind, der Winkel der Ätzmaske also in das Metall übertragen wird. Durch Wahl der Ätzzeit und Kontrolle im Rasterelektronenmikroskop wird der Präparations-schritt auf eine verbleibende Golddicke am Apex von etwa 20 nm optimiert. Die Wahl der Ätzparameter hängt im Einzelnen von der verwendeten Anlage ab, als Richtwert lässt sich die Beschleunigungsspannung von 600 V und die Ionenstromdichte auf der Probe von $\sim 20 \text{ mA/cm}^2$ angeben. Nach einer Ätzzeit von 12 min ergibt sich eine Struktur wie in Abb. 5.6(b) gezeigt. Vielversprechend für die spätere STM/SNOM-Verwendung ist, dass der Ionenstrahl eine Selbstschärfung der Spitze bewirkt, der Winkel am Apex beträgt $\sim 110^\circ$. Zudem ist die unerwünschte Stufenstruktur des nasschemischen Verfahrens (vgl. Abb. 5.5(b)) beseitigt und das Gold zeigt nicht mehr die typische Kornstruktur von aufgedampften Gold. Vor Verwendung wird die Spitze im 30-minütigen Aceton-Bad von dem Polymerlack befreit.

Die Spitzen mit erhöhter Goldschichtdicke ($\sim 400 \text{ nm}$, vgl. o.) müssen länger (18 min) geätzt werden, um dieselbe Golddicke am Apex zu erhalten. Ein solche Spitze ist in Abb. 5.7 gezeigt. Der Spitzenwinkel der Goldummantelung ist in etwa identisch zu dem zuvor gemessenem (55° ,

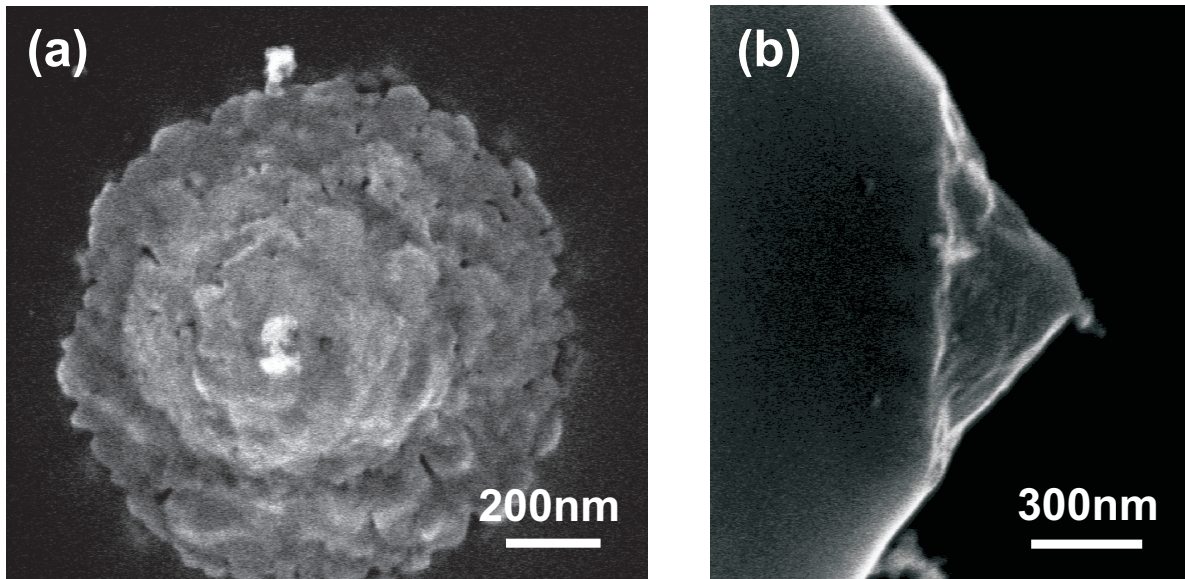


Abbildung 5.7: REM-Aufnahmen (1530G) einer SNOM-Spitze mit erhöhter Golddicke vor der Entfernung der Lackmaske; (a) Draufsicht, 3 keV; (b) Seitenansicht, 10 keV.

vgl. Abb. 5.6(b)). Wie dort ebenfalls beobachtet, ist die Kornstruktur des aufgedampften Goldes durch eine andere Oberflächentopographie ersetzt, die sich in der Draufsicht auf die Spitze (Abb. 5.7(a)) aber ebenfalls zerfurcht darstellt.

5.3.5 Doppelwinklige Spitzen

Der Spitzenwinkel kann über die NH_4 -Konzentration in der Ätzlösung eingestellt werden: Mit zunehmendem NH_4F -Anteil nimmt die Ätzgeschwindigkeit des Kerns relativ zu der der Hülle stärker ab und der Spitzenwinkel wird kleiner. Somit können durch sequentielles Ätzen in zwei unterschiedlichen Lösungen doppelwinklige Strukturen erzeugt werden [120]. Dies ist in der Anwendung interessant, um die optische Transmission der Spitze zu optimieren, in dem der Abstand zwischen Apex und dem Punkt gekürzt wird, an dem die letzte Wellenleitermode evaneszent wird (vgl. Abschnitt 5.1.1).

In der Präparation wird der erste Ätzschritt (vgl. Abschnitt 5.3.2) in einer etwas stärker abgepufferten Lösung (NH_4F (40 wt%) : HF (50 wt%) : H_2O im Volumenverhältnis von 1,85 : 1 : 1, Ätzzeit 130 min) durchgeführt, in der die Ätzgeschwindigkeit des Faserkerns bereits leicht gegenüber der der Hülle abgesenkt ist. Es bildet sich ein großer Spitzenwinkel von $\alpha_2 = 41^\circ$. Im zweiten Ätzschritt wird dann die gleiche Lösung wie oben verwendet, welche den Faserkern im Vergleich zur Hülle langsamer ätzt als die zuvor verwendete Lösung. Hierdurch wird die Spitze um einen Teil mit dem kleineren Winkel $\alpha_1 = 11^\circ$ verlängert, der auch oben in der 10 : 1 : 1-Lösung erhalten wurde. Dies gewährleistet eine Mindestlänge der Spitze, so dass bei leichter Kippung der Spitze im STM nicht ein Punkt auf dem „Plateau“ anstelle der Spitze den Tunnelkontakt bildet. In Abb. 5.8 sind diese Strukturen abgebildet. Es konnte gezeigt werden, dass sich Spitzenlänge und -durchmesser am Winkelwechsel in einer linearen Abhängigkeit von der zweiten Ätzzeit wählen lassen, wie in Abb. 5.8(d) demonstriert. Der Spitzenwinkel am

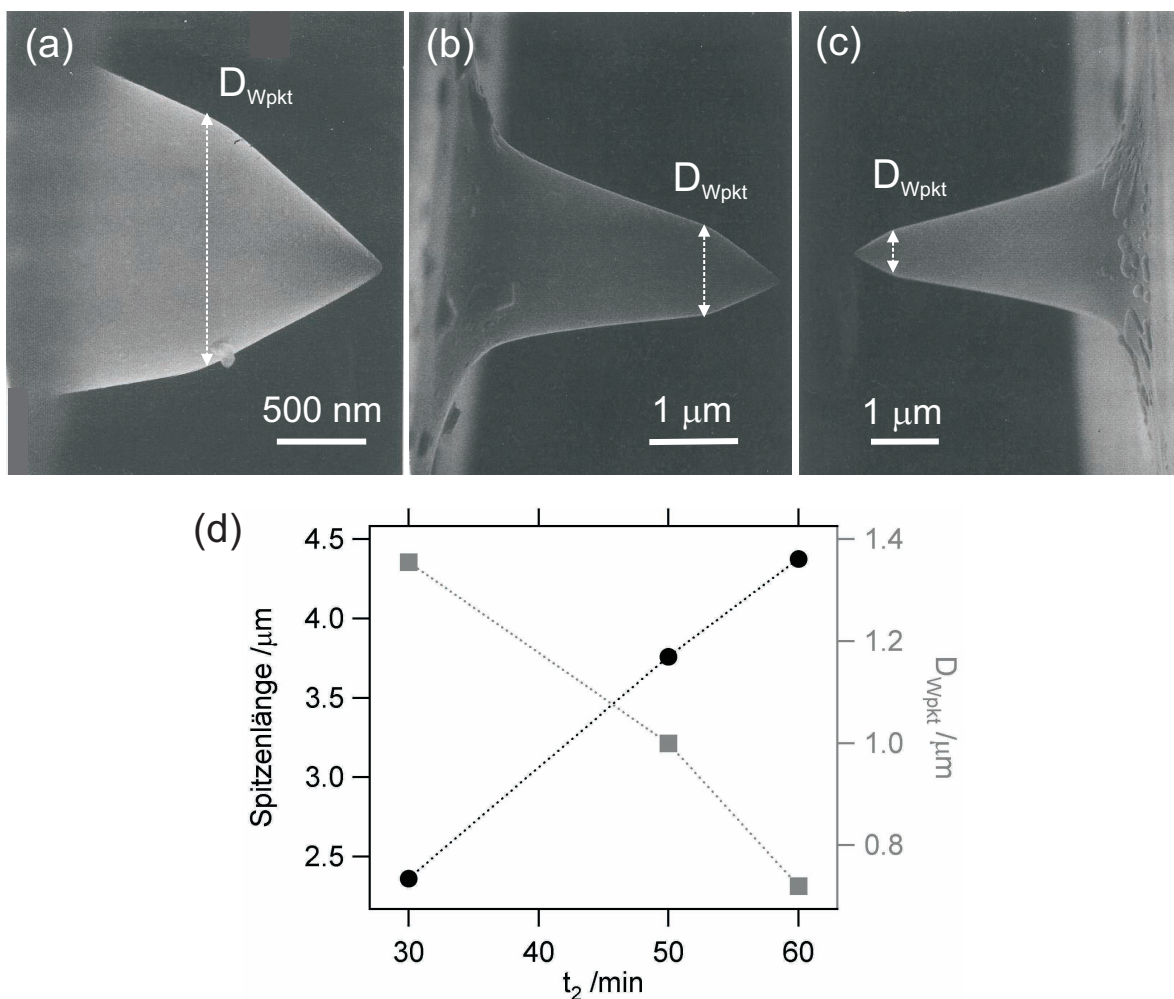


Abbildung 5.8: (a)–(c) REM-Aufnahmen (S-900, 30 keV) geätzter Spitzen mit unterschiedlicher Ätzzeit t_2 des zweiten Ätzschritts; (d) hieraus extrahierte Entwicklung der Spitzenlänge (schwarz) und des Durchmessers D_{Wpkt} an der Stelle, an der sich der Spitzenwinkel ändert (grau).

Apex wird im zweiten Ätzschritt (durch die andere Dynamik der Ätzlösung um die längere Spitze) ebenfalls beeinträchtigt und liegt dann zwischen $32^\circ \leq \alpha \leq 35^\circ$.

Der Autor hat doppelwinklige Spitzen in anderen Zusammenhängen in SNOM eingesetzt [96, 97], in denen eine hohe Transmission der Spitze im Zentrum des experimentellen Interesses lag. Im Rahmen der in dieser Arbeit vorgestellten Strategie komplett metallisierter Spitzen sind doppelwinklige Strukturen ein möglicher Weg zur Realisierung dickerer Goldschichten am Apex (bei weiterhin ausreichend hoher Nahfeldtransmission) als eine Option zur Lösung der in Abschnitt 5.4.3 diskutierten Probleme.

5.4 Nahfeldoptische Charakterisierung

5.4.1 Abstandsabhängigkeit des optischen Signals

Als erster Test, ob die präparierte Spitzenstruktur Nahfeldlicht erzeugt, wird die Transmission im Rastersondenmikroskop als Funktion des Abstands zur Probenoberfläche untersucht.

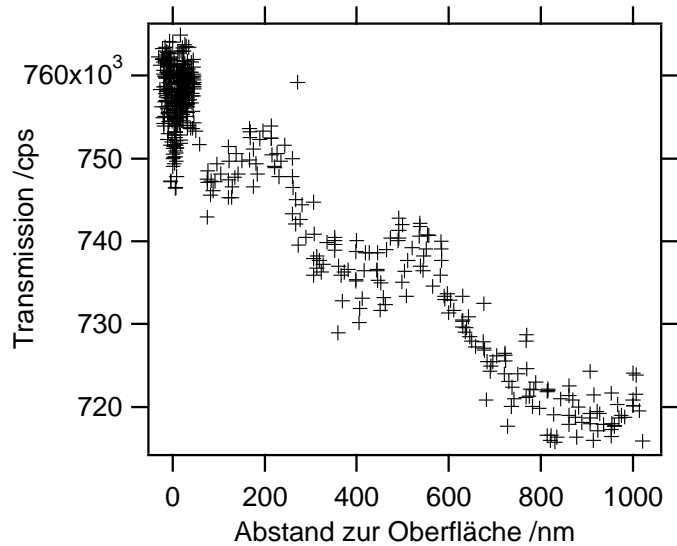


Abbildung 5.9: Transmission der SNOM-Spitze in ein ITO-Substrat als Funktion des Abstands zur Probenoberfläche, zehn Abstandsmessungen gemeinsam aufgetragen.

Nahfeldlicht ist evaneszent in Ausbreitungsrichtung, d. h. die Kopplung in das Substrat verschwindet, während die Spitze auf der Größenordnung der Abklinglängen der optischen Feldkomponenten zurückgezogen wird. Das Licht kann nur dann den Detektor erreichen, wenn es von der Probe in Fernfeldlicht gewandelt wird. Für den Test dient ein mit 50 nm ITO beschichtetes Mikroskopgläschen (Fraunhofer-Institut IST, Braunschweig), in dem aufgrund seines höheren Brechungsindex ($n \approx 1,5$) ein Teil des (in Luft) evaneszenten Lichts ausbreitungsfähig ist. Nach der Definition der numerischen Apertur des Objektivs ist der maximale einsammelbare laterale Wellenvektor $k_{\perp} = \frac{NA}{n} \cdot |k|$. Aus dem hierzu gehörenden Wellenvektor in Ausbreitungsrichtung ergibt sich in Luft bei der Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm ein evaneszenter Abfall mit der charakteristischen Länge von 86 nm. Die abstandsabhängige Abnahme der Transmission zeigt den Anteil dieses Nahfeldspektrums bezogen auf das Fernfeld (und einen Defokussierungseffekt bei großen Abständen). Zur Charakterisierung wird die Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm im grünen Spektralbereich verwendet, in welchem ggfs. eine erhöhte Feldlokalisierung am Apex durch eine oberflächenplasmonische Anregung der Goldstruktur erwartet wird [105]. Im Experiment wurde während der Transmissionsmessung die Spitze mithilfe des Piezos jeweils zehn Mal aus dem Tunnelkontakt gezogen und wieder angenähert. Die Messungen wurden für mehrere Spitzen aus mehreren Präparationschargen wiederholt. Ein typisches Beispiel zeigt Abb. 5.9.

Der Abfall der Intensität auf dem ersten Mikrometer beschränkt sich auf weniger als 10%. Innerhalb eines Mikrometers wird noch kein Einfluss der Defokussierung erwartet, da diese Länge klein im Verhältnis zum Gesichtsfeld ist. Das emittierte Nahfeldlicht mit einer Abklinglänge ≥ 86 nm trägt also zu einigen Prozent zu dem (im Übrigen aus Fernfeldlicht bestehenden) Signal bei. Außerdem sind Interferenzerscheinung als periodische Transmissionschwankung erkennbar – ebenfalls ein Fernfeldeffekt. Der Nahfeldanteil ist somit viel zu klein, um den Erwartungen untergrundfreier SNOM-Messungen zu entsprechen. Um eine Beschädigung der Spitze auszuschließen, wird die transmittierte Intensität vom Einbau der Spitze an verfolgt;

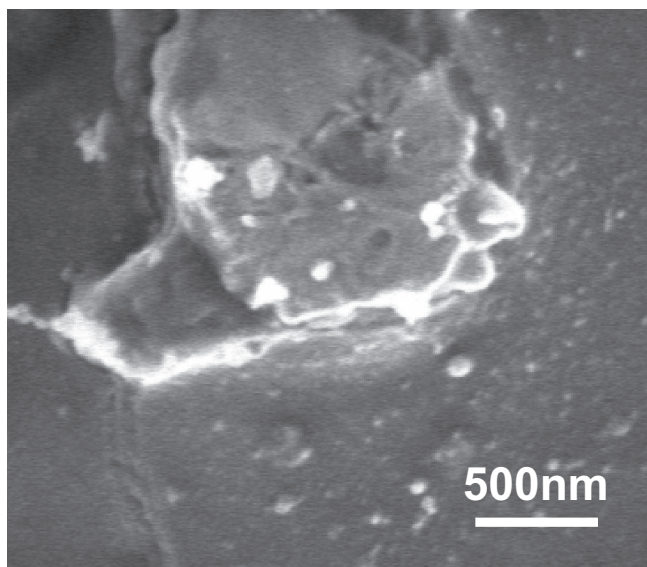


Abbildung 5.10: REM-Aufnahme (Draufsicht, 1530G, 3 keV) einer unbeschädigten Spitze nach dem Experiment.

Beschädigungen lassen sich darin leicht durch plötzlich erhöhte Transmission feststellen. In diesem Fall wird die Spitze ausgetauscht. Das gilt für alle Experimente in diesem Kapitel. Abb. 5.10 zeigt eine Draufsicht auf eine unbeschädigte Spitze, die nach dem Gebrauch aufgenommen wurde: Die Metallschicht ist noch geschlossen.

Neben den Nahfeldmessungen wurden triviale Tests unternommen, die sicherstellen, dass es sich bei dem gemessenen Licht sehr wohl um die Emission der Spitze handelt. Die registrierte Intensität verschwindet, wenn die Spitze auf der $100\mu\text{m}$ -Skala zurückgezogen wird. Noch eindeutiger ist die Beobachtung der Spitzenemission in dem Lichtmikroskop, welches von dem Objektiv und dem Okular im Aufbau gebildet wird (vgl. Absatz 2.4.1). Dort lässt sich Licht aus der eigentlichen Spitze in der Fasermittte eindeutig von Streulicht unterscheiden, welches z. B. vom Rand des Faserkopfes (vgl. Abb. 5.3) emittiert wird. Korrekt präparierte Spitzen zeigen nur einen mit dem Auge bei abgedunkeltem Labor deutlich erkennbaren Punkt in der Fasermittte. Aus diesem Grund erübrigt sich insbesondere auch eine konfokale Detektion.

Es gibt nach den hier präsentierten Nahfeldmessungen noch die Möglichkeit, dass die Emission der Spitze für dieses vergleichsweise „langwelliges“ Nahfeldlicht (gemeint ist Nahfeldlicht mit einer Abklinglänge $\geq 86\text{ nm}$, welches in obigen Experimenten messbar ist) zu gering ist, aber im Spektrum noch größerer lateraler Wellenvektoren (also einer Abklinglänge $< 86\text{ nm}$) zunimmt. Zur Klärung dieser Frage werden die Fluoreszenzexperimente im folgenden Absatz unternommen.

5.4.2 Lateral lokalisiertes Bleichen von Fluoreszenzmolekülen

Als zweiter Test der optischen Emission der Spitzen werden lokale Bleichexperimente an Fluoreszenzmolekülen durchgeführt. Die zur Spitzenpräparation verwendete Glasfaser zeigt eine für GeO_2 -Dotierungen typische Fluoreszenz im dunkelroten Spektralbereich, die jedoch die Fluor-

reszenzmessung im „illumination mode“ nicht beeinflusst, da die Spitze für diese Wellenlängen deutlich geringere Transmission zeigt als im grünen Spektralbereich. Angeregte Farbstoffmoleküle können irreversible photochemische Veränderungen (Bleich-Prozesse) durchlaufen, die ihre Fluoreszenz zerstört. Damit nimmt die Fluoreszenzintensität einer beleuchteten Probe mit der Zeit ab. Diese Abnahme geschieht umso schneller, je größer die (lokale) Lichtintensität ist, da ein höherer Photonenfluss eine höhere Wahrscheinlichkeit des photochemischen Zerstörungsprozesses zur Folge hat.³ Falls ein merklicher Anteil des Lichts aus der Spitze in ein am Apex lokalisiertes Nahfeld koppelt, führt das zu sehr hohen lokalen Feldstärken, so dass bei geeignet gewählter Intensität zunächst nur die Moleküle dort ausgebleicht werden. Demzufolge sollte nach Verschieben der Spitze um mehr als den Durchmesser des lokalen Lichtspots eine neue Bleichkurve ausgehend von der selben Startintensität messbar sein. In diesem Fall ist der Anteil der abnehmenden Fluoreszenzintensität ein Maß für den Nahfeldanteil der Emission und der Durchmesser des ausgebleichten Spots zeigt die Feldlokalisierung.

Zu diesem Experiment wird ein ITO-beschichtetes Glassubstrat (50 nm ITO, wie oben) mit einem Fluoreszenzfarbstoff (Rhodamine 6G) beschichtet. Zur Beschichtung wird eine Lösung von 10^{-3} mmol in Ethanol per Spin-Coating bei 800 U/min aufgetragen. Die Spitze wird mit Hilfe eines leeren ITO-Substrates justiert. Anschließend wird das Substrat gegen die farbstoffbeschichtete Probe ausgetauscht und die Spitze (ohne dass Licht in die Faser gekoppelt wird) in den Tunnelkontakt gefahren. Zur Messung der Bleichkurven wird jeweils für wenige Sekunden Licht ($\lambda = 532$ nm) in die Spitze gekoppelt und die Fluoreszenzintensität gemessen. Als Fluoreszenzfilter dienen ein Notch-Filter für $\lambda = 532$ nm (Fa. Kaiser Optical Systems, optische Dichte bei der Laserwellenlänge ≥ 5) und ein Raman-Langpassfilter (XR3002, Fa. Omega Optical, Transmissionsflanke bei $\lambda = 538$ nm, optische Dichte bei der Laserwellenlänge ≥ 5) in Serie an den beiden in Abb. 2.6 auf S. 18 mit „Filter 1“ und „Filter 2“ gekennzeichneten Positionen. Diese Messung wird für mehrere unabhängig präparierte Spitzen mit qualitativ gleichem Ergebnis wiederholt, ein Beispiel zeigt Abb. 5.11. Die Messung der Bleichkurven geschieht auf der rechts skizzierten Trajektorie. In der ersten Messung wird eine Startintensität von fast 80 000 cps erreicht. Dann wird die Spitze um einen Mikrometer verschoben und bei erneuter Messung fast die gleiche Startintensität erreicht. Wiederholt man die Messung nun, ohne die Spitze zu bewegen, so nimmt die Startintensität von Mal zu Mal ab, wie in Messung 3 und 4 geschehen. Dies spricht soweit für ein lokales Feld. Bringt man die Spitze aber nun um 500 nm in die Mitte der beiden bisherigen Messstellen, so wird eine nur unmerkliche Erhöhung der Startintensität im Vergleich zu Messung 4 erreicht. Erst bei Verschiebung um einen vollen Mikrometer wird in Messung 6 wieder eine deutlich erhöhte Intensität gemessen, die der aus Messung 1 und 2 nahe kommt. Diese Experimente sprechen dafür, dass die Lichtemission der

³Während die Zunahme der Wahrscheinlichkeit mit der Intensität naheliegend ist, ist der genauere funktionale Zusammenhang nicht trivial. Viele Autoren gehen von einem linearen Zusammenhang aus, so dass jedes Molekül im Mittel unabhängig von der Anregungsintensität gleich viele Fluoreszenzphotonen emittiert, bevor es ausgebleicht wird. Dies setzt jedoch voraus, dass der S1-Zustand (bzw. ein Ein-Photonenprozess) Ausgangspunkt für den Bleichprozess ist. Studien für den hier verwendeten Farbstoff Rhodamine 6G [32] zeigen jedoch, dass erst ein angeregter Triplett-Zustand (und damit ein Zwei-Photonenprozess) Ausgangspunkt des Bleichprozesses ist. Die Umgebung des Farbstoffs spielt zudem eine Rolle, was erklären mag, dass es selbst für Rhodamine 6G verschiedene Auffassungen gibt (s. Zitate in [32]). In dieser Arbeit wird jedoch alleine die an keiner Stelle angezweifelte Tatsache verwendet, dass die Bleichrate mit der Intensität zunimmt.

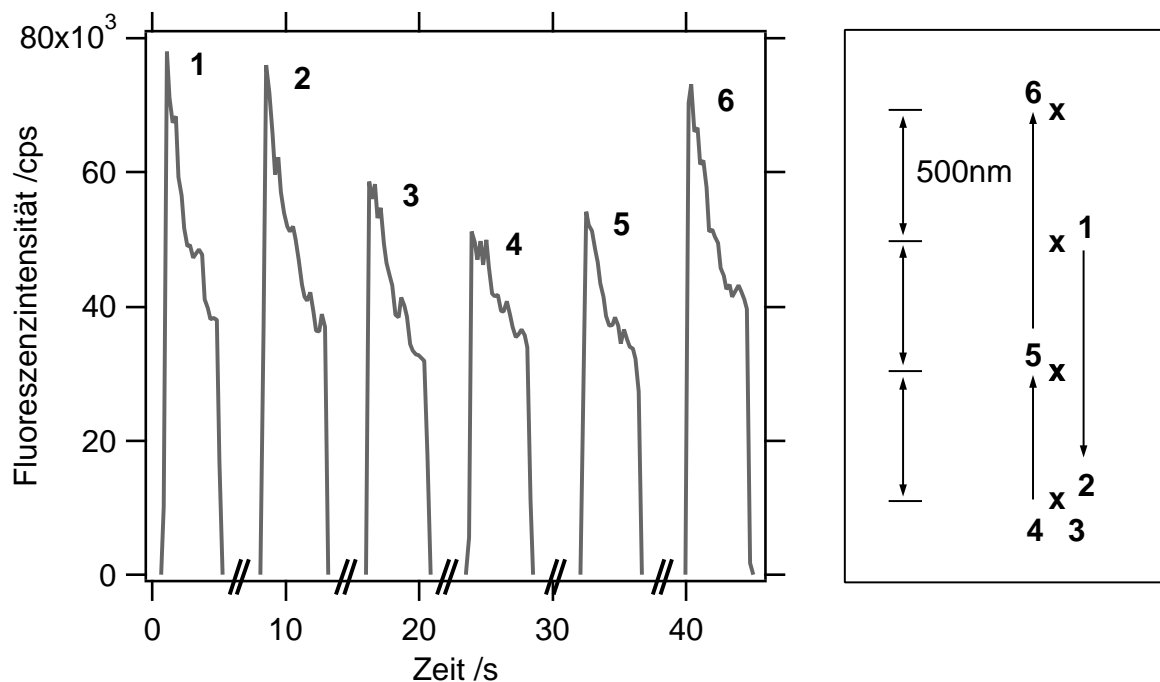


Abbildung 5.11: Lokale Bleichexperimente an Rhodamine 6G auf ITO-beschichtetem Glas; rechts: Trajektorie auf der Probe mit nummerierten Messpunkten, links: gemessene Fluoreszenzintensitäten, Zählintervall 220 ms.

Spitze zwar lokal ist, der Radius der beleuchteten Fläche in der Größenordnung von 500 nm liegen muss. Damit ist das für das Bleichen maßgebliche Feld nicht unterhalb des Beugungslimits von $\lambda/2$ lokalisiert.

Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Lichtintensität, die in die Spitze gekoppelt wird, zu groß ist, so dass ein geringer Anteil der Emission im Fernfeld bereits zum Ausbleichen der Farbstoffmoleküle auf der beobachteten Zeitskala ausreicht und eine viel größere Intensität im Nahfeld unter dem Apex gar nicht zum Tragen kommt. Bei Experimenten mit geringerer Lichtintensität ist jedoch kein (bzw. nur ein sehr langsames) Ausbleichen des Fluoreszenzsignals beobachtet worden (keine Abb.). Es sei z. B. ein Nahfeld-Fleck von nur 25 nm Radius angenommen, in dem bei geeignet abgeschwächter Koppelintensität das Nahfeld die selbe mittlere lokale Intensität produziert wie in dem in Abb. 5.11 gesehen Fleck von ~ 500 nm Radius. Entsprechend dem Verhältnis der Flächen ist eine (ausbleichbare) Zählrate von 200 cps zu erwarten. Dies wäre zweifelsohne detektierbar.

Außerdem ist zu erwarten, dass sich ein ggfs. lokales Ausbleichen der Fluoreszenzmoleküle als dunkler Fleck in einem anschließend auf dieser Stelle aufgenommenen Fluoreszenzbild zeigen sollte. Dies ist ein von der Topographie der Probe unabhängiger optischer Kontrast, der daher zur artefaktfreien (vgl. [57]) Charakterisierung des optischen Nahfeldes geeignet ist. Hierzu wurde die Spitze in der Mitte des anschließend gewählten Bildausschnitts positioniert und dann dort beleuchtet, bis die Fluoreszenz auf etwa die Hälfte ihrer Intensität abgefallen ist. Danach wird die Laserintensität auf 10% abgedämpft und ein schnelles Fluoreszenzbild mit geringer Pixelauflösung aufgenommen, so dass durch und während dieser Aufnahme der Farbstoff nur unwesentlich ausgebleicht wird. Ein Beispiel ist in Abb. 5.12 gezeigt. Es ist ein schwacher

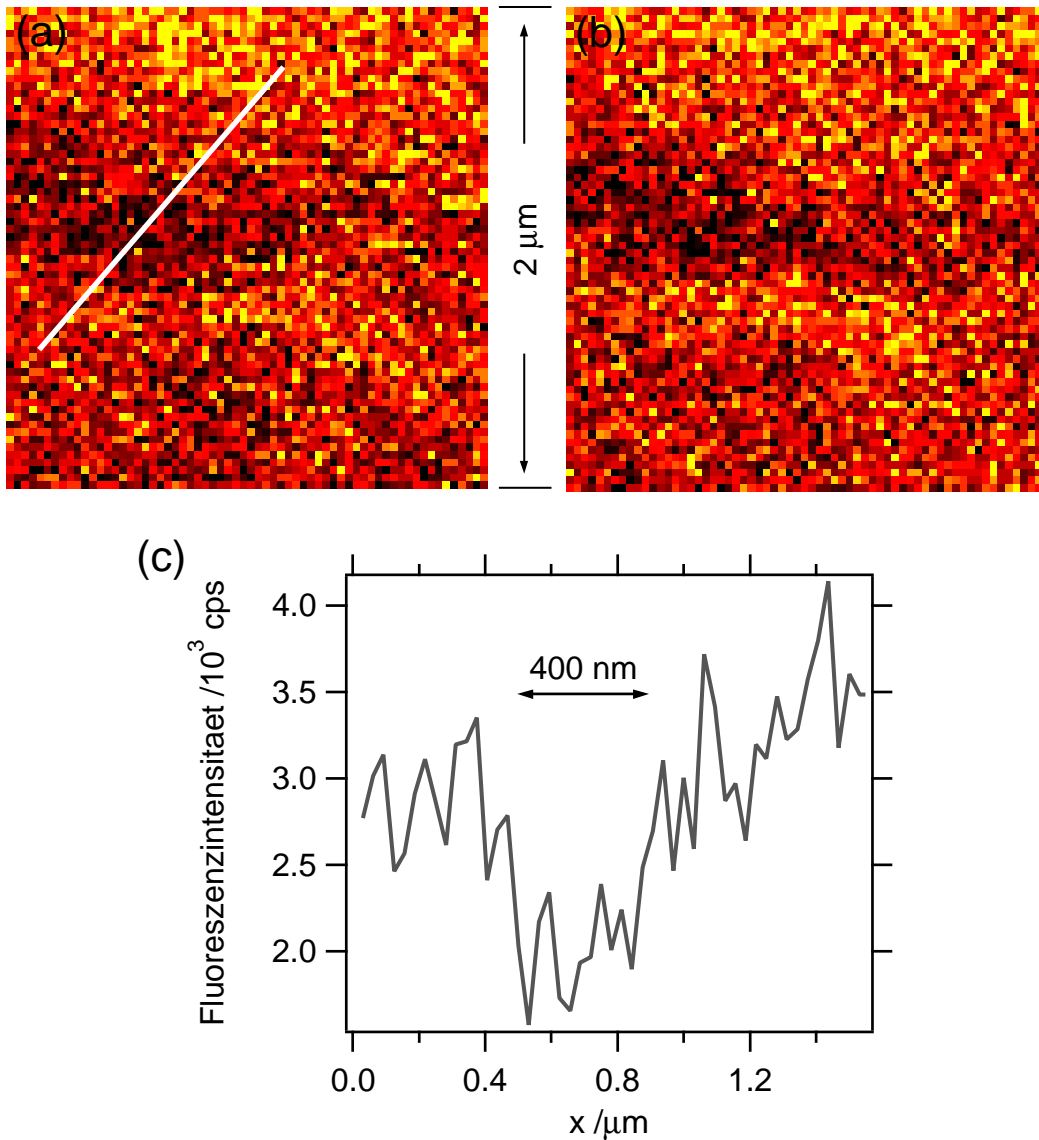


Abbildung 5.12: Photonenbild über einer zuvor ausgebleichten Stelle, (a) Hin- & (b) Rückscan, 5ms/Pixel, mittlere Zählrate 2900 cps, Tunnelparameter: 880 mV, 87,5 pA, (c) Linienprofil, gemittelt über je drei benachbarte Linien.

dunkler Fleck erkennbar, das Linienprofil in Abbildungsteil (c) zeigt einen Durchmesser in der Größenordnung von 500 nm und bestätigt somit die Abschätzung aus dem vorherigen Absatz.

In sehr kleinem Abstand zu einer Metalloberfläche (≤ 10 nm) wird die Fluoreszenz von Farbstoffen stark unterdrückt (Quenching) und durch Dissipation der Energie im Metall ersetzt [148]. Damit geht eine Unterdrückung des Ausbleichens der Farbstoffe einher, da diese aufgrund der zusätzlichen Zerfallsmöglichkeit des angeregten Zustands durch Dissipation der Energie im Metall schneller relaxieren und in der Konsequenz weniger anfällig für Photooxidationsprozesse sind [149]. Daher ist es möglich, dass das Ausbleichen in unmittelbarer Nähe der Spitze gehindert ist. Um den mittleren Abstand der Farbstoffmoleküle zur Spitzenoberfläche zu erhöhen, wird der Farbstoff in einer Konzentration von 10^{-1} mmol (in Ethanol) mit einer PEDOT-Lösung (Baytron P VP Al 4083, Fa. Starck Chemicals, wässrige Suspension, verwendet ohne

weitere Präparationsschritte⁴) im Gewichtsverhältnis 3:4 gemischt und dann bei 1000 U/min aufgetragen. PEDOT ist ein leitfähiges Polymer [51]. Diese Präparation führt zu einer Schichtdicke ~ 50 nm, in der sich die Farbstoffmoleküle verteilen. Das Experiment hat keine qualitativ besseren Ergebnisse gebracht und wird daher nicht präsentiert.

5.4.3 Diskussion

Zusammenfassend ist aus den Charakterisierungsexperimenten zu schließen, dass die hier präparierten Spitzen offensichtlich nicht vorrangig lokalisierte optische Felder auf Längenskalen weit unterhalb der Wellenlänge zeigen, wie es die theoretischen Rechnungen haben erhoffen lassen. Für das negative Ergebnis eines experimentellen Realisierungsversuchs kommen selbstverständlich viele mögliche Gründe in Betracht, insbesondere können Unzulänglichkeiten in Präparation oder experimenteller Durchführung als Ursachen nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Deswegen soll hier nur zweierlei geschehen: Erstens wird unter dem notwendigen Vorbehalt der Versuch unternommen, Anhaltspunkte zu benennen für Ursachen, aufgrund derer die experimentelle Umsetzung der in den Rechnungen von Novotny *et al.* [105] vorgeschlagenen Spitzenstruktur schwierig sein könnte. Zweitens werden veröffentlichte Ergebnisse vergleichend diskutiert, die mit ähnlichen Spitzen erzielte hohe Auflösungen dokumentieren [96, 97, 98, 99] und z. T. unter Beteiligung des Autor entstanden sind [96, 97]. Das Ziel hierbei ist, durch Vergleich der jeweils angewandten Präparations- und Messtechniken Hinweise auf die Ursachen der unterschiedlichen nahfeldoptischen Eigenschaften zu gewinnen.

In die Simulationsrechnungen von Novotny *et al.* geht keine Inhomogenität oder Rauigkeit der verwendeten Materialien ein. Insbesondere in Bezug auf die Goldschicht können diese jedoch möglicherweise mitbeeinflussend sein. Es ist sowohl denkbar, dass eine Kornstruktur zu lokalisierten oberflächenplasmonischen (oder strenger: -polaritonischen) Anregungen führt, die in positiver Weise zu einem optischen Nahfeld beitragen. Solche Anregungen wurden auf rauhen Goldflächen mittels Photon-Tunnelmikroskopie [20] sowie per nichtlinear-optischer Nahfeldmikroskopie (engl.: near-field second-harmonic microscopy) [166] gemessen. Auf der anderen Seite kann die Inhomogenität der Goldschicht den theoretisch gezeigten Effekt der Fokussierung des Nahfeldes auf den zentralen Punkt des Apex beeinträchtigen. Die hier verwendeten Spitzen weisen eine Gold-Topographie auf, die durch das reaktive Ionenätzen bestimmt ist. Diese weist (vgl. Abb. 5.7) Zerrfurchungen auf, die sie von der theoretisch zugrunde gelegten Schicht unterscheiden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass dies ein Faktor ist, der die erwartete Fokussierung zerstört. Die Topographie unterscheidet sich auch merklich von der durch den zweiten Aufdampfschritt bestimmten Oberfläche der mittels nasschemischer Apexmodifikation hergestellten Spitzen (vgl. Abb. 5.5(b)), wie sie in [98, 99, 96, 97] verwendet worden sind. Falls die Goldoberfläche entscheidend für die Qualität der Spitze ist, muss sich zwangsläufig die Eignung der hier untersuchten ionengeätzten Struktur als SNOM-Spitze von der nasschemisch präparierten Spitze unterscheiden.

Im Vergleich zu der bereits in Abschnitt 5.2 zitierten Arbeit von Frey *et al.* [45] ist ein zentra-

⁴Für eine bessere Leitfähigkeit wird üblicherweise empfohlen, die Suspension zu filtern, um größere Aggregate zu entfernen. Die STM-Tauglichkeit der Schicht hat sich bei unterlassener Filterung jedoch nicht verschlechtert.

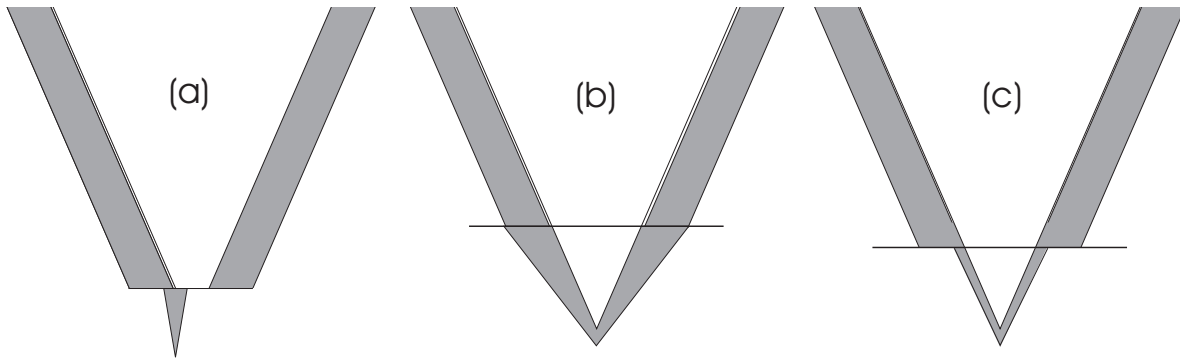


Abbildung 5.13: Skizze der diskutierten Spitzengeometrien: (a) „Spitze auf Apertur“ nach Frey *et al.*, (b) in der vorliegenden Arbeit getestete komplett metallisierte Spitze, (c) in früheren Arbeiten [96] verwendete komplett metallisierte Spitze.

ler Unterschied der hier untersuchten Strukturen herauszustellen: Frey *et al.* verwenden eine konventionelle Aperturprobe, auf deren Spitze sie eine zusätzliche Struktur – nämlich eine Metallspitze, die lokal feldverstärkend wirkt – präparieren (vgl. Abb. 5.13(a)). Das Konzept baut also auf die fortbestehende Feldlokalisierung durch eine Apertur auf. Hier ist dahingegen die Geometrie der Apertur selbst aufgelöst worden und durch einen sich zum Apex verjüngenden Metallkegel ersetzt worden (vgl. Abb. 5.13(b) oder die REM-Aufnahmen in Abb. 5.6(b) und 5.7(b)). Dies geschieht im Hinblick auf die von Novotny *et al.* [105] errechnete Fokussierung des optischen Feldes in dieser Struktur. Sollte dieser Effekt aus oben diskutierten oder anderen Gründen experimentell nicht erreicht worden sein, so bietet die ausgedünnte Metallabschirmung am Spitzenapex die Möglichkeit für eine unkontrollierte Streuung von Licht auf einem größeren Bereich vom unteren Ende der Spitze bis zu der in Abb. 5.13(b) mit einem Strich gekennzeichneten Stelle. Der Abstand vom Apex zu dieser Höhe, an der die volle Metallschichtdicke von 400 nm erreicht wird, beträgt gut 300 nm. Dieser Aspekt sieht im Fall nasschemisch präparierter Spitzen übrigens ebenfalls anders aus (vgl. Abb. 5.13(c)). Dort schwankt diese Höhe mit der Präparation, ist aber meist auch nicht deutlich geringer als 300 nm. Dafür sinkt die Golddicke an dieser Stelle sogar unmittelbar auf ~ 20 nm, so dass ggfs. eine stärkere Streuintensität zu befürchten ist.

Eckert *et al.* [39] haben AFM-Cantilever-Spitzen mit einer 60 nm dicken Aluminiumschicht beschichtet und dann ohne Fabrikation einer Apertur für SNOM-Experimente eingesetzt. Die Autoren weisen in (constant height) Einzelmolekül-Fluoreszenzmessungen eine optische Auflösung von 32 nm (Halbwertsbreite) nach. Dies ist nach Kenntnis des Autors das einzige Experiment, welches eine hohe optische Auflösung komplett metallbeschichteter Spitzen zweifelsfrei und ohne Topographieartefakte zeigt. Eckert *et al.* beobachten jedoch ebenso eine merkliche Fernfeldemission der Spitze, obwohl die Schichtdicke des Metallmantels am Apex höher ist als in der vorliegenden Arbeit und Aluminium eine geringere Eindringtiefe für sichtbares Licht aufweist als Gold. Möglicherweise muss daraus der Schluss gezogen werden, dass im Widerspruch zu den Rechnungen von Novotny *et al.* [105] experimentell dickere Metallschichtdicken notwendig sind. Entscheidend ist dann voraussichtlich auch der Spitzenwinkel, um den Anteil der Lichtemission am Apex zu maximieren. Eckert *et al.* [39] geben den Winkel

nicht an, er liegt aber für AFM-Spitzen typischerweise höher als die hier präparierten 11° . Für die in dieser Arbeit untersuchten Spitzenstrukturen können demnach Experimente mit dickeren Metallschichten am Apex und nach Möglichkeit doppelwinkligen Strukturen (vgl. Absatz 5.3.5) von Interesse sein. Yatsui *et al.* [164] haben unter Verwendung eines fokussierten Ionenstrahls dreiwinklige Spitzen präpariert, die das Licht in der Spitze derartig fokussieren, dass die optische Transmission von Aperturproben um bis zu drei Größenordnungen steigt und auch ein Einsatz als komplett metallisierte Spitze vielversprechend erscheint. Vertiefende Experimente mit veränderten Spitzenstrukturen (so auch ein Vergleich unterschiedlicher Goldtopographie oder anderer Metalle) sprengen jedoch den Rahmen dieser allgemeiner an optischen STM-Experimenten interessierten Arbeit.

Früher veröffentlichte Ergebnisse [96, 99] mit einer Spitzenstruktur wie in Abb. 5.5(b) gezeigt betreffen allesamt das Verhalten auf einer Goldoberfläche. Bemerkenswert ist die messbare Veränderung der (im illumination mode gemessenen) Intensität durch kleinste Variation des Abstands zwischen Spitze und Probe innerhalb des Tunnelkontakts [96]. Im gleichen Artikel ist eine Fluoreszenzfarbstoff-Schicht (di-n-butyl phloxine B in PMMA) mit einer 20 nm dicken Goldschicht bedeckt und abgebildet worden. Es ergibt sich eine erhöhte Fluoreszenzintensität an den Stellen der Gräben in der Goldschicht, die mit hoher Auflösung gemessen wird. Es kann vermutet werden, dass für beide Effekte die optische Wechselwirkung der zwei (rauen) Goldoberflächen (von Spitze und Probe) von maßgebender Bedeutung ist, während seitliche Streuung von Licht aus der Spitze möglicherweise nicht entscheidend beiträgt. Insbesondere ist der optische Kontrast nicht unabhängig von der Topographie, so dass eine Schlussfolgerung auf die optische Auflösung nicht möglich ist (vgl. [57]). Alle diese Messungen weisen eine nicht näher untersuchten Untergrundintensität auf. In [97] wurde schließlich die zweite Bedampfung der Spitze (vgl. Absatz 5.3.4) durch ITO ersetzt, um die Transmission ausreichend zu erhöhen, dass Experimente im „illumination collection mode“ möglich werden. Damit folgt die Präparation dem Konzept einer herkömmlichen Aperturspitze, da ITO optisch transparent, also nicht leitfähig für optische Frequenzen ist. Der „illumination collection mode“ führt außerdem zu einer doppelten Lokalisierung des Experiments: erstens wird die Probe lokal angeregt und zweitens die optische Antwort auch nur lokal gemessen. Eine geringere Anfälligkeit für Streulicht aus der Spitze im „illumination collection mode“ ist also denkbar.

Insofern ergibt sich kein Widerspruch zwischen dem Resultat dieses Kapitels und älteren Ergebnissen. Der gescheiterte Versuch, die Lokalisierung der Spitzenemission explizit nachzumessen, legt jedoch die Schlussfolgerung nahe, vor einem weiteren Einsatz verwandter Spitzen eine ähnliche Charakterisierung des Nahfeldes auf nicht-metallischen Proben und bezüglich Topographie-unabhängigem optischen Kontrast durchzuführen.

5.5 Zusammenfassung

Zur Durchführung von SNOM-Experimenten mit STM-Abstandskontrolle sind komplett metallisierte „Apertur“-Spitzen präpariert worden, deren Metallabschirmung am Apex nicht zu einer Apertur geöffnet, sondern nur in der Schichtdicke verringert ist. Diese Spitzen zeigen nach theoretischen Berechnungen [105] starke Feldlokalisierung in einem einzelnen Fleck, die durch

Oberflächenplasmonenanregung an der hier verwendeten Goldbeschichtung weiter verbessert wird. Bestehende Konzepte zur Präparation von Spitzen für SNOM mit STM-Abstandskontrolle [99] sind erstmals mit den theoretischen Erwägungen bezüglich der veränderten optischen Eigenschaften in Verbindung gebracht und die Präparation zur Annäherung an die simulierte Spitzenstruktur fortentwickelt worden. Hier dient nach Kenntnis des Autors ebenfalls erstmals ein paralleler Ionenstrahl in Verbindung mit einer geeigneten Ätzmaske zur Präparation von SNOM-Spitzen. Elektronenmikroskopieaufnahmen zeigen die erfolgreiche Präparation der Spitzengeometrie. In der nahfeldoptischen Charakterisierung wird die Emission der Spitze in Abhängigkeit des Abstands zu einer dielektrischen Probe untersucht. Weiter wird die Emission der Spitze zum lokalen Ausbleichen von Fluorezenzmolekülen verwendet. In beiden Tests lässt sich jedoch kein Nahfeldanteil nachweisen, der 10% der Gesamtintensität überschreitet. Für die Ursachen der offensichtlich beobachteten starken Fernfeldemission der Spitze werden mögliche Erklärungsansätze gegeben, die jedoch nicht abschließend untersucht werden konnten.

6. Optisch transparente Tunnelspitzen aus Sb-dotiertem Zinnoxid

In diesem Kapitel wird die Frage untersucht, ob optisch transparente leitfähige Spitzen aus Antimon-dotiertem Zinnoxid (SbTO) als Tunnelspitzen einsetzbar sind. In der Motivation werden mögliche Vorteile transparenter Tunnelspitzen zur Abbildung optischer Nahfelder im STM dargestellt. Anschließend werden im experimentellen Teil die Tunneleigenschaften sowie die Elektrolumineszenz der SbTO-Spitzen auf einem nicht-geschlossenen Goldfilm untersucht.

6.1 Motivation

Optische Felder wechselwirken mit einem Tunnelstrom. Diese Wechselwirkung lässt sich in zwei grundlegende Effekte unterteilen: Erstens sind Tunnelelektronen in der Lage, Photonen zu erzeugen, falls ihre Energie dazu ausreicht (Eine Tunnelspannung von 2–3 V entspricht der Energie von sichtbaren Photonen im Bereich von 2–3 eV.) [12]. Damit regt der Tunnelstrom optische Moden an, die einen Überlapp mit der Tunnelbarriere haben. Dies gilt insbesondere für lokale Moden, z. B. plasmonische Anregungen auf Edelmetalloberflächen bzw. -partikeln [129] oder die optische Anregung einzelner Fluoreszenzfarbstoffe [115]. Die Anregung von optischen Moden, die im Fernfeld präsent sind oder wiederum mit Fernfeldmoden wechselwirken (vgl. die einleitende Diskussion in Kap. 5), kann optisch detektiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für den Prozess ist abhängig von der lokalen optischen Modendichte. Somit kann diese durch Messung der STM-Elektrolumineszenz abgebildet werden kann [130]. Zweitens können umgekehrt optische Felder den Tunnelstrom beeinflussen, wie in der Diskussion lichtinduzierter Ströme in Kap. 4 ausgeführt wird. So ist ebenfalls die Messung eines lokalen optischen (Nah-) Feldes in einem Tunnelexperiment möglich ([93],[49] und Referenzen hierin).

Die Messung optischer Nahfelder in einem Tunnelexperiment ist von großem Interesse, weil die direkte Messung optischer Felder mit einer Nanometer-Auflösung schwierig ist (vgl. die Diskussion in Kap. 5). Der Tunnelstrom hingegen ist auf atomarer Längenskala lokalisiert und ermöglicht eine viel bessere Auflösung als die direkte Messung mit optischer Rasternahfeldmikroskopie. Das Problem ist jedoch die metallische Spitze¹: Metalle führen i. A. zu massiven Beeinflussung optischer Felder, welches sich sowohl in der Unterdrückung als auch Überhöhung des optischen Feldes an der Metalloberfläche äußern kann. Damit wird das zu messende optische

¹Hierbei handelt es sich also um ein Problem, das für die STM-bezogene Technik in gleichem Maße relevant ist wie in der optischen Rasternahfeldmikroskopie.

Nahfeld i. d. R. so stark verfälscht, dass die beobachteten optischen Anregungen als kollektive Anregung in der gemeinsamen Geometrie aus Spitze und Probe betrachtet werden müssen [13]. Dies führt zu einer entscheidenden Abhängigkeit der Lichtemission von der Spitzenform [1], die i. A. mehr oder weniger unbekannt ist. Eine zufriedenstellende Dateninterpretation ist damit in vielen Fällen unmöglich. Daher stellt sich die Frage, ob es möglich ist, eine nicht-metallische, dielektrische Tunnelspitze zu verwenden. Eine dielektrische Spitze beeinflusst zwar ebenfalls die optischen Felder in ihrer Umgebung (maßgeblich hierfür ist der Kontrast des Brechungsindex), diese Beeinträchtigung ist aber gering im Vergleich zu den massiven Effekten eines Metalls und kann prinzipiell durch eine Umgebungsflüssigkeit mit dem gleichen Index eliminiert werden.

Nachfolgend wird Antimon-dotiertes Zinnoxid (SbTO) als Spitzenmaterial getestet. SbTO ist ein überdotierter Halbleiter, der elektrisch leitfähig, aber optisch transparent ist. Letzteres bedeutet, dass sich die elektrische Leitfähigkeit auf ein Frequenzregime unterhalb optischer Frequenzen beschränkt und die Spitze für das optische Experiment als Dielektrikum betrachtet werden kann.

6.2 Experimentelles

Die transparent-leitfähigen Spitzen werden im Rahmen einer Kollaboration an der Universität Tartu in Estland präpariert. Die Präparation geschieht in einem Sol-Gel-Prozess. Das Zinnoxid-haltige Sol wird aus thermisch zersetztem Zinn(IV)-*Tertiär*-Butyloxid unter Beigabe von SbCl_3 zur Dotierung in einem gemischten Lösungsmittel aus Hexan und Butanol hergestellt. Die Fasern werden im Anschluss an einen wohldosierten Lösungsmittelentzug aus dem viskosen Sol gezogen, so dass der Gel-Übergang während der Bildung der Spitzengeometrie geschieht. Details über die Präparation finden sich in der Veröffentlichung von Tätte *et al.* [142]. Die Spitzen werden zum Einbau in das Rastertunnelmikroskop mit einem leitfähigen Epoxy (auf Basis von Silber-Kolloiden) auf einen Beryllium-dotierten Kupferdraht geklebt und ohne weitere Reinigung verwendet.

Der experimentelle Aufbau für die Elektrolumineszenz-Messungen ist in Abschnitt 2.4 beschrieben. Die Justage der Spitze in den Fokus des Objektivs geschieht entsprechend der dort für transparente Spitzen beschriebenen Prozedur. Der für die biasabhängigen Lumineszenzspektren notwendige erweiterte Biasbereich ≥ 10 V wird durch Zwischenschaltung einer potenzialfreien Gleichspannungsquelle von 5 V zwischen den Biasausgang der STM-Steuerungseinheit und der Kontaktierung der Probe (vgl. Absatz 2.3.4) realisiert. Somit ist der zur Verfügung stehende Biasbereich 5...15 V.

6.3 Tunnelleigenschaften der SbTO-Spitzen

Die Abbildungseigenschaften der Spitzen werden auf einer polykristallinen Goldoberfläche getestet, die mit einer selbstorganisierten, in einem Streifenmuster geordneten Oktandithiol-Monolage bedeckt ist, die in gleicher Weise unter Gegenwart von Oktanthiol in der Lösung

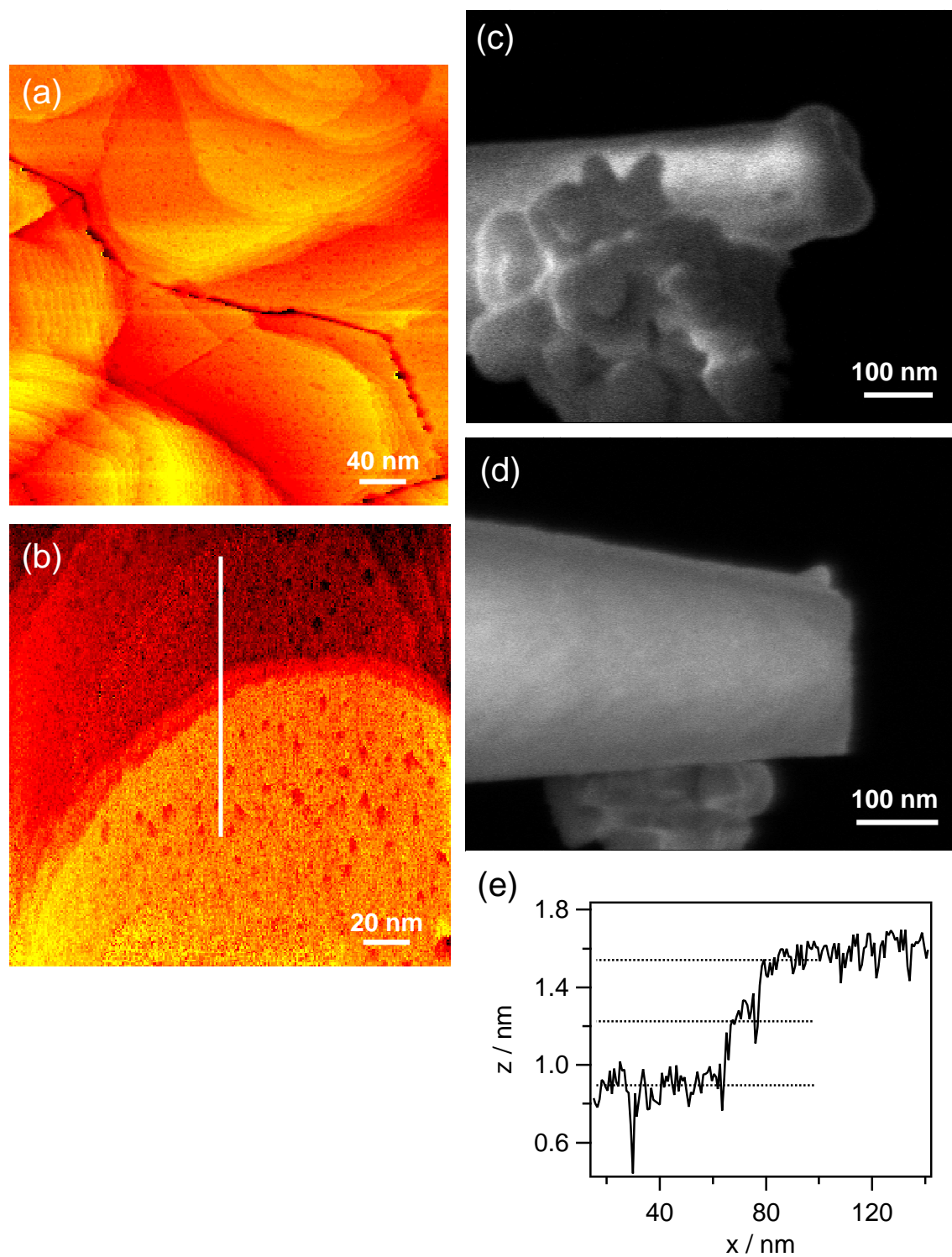


Abbildung 6.1: Einsatz einer SbTO-Spitze als Tunnelspitzen; (a),(b): STM-Topographie, 351 mV, 64,8 pA (a) bzw. 55,5 pA (b); (c) Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Spitze vor der STM-Messung (1530G, 3 keV) und (d) nach der Messung (1530G, 1 keV); (e) Linienprofil aus (b).

präpariert wurde wie die in Abb. 7.7 in Kap. 7 gezeigte Schicht. Abb. 6.1(a) und (b) zeigen STM-Topographiebilder der Oberfläche. Die Goldstufen sind deutlich zu erkennen. Das Liniennprofil in Abb. 6.1(e) beweist, dass es sich hierbei um monoatomare Goldstufen handelt. Damit ist gezeigt, dass sich mithilfe der SbTO-Spitze ein Tunnelstrom etablieren lässt, der zur Abbildung einer Oberfläche geeignet ist. Die vertikale Auflösung liegt im atomaren Bereich. Eine laterale Auflösung der molekularen Struktur (vgl. das Ergebnis in Abb. 7.7 auf S. 138) gelingt jedoch nicht. Die monoatomar tiefen Goldlöcher, die im Rahmen der Thioladsorption entstehen², werden demgegenüber erfolgreich abgebildet. Zusammenfassend lässt sich auf eine laterale Auflösung im Bereich von 1–3 nm schließen.

Abb. 6.1 zeigt weiterhin Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen³ der Spitze vor (c) und nach (d) der Verwendung als Tunnelspitze. Die Unregelmäßigkeit der Spitze auf der Unterseite erleichtert den Vergleich der Bilder: Die Spitze ist nur sehr leicht abgeflacht und im Übrigen unverändert. Die Spitzenstruktur aus dem SbTO-Material ist also bis in des Apex ausreichend leitfähig.

6.4 STM-Elektrolumineszenz auf irregulär geformten Gold-Nanopartikeln

Im nächsten Schritt werden die Spitzen für eine der angedachten Anwendungen, einem STM-Elektrolumineszenzexperiment, getestet. Als Probe dient eine 5 nm starke „Schicht“ von thermisch aufgedampften Gold (präpariert in derselben Anlage wie die Arbeiten in Absatz 5.3.3) auf ITO-beschichtetem Glas (Fraunhofer-Institut Braunschweig). Die Goldschicht ist zu dünn, um eine geschlossene Schicht zu bilden und besteht daher aus irregulären Gold-Inseln. Solche Proben zeigen aufgrund plasmonischer Anregungen an der Goldstruktur unter Einwirkung eines Tunnelstroms eine starke Elektrolumineszenz [34]. Hierauf wird die Elektrolumineszenz als Funktion des Bias untersucht. Abb. 6.2(a) und (b) zeigen Experimente an zwei verschiedenen Probenstellen, die jeweils über zehn Biasperioden gemittelt sind. (Der Bias wird sinusförmig moduliert, d. h. eine Periode besteht aus je einer Rampe mit steigendem und sinkendem Bias. Die Messzeit pro Periode beträgt 120 s.) Neben den gemittelten Spektren (schwarz) ist der in den Einzelspektren gemessene Wertebereich grau schraffiert. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die beiden Spektren (a) und (b) etwas, da sie nicht auf derselben Stelle aufgenommen worden sind. So zeigt (a) einen besonderen Anstieg unterhalb von 10 V und (b) schon bei ~ 8 V, der sich auf die Charakteristika der Probenstelle zurückführen lässt. Angesichts der langsamen Aufnahme der Spektren muss davon ausgegangen werden, dass die Spitze während der Messung durch thermische Drift eine Strecke in der Größenordnung von einigen Nanometern zurücklegt. Der grau schraffierte Bereich zwischen den Einzelspektren zeigt insbesondere in (b), dass es sich bei diesem Verhalten nicht um die Auswirkung einer einzelnen Kurve handelt, sondern dass die auf einer Probenstelle gemessenen Spektren einem gemeinsamen Trend folgen. In (a) ist die Streuung der Einzelspektren größer, dort sind es vier von zehn Spektren, die dem starken Anstieg bei ~ 10 V folgen. Gemeinsam ist den Spektren ein Anstieg der Lumineszenz, der erst bei sehr hohem Bias ≥ 8 V signifikant ist.

²Vgl. hierzu die Ausführungen in Kap. 7.

³Eine kurze Erklärung zur Elektronenmikroskopie findet sich in Absatz 5.3.1.

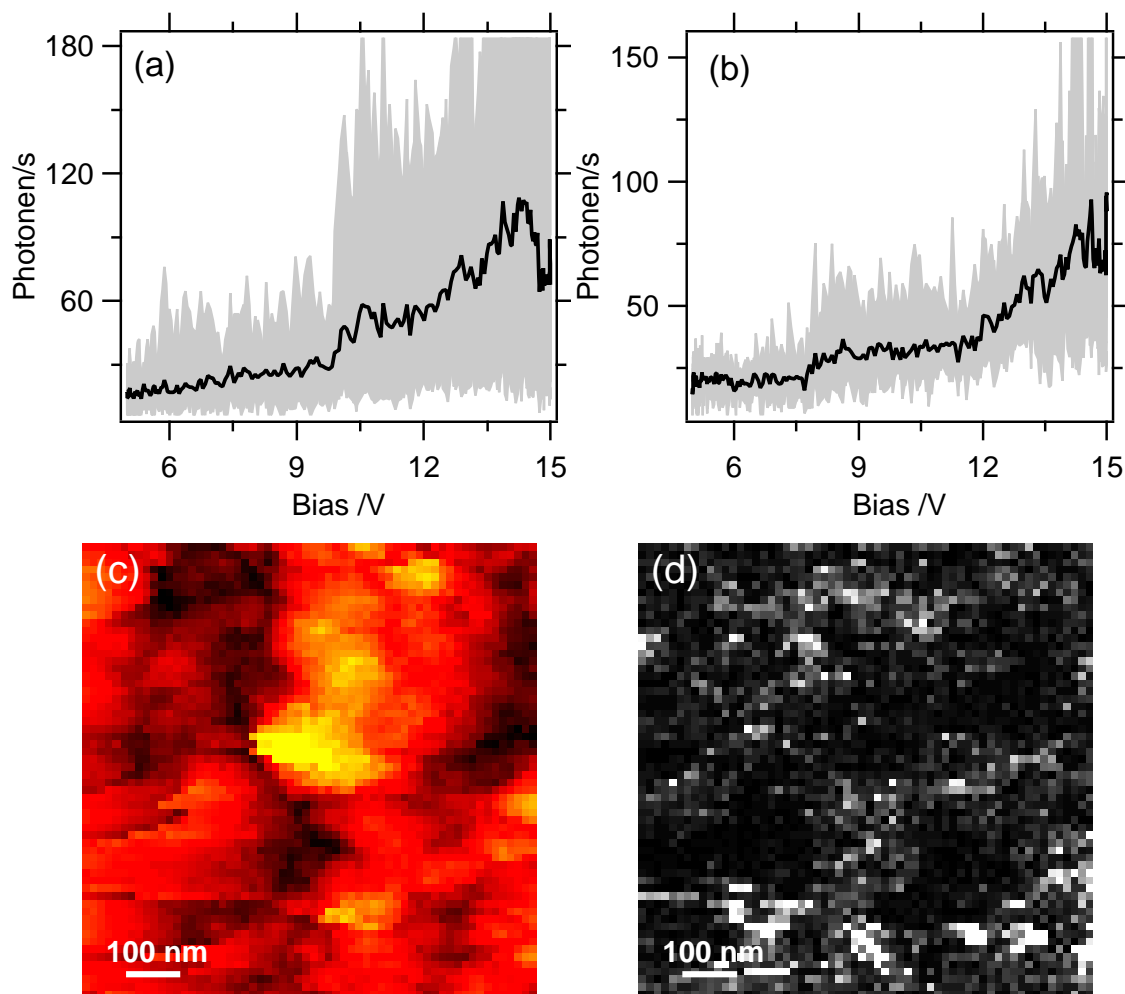


Abbildung 6.2: STM-Electrolumineszenz mit einer SbTO-Spitze auf einem nanoporösen Gold-Film: (a),(b): biasabhängige Lumineszenz an zwei verschiedenen Probenstellen bei 1 nA. Die schwarz gezeichnete Kurve ist gemittelt über je zehn Biasperioden, grau schraffiert ist der Bereich zwischen den zehn Einzelspektren. Untere Abbildungshälfte: Elektrolumineszenz-Aufnahme (10 V, 495 pA): (c) Topographie, (d) Photonen (Farbskala 0... 1400 Photonen/s).

Der Photomultiplier (vgl. Absatz 2.4.1) detektiert Wellenlängen unterhalb von 700 nm, was einer Energie von $\sim 1,8$ eV entspricht. Die Lichtemission von Gold-Nanopartikeln hat ihr Maximum im grünen Spektralbereich. Entsprechend wird bei Messungen mit Metallspitzen ein starker Anstieg der Lumineszenz bei ± 2 V beobachtet [34]. Bei höheren Spannungen wird eine sinkende Quanteneffizienz der Elektrolumineszenz im Zuge der Änderung der Tunnelparameter erwartet [12] (Im Wesentlichen ist die Spitze weiter von der Oberfläche entfernt.). Die vorliegenden Daten suggerieren, dass dieses Maximum der Intensität in dem untersuchten Biasbereich noch nicht oder (siehe v. a. den rechten Rand von Spektrum in Abb. 6.2(a)) bei $V \approx 14$ V erreicht wird. Dies legt die Interpretation nahe, dass die hier verwendete Spitze einen hohen Widerstand besitzt, an dem ein Teil der Spannung abfällt, so dass die reale Tunnelspannung geringer ist als der nominelle Bias. Aus der Elektrolumineszenz in der Größenordnung von 100 Photonen/s bei 1 nA lässt sich mittels der numerischen Apertur des Immersionsobjek-

tivs ($NA = 1,4$, dies entspricht einem Raumwinkel der Detektion von $5,5$ sterad) und unter der Annahme eine Detektionseffizienz der Optik (Photomultiplier und Strahlengangverluste) von 10% eine Quanteneffizienz von $2 \cdot 10^{-7}$ abschätzen. In Bezugnahme auf Experimente anderer Autoren (s. [12] und Referenzen hierin) ist davon auszugehen, dass die Experimente hier im Tunnel- bzw. Nahfeldemissionsregime stattgefunden haben, also keine Fernfeldemission vorliegt, die bei Spannungen ≥ 100 V gemessen wird.

Zur Erstellung lateral aufgelöster Elektrolumineszenz-Bilder wird ein den obigen Ergebnissen entsprechend hoher Bias von 10 V gewählt. Abb. 6.2(d) zeigt ein Photonenbild (d. h. das Lumineszenz-Signal wird zum Aufbau eines Bildes simultan zur Topographie genutzt), welches einen lateralen Kontrast zeigt, der in Korrelation mit der simultan aufgezeichneten Topographie (c) steht. Der topographische Kontrast in dieser Größenordnung wird von der Struktur des ITO-Substrates vorgegeben. Die Photonenausbeute (an hellen Probenstellen in der Größenordnung von 1000 Photonen/s) reicht im vorliegenden Beispiel aus, um ortsabhängige Lumineszenzbilder zu erstellen.

6.5 Zusammenfassung

Es sind optisch transparente SbTO-Spitzen auf ihre Eignung als Tunnelspitzen untersucht worden. Mit diesen Spitzen ist eine vertikale Auflösung der STM-Topographie von ~ 1 Å sowie eine laterale Auflösung von 1 – 2 nm erzielt worden. Elektronenmikroskopieaufnahmen belegen, dass die Spitzen bei der Verwendung als Tunnelspitze intakt bleiben. Auf einem nanoporösen Goldfilm ist STM-Elektrolumineszenz im Spektralbereich $\lambda \leq 700$ nm erfolgreich detektiert worden. Die Photonenausbeute war ausreichend, um lateral aufgelöste Elektrolumineszenz-Bilder aufzunehmen. Messungen als Funktion des Bias deuten allerdings darauf hin, dass ein Teil der Spannung in der Spitze abfällt, so dass die Lumineszenz erst bei vergleichsweise hohem nominellen Bias einsetzt.

Es konnte somit demonstriert werden, dass die SbTO-Spitzen ein geeignetes Mittel darstellen, um optische Nahfelder in einem Tunnelexperiment zu messen, ohne diese durch eine metallische Spitze stark zu verfälschen.

7. Ko-adsorbierte selbstorganisierte Monolagen aus Oktanthiol und -dithiol

Dieses Kapitel präsentiert eine STM-Studie der molekularen Struktur von selbstorganisierten Monolagen aus gemischten Oktanthiol- und Oktandithiol-Lösungen auf Au(111) in Abhängigkeit der relativen Konzentration der Moleküle. Es werden insbesondere Lösungen mit sehr geringen Alkandithiol-Konzentrationen daraufhin untersucht, ob der Alkandithiol-Überschuss in Analogie zur sequentiellen Abscheidung gemischter selbstorganisierter Monolagen (engl. self-assembled monolayer, SAM) aus mehreren Lösungen eine temporäre Ordnung ausbildet und inwiefern diese ggfs. eine bestimmte Struktur der Alkandithiole induziert. Dies ist dann ggfs. für Anwendungen zur Oberflächenfunktionalisierung und -strukturierung wie in Kap. 8 von großem Interesse. Es wird ein Modell vorgeschlagen, welches aus der STM-Studie der finalen Strukturen der Monolage Rückschlüsse auf die Selbstorganisationskinetik aus der 2-Komponenten-Lösung zu ziehen versucht.

7.1 Einleitung

7.1.1 Mechanismus der molekularen Selbstorganisation an Oberflächen

Molekulare Selbstorganisation bezeichnet die spontane Ausbildung einer geordneten Struktur von Molekülen. Dies ist ein sehr allgemeines Prinzip, welches insbesondere in der Biologie (DNA, Proteinfaltung) eine zentrale Rolle spielt. Ein SAM entsteht, wenn bei der Adsorption eines oberflächenaktiven Stoffes auf einem Substrat Mechanismen der Selbstorganisation zu einer geordneten, monomolekularen Schicht führen [125]. Hierzu muss das adsorbierte Molekül zwei in Abb. 7.1 skizzierte Strukturelemente aufweisen: Eine Ankergruppe mit ausreichender Affinität zum Substrat führt zur Adsorption (i. d. R. Chemisorption). Darüberhinaus bedarf es eines Rückgrates, welches durch intramolekulare Wechselwirkung in der Adsorbatschicht eine kristalline Ordnung bevorzugt. Es verbleibt eine Kopfgruppe, die die Wahl der Oberflächenchemie für die weitere Anwendung ermöglicht.

Um dem Rückgrat die Ausbildung einer zweidimensionalen (poly-)kristallinen Struktur zu ermöglichen, ist ein Substrat mit geringer Oberflächenrauigkeit notwendig, sprich: ein atomar glattes, also i. d. R. ebenfalls kristallines Material. Damit spielt auch die Adsorptionsenergie der Ankergruppe auf verschiedenen Plätzen des Oberflächengitters (insbesondere durch die vergleichsweise große Wechselwirkungsenergie im Falle einer Chemisorption) eine große Rolle und

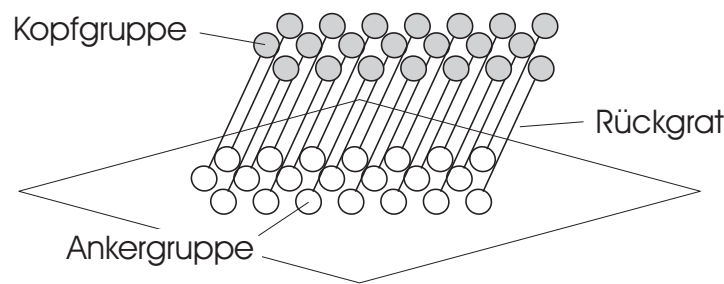


Abbildung 7.1: Moleküle im SAM: Skizze.

beeinflusst die Struktur des epitaktisch aufwachsenden SAMs. Die am gründlichsten untersuchten SAMs sind organische Thiolmoleküle auf Edelmetalloberflächen [113]. Es existieren jedoch auch andere mögliche Ankergruppen, namentlich Silane auf hydroxylierten Oberflächen [159] und Fettsäuren auf Metalloxid-Oberflächen [121]. Die einfachste und preiswerteste Präparationsmethode ist die im folgenden verwendete Abscheidung aus einer Lösung. Alternativ können SAMs auch aus der Gasphase abgeschieden werden.

Zum Verständnis der nachfolgend untersuchten Struktur verschiedener SAMs sind die Kinetik des Wachstumsprozesses und die beteiligten Energiebeiträge von entscheidender Bedeutung. Diese sind einerseits maßgeblich zur Beantwortung der Frage nach dem stabilen Zustand einer Monolage. Gleichzeitig entscheiden die im Laufe der Kinetik auftretenden Energiebarrieren, ob dieser stabile Zustand erreicht wird oder ein metastabiler Zustand eingefroren wird. Der Ausgangspunkt der Selbstorganisation ist eine vergleichsweise schnelle Physisorption der Moleküle auf der Oberfläche, welche innerhalb von wenigen Minuten zu einer Oberflächenbedeckung von $\sim 90\%$ führt [125]. Physisorbierte – und (noch) nicht chemisorbierte – Moleküle sind auf der Oberfläche wesentlich mobiler und können entsprechend schneller ordnen. Bei Alkanthiolen wird ein geordneter Zwischenzustand mit all-trans gestreckten, liegenden Molekülen nachgewiesen [103, 114, 160, 161]. Die ausschlaggebende Energie an dieser Stelle ist die Wechselwirkung zwischen Rückgrat und Substrat. Durch diese wird im Beispiel von Alkanthiolen auf Gold $6,2 \text{ kJmol}^{-1}$ pro CH_2 -Gruppe gewonnen (wie alle Energieangaben in diesem Absatz nach Schreiber [125]). Dieser Zwischenzustand spielt in dem Modell zur Erklärung des nachfolgend untersuchten gemischen Systems aus Alkanthiol- und Alkandithiolmolekülen eine zentrale Rolle. Im zweiten Schritt richtet sich das Rückgrat auf, um so durch Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen Energie zu gewinnen und zugleich Platz für Ankergruppen zusätzlicher Moleküle freizugeben. Hierbei muss die Physisorptionsenergie des Rückgrates wieder aufgebracht werden, wird aber von der Summe folgender drei Energiebeiträge überkompensiert: zunächst die Wechselwirkung zwischen Ankergruppe und Substrat, die im Falle von Thiolen und Au(111) mit 126 kJmol^{-1} angegeben wird. Weiter existiert eine Wechselwirkung der Rückgrate untereinander, die sich als Summe der attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkung und der sterischen Abstoßung ergibt und in optimal gepacktem Dekanthiol bei 66 kJmol^{-1} liegt. Schließlich bleibt die Wechselwirkung der Endgruppen untereinander, die stark von Größe, Form und den chemischen Eigenschaften dieser Gruppen abhängt. Dieser zweite Schritt der Aufrichtung der Moleküle zu einer „stehenden“ kristallinen Struktur dauert deutlich länger (bis

	Wechselwirkungsenergie
Physisorption Alkankette–Au	6,2 kJmol ⁻¹ pro CH ₂ -Gruppe
Chemisorption (Thiolbindung)	126 kJmol ⁻¹
Alkanketten-Interaktion	6,6 kJmol ⁻¹ pro CH ₂ -Gruppe (gemessen an Dekanthiol)
Kopfgruppen-Wechselwirkung	molekülabhängig

Tabelle 7.1: Wechselwirkungsenergien für Alkanthiol-SAMs, nach [125].

zu mehreren Stunden [127]), da Energiebarrieren überwunden werden müssen. Dies ist neben der bereits erwähnten Physisorption des Rückgrates auf dem Substrat auch die Bewegung der Ankergruppen zu neuen Bindungsstellen am Substrat zum Aufbau einer zweidimensionalen kristallinen, epitaktischen Struktur. Die genannten Wechselwirkungsenergien sind nochmals in Tabelle 7.1 zusammengestellt.

Bei der Abscheidung aus einer Lösung unterliegen diese Energiebeträge dem Einfluss des Lösungsmittels. Dies führt konkret zu den folgenden Effekten: Die Physi- oder Chemisorptionsenergie auf dem Substrat sinkt um die Wechselwirkungsenergie der Moleküle mit dem Lösungsmittel. Im Gegenzug sinkt damit auch die Energiebarriere zur Ausbildung der kristallinen Ordnung und beschleunigt den zweiten Adsorptionsschritt. Schließlich beeinflusst das Lösungsmittel die Beweglichkeit der Moleküle und erfordert die Verdrängung des Lösungsmittels von der Oberfläche im Laufe der Adsorption.

SAMs finden aufgrund ihrer gut definierten, weitgehend kontrollierbaren Eigenschaften eine Vielzahl von Anwendungen in der Modifikation von Oberflächen. Entscheidend hierfür ist die Wahl der Kopfgruppe zur Modifikation der chemischen Oberflächeneigenschaften. In Kap. 8 dieser Arbeit spielt neben einem kontrollierbaren und reproduzierbaren Abstand zwischen Substrat und Kopfgruppe die Wählbarkeit der Kopfgruppe die entscheidende Rolle für die Anwendung von SAMs zur Immobilisierung von Nanopartikeln. Nicht jede chemische Gruppe ist jedoch als Kopfgruppe geeignet, sondern führt möglicherweise zu einer Veränderung oder gar Zerstörung der molekularen Selbstorganisation. Beispiele hierfür sind voluminöse Gruppen (man denke z. B. an Biomoleküle), die der dichten Packung der Alkanketten sterisch im Wege stehen. Problematisch für eine „stehende“ Anordnung wie in Abb. 7.1 ist außerdem, wenn die Kopfgruppe mit der Ankergruppe identisch ist. In diesem Fall existieren zwei Ankergruppen, mit denen das Molekül an die Oberfläche binden kann. Sofern hier eine molekulare Selbstorganisation in einer kristallinen Struktur fortbesteht, führt dies meist zu einer „liegenden“ Anordnung, in der beide Ankergruppen an das Substrat gebunden sind¹. Dies trifft beispielsweise auf Alkandithiole zu, von denen bei verschiedenen Autoren und Abscheidebedingungen entweder keine Ordnung [26, 83, 107] oder ein Streifenmuster von gestreckten, mit beiden

¹Einige Autoren (z. B. [5]) behaupten, eine geordnete „stehende“ Struktur eines Alkandithiol-SAMs auf Au(111) zu beobachten, den sie dann zur Immobilisierung weiterer Strukturelemente nutzen. Diese Arbeiten stützen sich jedoch auf spektroskopische Methoden, die zwar Aussagen über die Existenz freier Thiolgruppen oder die mittlere Ausrichtung der Moleküle zur Oberflächennormale treffen können, aber keinen eindeutigen Nachweis einer kristallinen Packung der Moleküle erlauben. Dem Autor ist kein zweifelsfreies Experiment bekannt, insbesondere kein molekular aufgelöstes STM- oder AFM-Bild einer solchen Struktur.

Thiolgruppen flach auf das Substrat gebundenen Molekülen berichtet wird [26, 72, 73, 83]. Nicht doppelt an das Substrat gebundene Dithiolmoleküle neigen zudem zur Multilagenformation über die Bildung von Disulfid-Bindungen [75]. Entsprechendes gilt auch für SAMs aus Dithiol-Molekülen, die Phenylgruppen enthalten und daher eine stärkere Wechselwirkung der Rückgrate untereinander erwarten lassen, die eine „stehende“ Anordnung fördert. Obwohl spektroskopisch freie Thiolgruppen nachgewiesen werden, sprechen die Experimente und Literaturrecherchen in der Dissertation von Krämer [78] jedoch für eine überwiegend ungeordnete Struktur.

7.1.2 Methoden der Herstellung gemischter SAMs

Der nächste Schritt zu komplexeren Schichten ist die Mischung unterschiedlicher Kopfgruppen. Hier ergeben sich zwei grundsätzliche Abscheidungsstrategien. Eine ist die Selbstorganisation aus einer gemischten Lösung bzw. aus der Gasphase, die aus dem Dampf einer gemischten Lösung gebildet wird. Dies kann zu einer zufälligen Mischung der Moleküle in dem SAM führen, wie es z. B. über die Ko-Assemblierung von Alkanthiolen leicht unterschiedlicher Länge berichtet wird [113]. (Hier stellen in der Systematik aus Absatz 7.1.1 die überzähligen CH_2 -Gruppen der längeren Alkankette deren Kopfgruppe dar.) In anderen Fällen kommt es zu einer Phasenseparation der unterschiedlichen Moleküle. Dies ist insbesondere bei Molekülen mit unterschiedlicher Polarität der Kopfgruppe der Fall [84, 139]. Durch die Wechselwirkung der Kopfgruppen untereinander erreicht die Phasenseparation dort einen energetischen Vorteil, der den entropischen Nachteil überwiegt. Es resultiert die Bildung von Domänen, d. h. einer selbstorganisierten Nanostrukturierung der Oberfläche.

Der zweite Weg zur Präparation gemischter SAMs ist die zeitlich aufeinander folgende Selbstorganisation aus mehreren Lösungen unterschiedlicher Moleküle. Hierbei gibt das zuerst abgeschiedene Molekül die Grundstruktur des SAMs vor. Im zweiten Schritt werden dann Moleküle aus weiteren Lösungen während der Verdichtungsphase in den SAM eingebaut (vgl. Absatz 7.1.1), wenn die Lösung im richtigen Zeitraum gewechselt wird. Solange die Bindungsenergie der Moleküle im SAM nicht zu groß ist, besitzen diese außerdem schon bei Raumtemperatur eine endliche Desorptionswahrscheinlichkeit. Das ist beispielsweise bei Alkanthiolen auf Gold gegeben, und wird u. a. bei der Synthese multifunktionalisierter Gold-Nanopartikel ausgenutzt [66]. So können auch nach vollständiger Verdichtung des SAMs per Austausch unterschiedliche Moleküle eingebaut werden [84]. Der entscheidende Vorteil der letzteren Methode ist, dass – wie gesagt – das zunächst assemblierte Molekül die molekulare Ordnung vorgibt. Dadurch können u. U. auch Moleküle ko-assembliert werden, die alleine keine oder eine andere kristalline Ordnung produzieren würden. Dies wird z. B. im Fall von konjugierten thiofunktionalisierten Molekülen ausgenutzt, die so als isolierte molekulare elektrische Leiter in einen Alkanthiol-SAM eingebaut werden können [31].

7.1.3 Ko-Assemblierung aus stark asymmetrischer Lösung

Wird die Selbstorganisation des SAMs in einer gemischten Lösung aus zwei Molekülen durchgeführt, deren Konzentration sich stark (sprich: um mehrere Größenordnungen) unterscheidet,

so entsteht eine Situation, die in gewissem Maße zwischen den beiden im obigen Abschnitt skizzierten Präparationsstrategien steht: Die Selbstorganisation geschieht zwar aus einer einzigen Lösung, dennoch erreichen aufgrund des Konzentrationsunterschieds zunächst nur die im Überschuß vorhandenen Moleküle die Oberfläche. (Hierbei sei vorausgesetzt, dass sich die Adsorptionswahrscheinlichkeiten der beiden Moleküle nicht ebenfalls um Größenordnungen unterscheiden.) In einem zweiten Schritt kann es nun zu einem Austausch der Moleküle und einer Ko-Assemblierung während der Verdichtung des SAMs (vgl. Absatz 7.1.1) kommen, so dass das in der Lösung geringer konzentrierte Molekül in die Schicht gelangen kann. Nun hängt es von den Geschwindigkeiten der einzelnen Selbstorganisationsprozesse sowie den Konzentrationen und Diffusionskonstanten der Moleküle ab, in welchem Stadium der Einbau des zweiten Moleküls stattfindet und welche Struktur daraus resultiert. Es ist denkbar, dass auf diese Weise eine sequentielle Ko-Assemblierung zweier Moleküle gelingt, deren erste Sequenz auf einer kurzen Zeitskala liegt, die mit getrennten Lösungen experimentell nicht oder nur schwierig realisierbar wäre.

In den Experimenten dieses Kapitels wird dieser Ansatz am Modellsystem von (gering konzentriertem) 1,8-Oktandithiol und 1-Oktanthiol auf Au(111) untersucht. Mittels einer STM-Studie der entstandenen Strukturen wird ein Konzentrationsregime identifiziert, in dem der Einbau der Dithiol-Moleküle in die metastabile Phase der liegenden Alkanthiole [103, 114] geschieht und damit zu einer Streifenanordnung oder vereinzelt Domänen dieser Ordnung führt, wie sie einige Autoren für reine Alkandithiol-Lösungen berichten [26, 72, 73, 83]. Für noch kleinere Konzentrationen ist der Einbau sogar langsamer als die Bildung hexagonal gepackter Domänen gestreckter Alkanthiole, so dass nur ein partieller Einbau der Dithiol-Moleküle in diese Packung geschieht.

7.2 Präparation

7.2.1 Atomar glatte, polykristalline Gold-Oberflächen

Zur Präparation der SAMs werden atomar glatte Goldoberflächen benötigt. Mittels thermisch aufgedampfter Goldschichten lassen sich durch zwei Strategien atomar ebene Oberflächen erreichen: Durch geeignet hohe Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses ($\sim 300^\circ\text{C}$ und höher) und ausreichend kleine Depositionsrate ($\leq 1 \text{ nm/s}$) ordnet sich das Gold während der Abscheidung kristallin [62, 64]. Kalt aufgedampfte Goldschichten können durch kurzzeitiges Erhitzen auf höhere Temperaturen auch nachträglich polykristallin geordnet werden, wie in Abb. 2.5(b) auf S. 17 geschehen. Als Substrat wird der ebenfalls atomar glatte Glimmer verwendet. Aufgrund der ähnlichen Gitterkonstanten von Gold und Glimmer kann unter geeigneten Bedingungen epitaktisches Wachstum erreicht werden [117]. Bei Raumtemperatur wird jedoch kein epitaktisches Wachstum von Gold auf Glimmer berichtet. Die Goldschicht muss somit ausreichend dick (typischerweise $\geq 50 \text{ nm}$) gewählt werden, um die polykristalline (Re-)Organisation des Goldes in einer geschlossenen Schicht zu gewährleisten. Bei der reorganisierten Oberfläche handelt es sich um Au(111). Dies ist per STM sowohl für epitaktisch aufgewachsene Schichten auf Glimmer [41] als für rekonstruierte Oberflächen [11] und in

letztem Fall auch per Elektronenbeugung (s. Referenzen hierin) bestätigt worden.

Als Substrat für die Strukturanalysen der SAMs in diesem Kapitel dienen Goldschichten (Au 99,99%) auf frisch gespaltenem Glimmer (Dicke 60 nm, Depositionsrate 0,1 nm/s, aufgedampft bei Raumtemperatur, $p < 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, kommerzielle Anlage der Fa. Edwards, Modell FL 400). Vor der Goldbeschichtung wird der Glimmer 2–3 min bei 650°C unter Stickstoff-Strom erhitzt, um Wasser aus dem Kristall zu treiben. Zur Reorganisation des Goldes wird das Substrat in einem Röhrenofen für 1 min ebenfalls bei 650°C unter Stickstoff-Strom erhitzt.

7.2.2 Selbstassemblierung der Alkan(di)thiole

Für die Präparation der SAMs wird 1-Oktanthiol (98,5+%) bzw. 1,8-Oktandithiol (97+%, beide Fa. Aldrich) ohne weitere Reinigungsschritte verwendet. Die frisch präparierten Goldsubstrate werden für 15 h bei Raumtemperatur in eine 1 mM-Lösung der Thiolmoleküle in Ethanol (Chromatographie-Qualität) gehalten. Die Ko-Adsorption geschieht aus gemischten Lösungen der jeweils angegebenen Konzentrationsverhältnisse. Diese beziehen sich auf die relative molare Konzentration von Oktandithiol- zu Oktanthiol, die Gesamtkonzentration addiert sich stets zu 1 mM. Die Lösungen werden unmittelbar vor der Schichtpräparation frisch gemischt und nur für die Präparation einer Schicht verwendet. Die Präparation der Schicht geschieht in einem Lösungsvolumen von 100 ml, die beschichtete Goldfläche ist wenige cm^2 groß. Nach der Abscheidung werden die SAMs gründlich (~ 30 s) in reinem Ethanol gespült und im Stickstoff-Strom getrocknet. Zur Minimierung der Oxidation der Moleküle werden die Thiole alle sechs Monate neu bezogen und bei -18°C gelagert. Die Lösungen werden ausschließlich in Glasgefäße gebracht, die nur für diesen Zweck verwendet und zuvor in Ethanol gereinigt werden. Damit sind alle möglichen Maßnahmen zur sauberen Schichtpräparation unternommen worden, ein Kontakt der Goldoberfläche mit Luft während der Entnahme aus dem Ofen und der Deposition in der Thiollösung ließ sich in den vorhandenen Labors jedoch nicht vermeiden.

7.3 STM-Charakterisierung

7.3.1 1-Oktanthiol-SAMs

Die Schichten werden in dem in Kap. 2 beschriebenen STM an Luft untersucht. Das Ergebnis für den reinen Oktanthiol-SAM zeigt Abb. 7.2. In der Übersichtsaufnahme (a) zeigen sich Löcher in der Oberfläche. Diese sind monoatomar tief und eine bekannte Folge der Reorganisation der Goldoberfläche im Zuge der Selbstorganisation der Thiolschicht². Desweiteren sind Domängrenzen und Versetzungen des polykristallin ordnenden Thiols auf der Oberfläche erkennbar. (b) und (c) zeigen Bilder stärkerer Vergrößerung auf derselben Probe. Sie zeigen die hexagonale Struktur der Moleküle sowie die molekulare Struktur an den Domängrenzen. In (b) lässt sich auch erkennen, dass die Moleküle ihre geordnete Struktur in die monoatomar tiefen Löcher der Goldoberfläche fortsetzen. Am Beispiel des Oktanthiols wird zudem deutlich, dass

²Eine hervorragende Darstellung des Mechanismus zur Entstehung dieser Oberflächenreorganisation findet sich inklusive einer ausführlichen Zitatesammlung in [163].

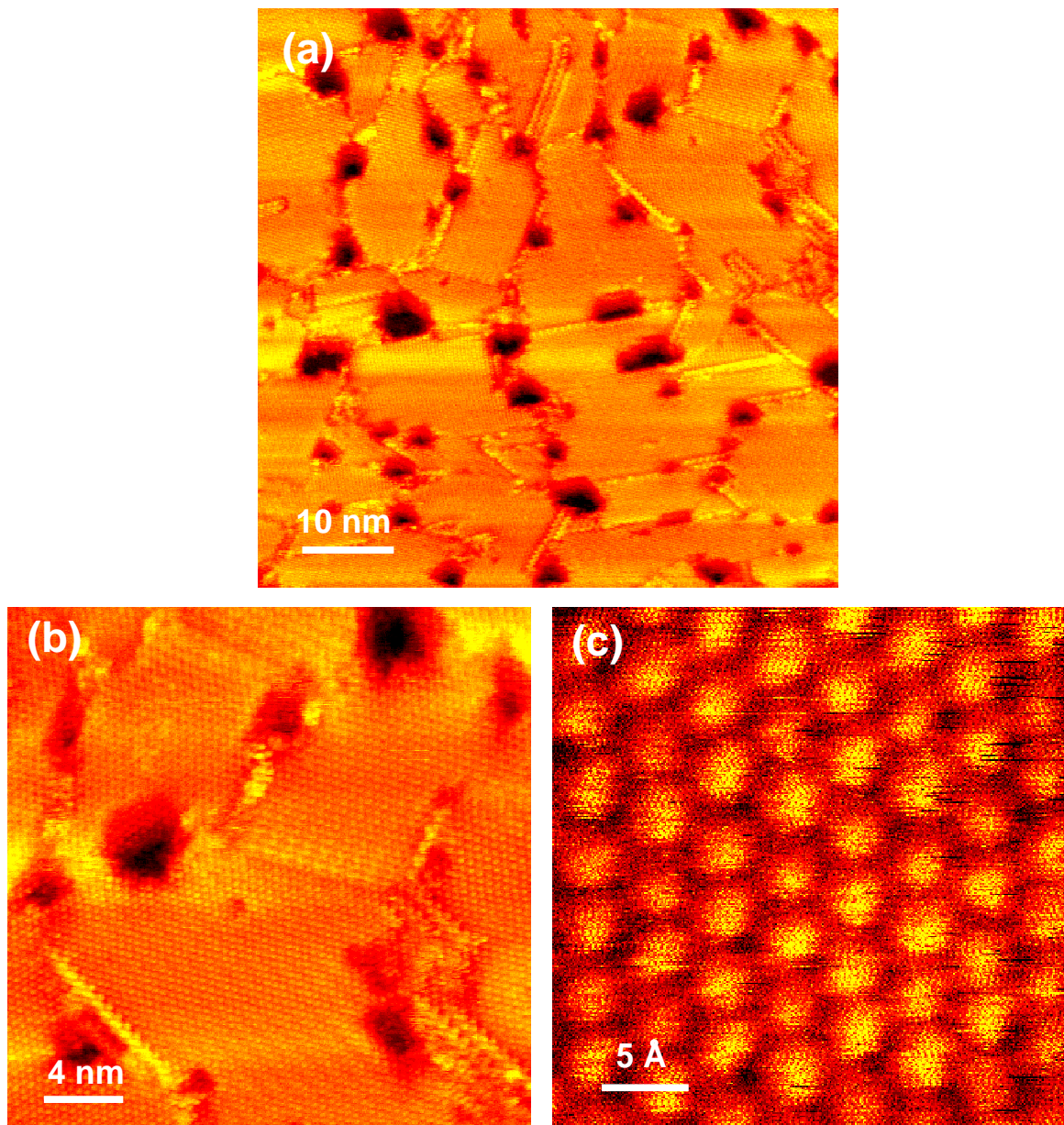


Abbildung 7.2: 1-Oktanthiol-SAM auf Au(111), constant-current STM; (a) 414 mV, 75,7 pA; (b) 414 mV, 81,7 pA; (c) 414 mV, 70,1 pA.

sich ein „stehender“ SAM der hier betrachteten Moleküllänge einer Alkankette mit 8 Kohlenstoffatomen mühelos im Strombereich bis 100 pA bei einem Bias um 400 mV abbilden lässt. Alle Bilder in diesem Kapitel zeigen ungefilterte Rohdaten, von denen lediglich zeilenweise eine Gerade substrahiert wurde, um die Probeninklination und thermische Drift zu kompensieren.

7.3.2 1,8-Oktandithiol-SAMs

Abb. 7.3 fasst STM-Bilder der reinen Dithiol-Schicht zusammen. (a) und (b) zeigen Hin- und Rückscan bei ähnlichen Tunnelparametern, wie sie oben zur Charakterisierung des Oktanthiol-SAMs gewählt wurden. Es lässt sich jedoch keine molekulare Ordnung beobachten. Stattdessen

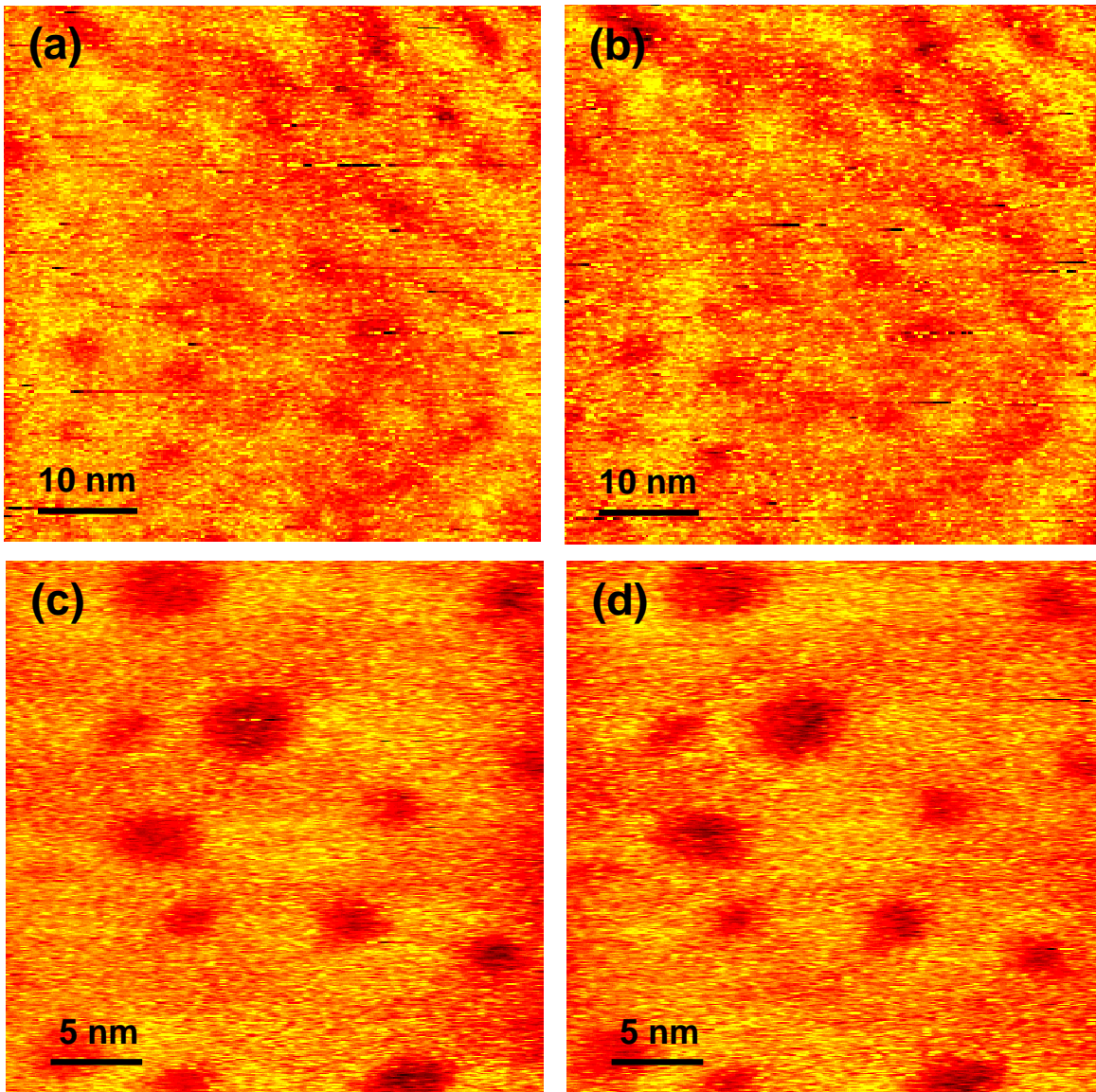


Abbildung 7.3: 1,8-Oktandithiol-Schicht auf Au(111), constant-current STM; (a) 359 mV, 49,6 pA; (b) Rückscan zu (a); (c) 79,3 mV, 120 pA; (d) Rückscan zu (c).

zeigt sich eine in beiden Bildern übereinstimmende grobe Struktur der Oberfläche (v. a. der monoatomaren Löcher im Gold, die hier ebenfalls auftreten) und eine chaotische Struktur auf molekularer Größenskala. Außerdem sind Abbildungsprobleme erkennbar, die auf dem Oktanthiol-SAM nicht aufgetreten sind, hier im Fall des Dithiols jedoch auf mehreren Proben reproduziert wurden. In der Literatur wird hierüber ebenfalls berichtet [107] und über die Affinität von Schwefel zum Spitzenmaterial (Platin) als mögliche Ursache spekuliert. Es sind im Fall der Dithiol-Schicht jedoch eine Vielzahl von Wegen denkbar, schwer abbildbare Schichten zu erzeugen. Insbesondere vereinzelte Ansätze einer Multischichtbildung über Schwefel-Schwefel-Bindungen (vgl. [75]) oder einzelne herausstehende, einfach gebundene Moleküle zwischen überwiegend mit beiden Ankergruppen an die Oberfläche gebundenen Molekülen würden erschwerte Abbildungsbedingungen plausibel machen. Um dem auf den Grund

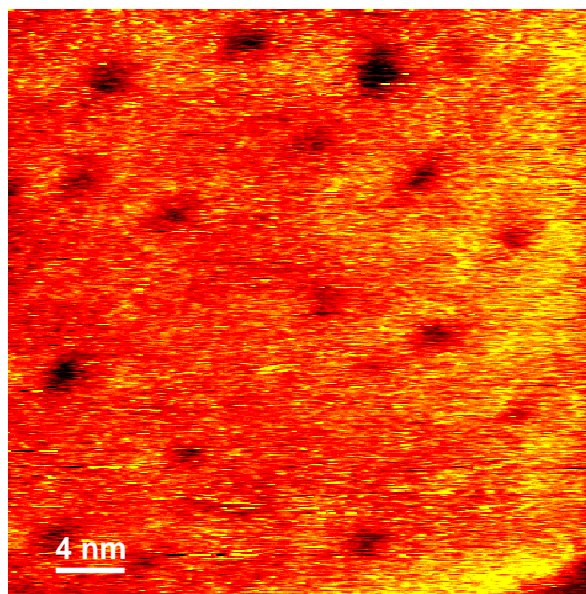


Abbildung 7.4: 1,8-Oktandithiol-Schicht auf Au(111), selbstassembliert aus stark verdünnter Lösung ($5 \cdot 10^{-4}$ mM), constant-current STM; 303 mV, 30,2 pA.

zu gehen, wurde der Bias deutlich erniedrigt und der Tunnelstrom etwas erhöht. Damit ist zu erwarten, dass die Spitze in eine Schicht aus stehenden Moleküle zumindest teilweise eindringt. Abb. 7.3(c) und (d) zeigen Hin- und Rückscan unter diesen Bedingungen. Es zeigt sich weiterhin keine molekulare Ordnung und eher unscharf ausgeprägte Löcher in der Goldoberfläche. Die Abbildungsprobleme (spontane Erhöhungen des Tunnelstroms und daraus resultierendes Zurückziehen der Spitze) sind jedoch weitgehend verschwunden. Es ist also der obere Teil der Schicht, der sich im STM schlecht abbilden lässt. Dies gilt auch falls es gemäß der Deutung von Ohgi *et al.* [107] zum temporären Binden von Thiol-Gruppen an die Spitze kommt³.

Wie das folgende Experiment demonstriert, ist das hier skizzierte Verhalten nicht konzentrationsabhängig. Abb. 7.4 zeigt eine Schicht, die unter den gleichen Bedingungen aber aus stark verringerter Konzentration ($5 \cdot 10^{-4}$ mM Oktandithiol in Ethanol) aber ansonsten identischen Bedingungen abgeschieden wurde. Auch dort ist keine molekulare Struktur erkennbar. Diese Konzentration entspricht der Dithiol-Konzentration der gemischten Lösung des Konzentrationsverhältnisses $5 \cdot 10^{-4}$ im folgenden Abschnitt.

7.3.3 Ko-assemblierte Oktanthiol- und Oktandithiol-SAMs

Abb. 7.5 zeigt eine Schicht, die aus gemischter Oktandithiol- und Oktanthiollösung im Verhältnis $5 \cdot 10^{-3}$ gewonnen wurde. In (a) ist ein Übersichtsbild gezeigt und in (b) ein Ausschnitt

³Die Erhöhung der scheinbaren Höhe in STM-Topographiebildern durch stark isolierende Moleküle wie Alkanketten wird durch einen langsameren Zerfall der Tunnelwahrscheinlichkeit durch dieser Moleküle erklärt [24] und nicht durch molekulare Leitfähigkeit. Die Bildung von Thiolbindungen hat demnach nur dann einen Einfluss auf den Tunnelstrom, wenn es die Vakuum-Tunnelbarriere entfernt, weil sie unmittelbar am Tunnelkontakt am Spitzenapex geschieht; nicht aber, wenn sie oberhalb des Apex einer bereits in die Schicht eingedrungenen Spitze gebildet wird.

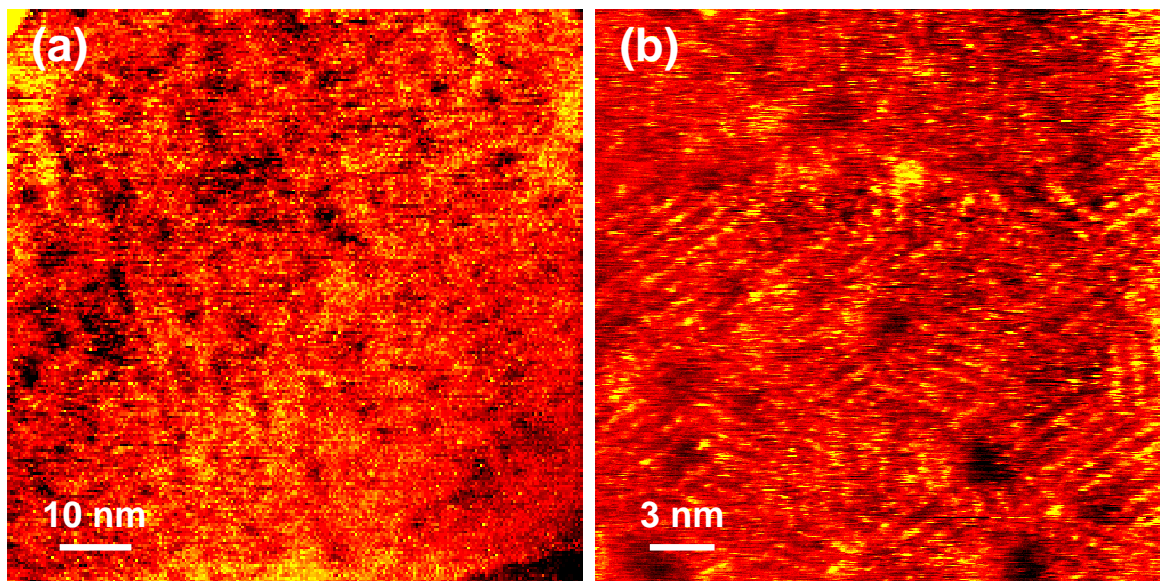


Abbildung 7.5: Gemischter Oktan(di)thiol-SAM auf Au(111) (relative Dithiol-Konzentration $5 \cdot 10^{-3}$ in der Lösung); (a) constant-current STM, 352 mV, 78,2 pA; (b) constant-height STM, 331 mV, 47,3 pA.

in stärkerer Vergrößerung. In einigen Punkten ähneln die Bilder denen des reinen Dithiols: Im Überblick zeigt sich eine gewellte Struktur, die die Löcher in der Goldoberfläche beinhaltet, und die Schicht ist nicht vollständig geordnet. Dennoch deutet sich im Unterschied zu der Schicht aus reiner Dithiollösung ein Streifenmuster in drei ausgezeichneten Orientierungsrichtungen an. Dieses wird unten anhand von Schichten aus geringeren Dithiol-Konzentrationen im Detail diskutiert. Maßgebend für die Streifen sind – wie dort ausgeführt – gestreckte Oktandithiole, die mit beiden Ankergruppen an das Substrat gebunden sind. Es liegt also ein Teil der Moleküle in dieser Konformation vor. Zudem fällt auf, dass die Abbildungsprobleme auf der reinen Dithiolschicht hier verschwunden sind. Mögliche Erklärungsansätze hierfür sind eine verstärkte Tendenz zu doppelt an das Substrat gebundenen Dithiolen (vgl. die Streifen in den Bildern) einerseits sowie die Präsenz der in der Lösung in Überschuss vorhandenen Monothiole andererseits. Diese besetzen in der Schicht Plätze, die nur eine Bindung an das Substrat ermöglichen, können aber keine Disulfide und damit keine Multilagen bilden, die die STM-Abbildung erschweren.

In Abb. 7.6 sind STM-Daten über eine aus einer relativen Dithiol-Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ gewonnenen Schicht gezeigt. Qualitativ zeigt sich kein Unterschied zu dem zuletzt diskutierten Konzentrationsverhältnis. Abbildungsteil (a) zeigt einen Überblick, auf dem die Löcher der Goldoberfläche sichtbar sind. Die Anordnung der Moleküle ist weiterhin nicht polykristallin, aber zunehmend definierter und lässt sich besser abbilden: in (c) und (d) befinden sich Hin- und Rückscan eines Bildes mit stärkerer Vergrößerung. Auch wenn die Struktur weitgehend ungeordnet ist, lässt sie sich in beiden Bildern wiederfinden. Es gelingt demnach durchaus, eine molekulare Struktur – wenn auch keine periodische – abzubilden. Die bereits oben gefundenen Streifenmuster sind hier schwächer ausgeprägt, aber doch vorhanden. Dies wird in Abb. 7.6(b) in der Bildmitte am deutlichsten.

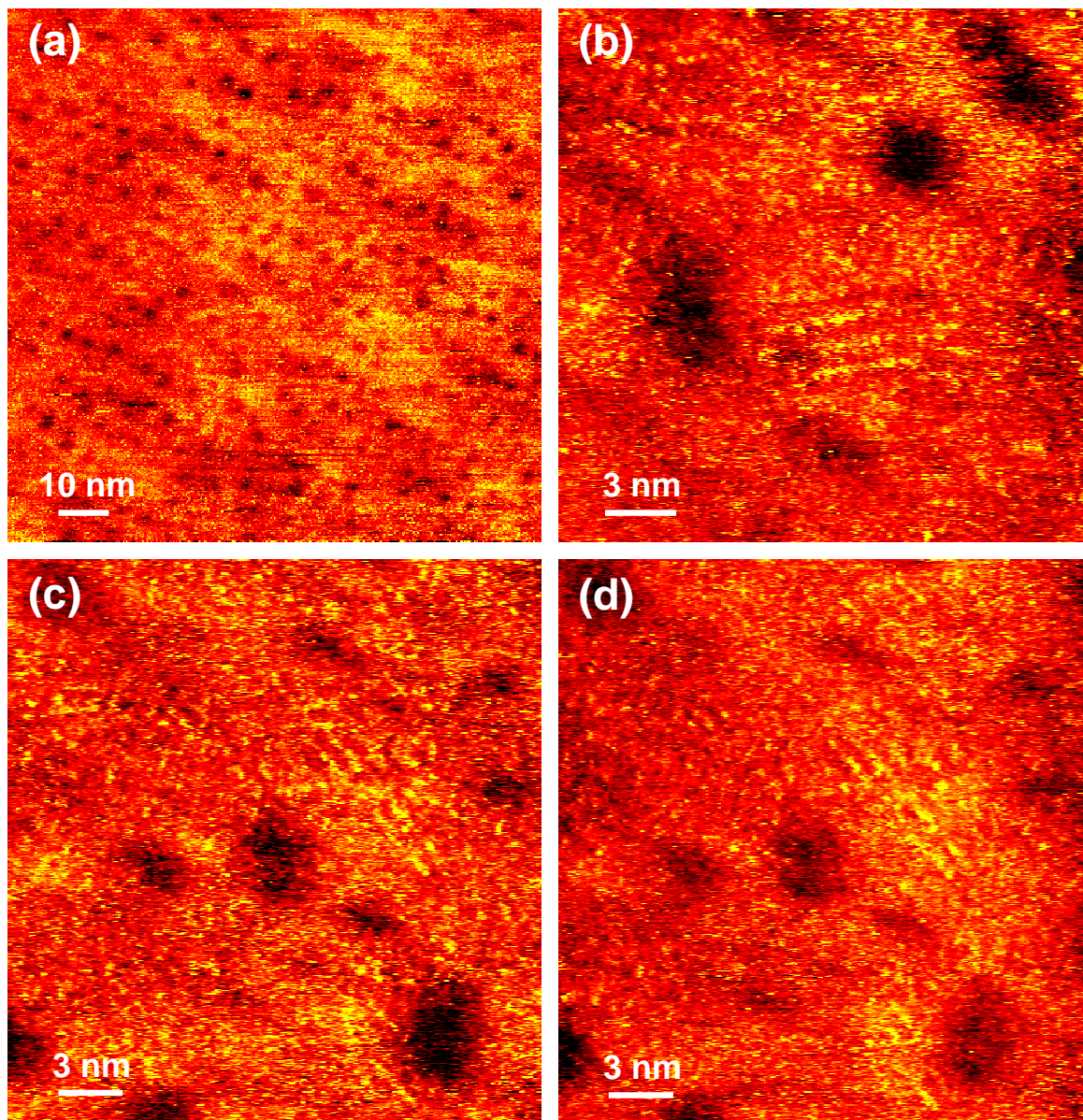


Abbildung 7.6: Gemischter Oktan(di)thiol-SAM auf Au(111) (relative Dithiol-Konzentration $2 \cdot 10^{-3}$ in der Lösung), constant-current STM; (a) 323 mV, 44,3 pA; (b) 433 mV, 39,2 pA; (c) 292 mV, 38,4 pA; (d) Rückscan zu (c).

Abb. 7.7 zeigt die Schichten, die durch Selbstorganisation aus einer gemischten Lösung mit einer relativen Dithiol-Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ gewonnen wurden. Abbildungsteil (a) zeigt ein repräsentatives Übersichtsbild, welches einen augenfälligen Unterschied zu den vorherigen aufweist: hier hat sich eine klare polykristalline Struktur herausgebildet. Diese besteht aus einem molekularen Streifenmuster, welches sich entlang der drei ausgezeichneten Orientierungen der (hexagonalen) Au(111)-Oberfläche ausrichtet⁴. In (b) ist das Muster in stärkerer Vergrößerung abgebildet. Die Fouriertransformation (g) zeigt einen hexagonalen Satz von Git-

⁴Das bleibt auch dann richtig, wenn sich die Moleküle aufgrund der Anpassung zwischen Moleküllänge und Periodizität der Gitterplätze auf der Oberfläche in einem Neigungswinkel zu den Streifenorientierungen ausrichten, vergleiche hierzu die Studie am Beispiel 1,8-Hexandithiol in [83].

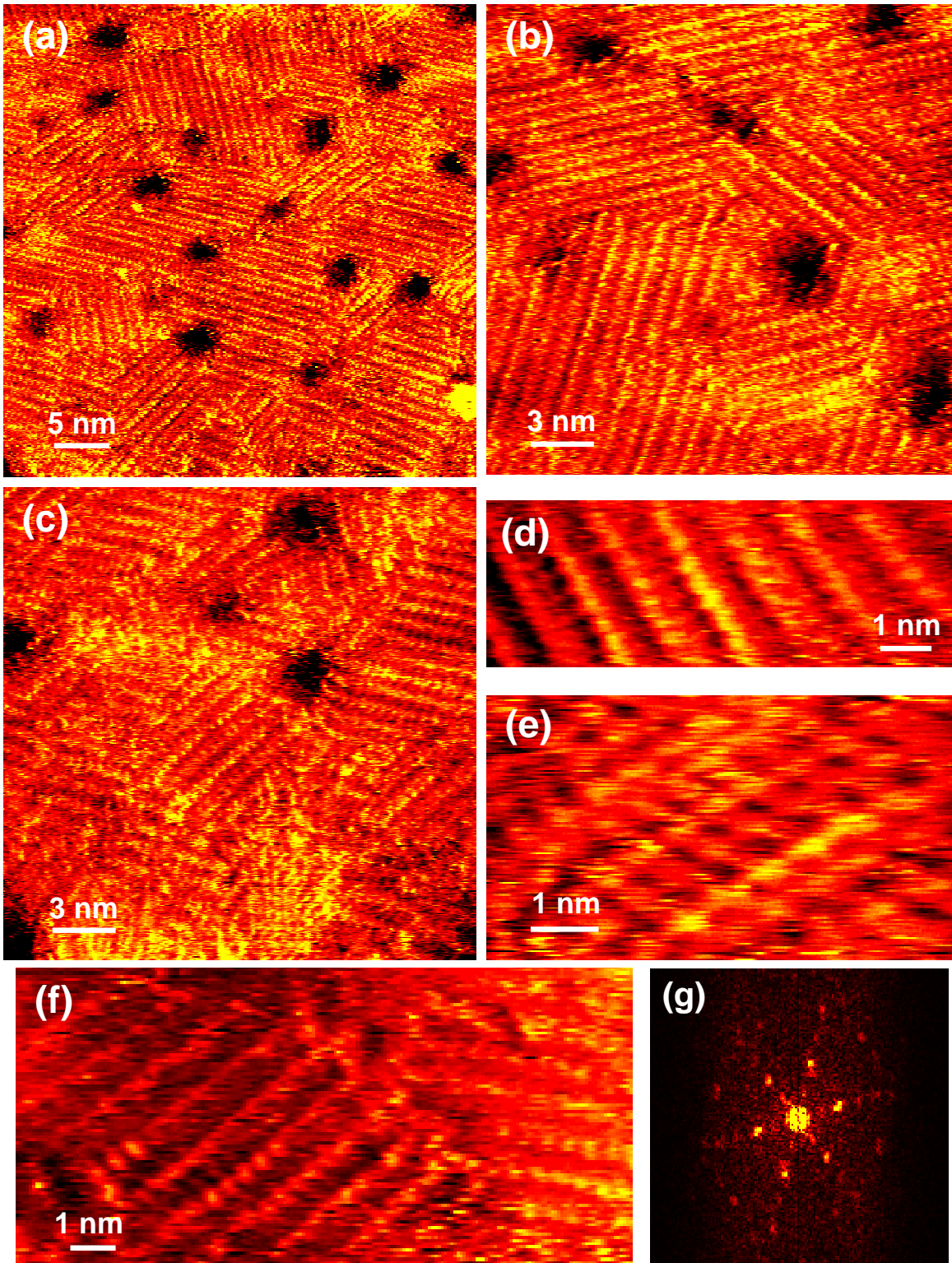


Abbildung 7.7: Gemischter Oktan(di)thiol-SAM (relative Dithiol-Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ in der Lösung), constant-current STM; (a) 289 mV, 41,3 pA; (b) 289 mV, 44,9 pA; (c) 289 mV, 41,6 pA; (d) 230 mV, 54,0 pA; (e) 183 mV, 58,3 pA; (f) 340 mV, 40,9 pA, (g) Fouriertransformation von (b).

tervektoren, die paarweise je einer der drei Orientierung der Streifen entsprechen. Dies erklärt sich durch Moleküle, die in gestreckter Konformation auf der Oberfläche liegen und mit ihrer Länge einen universellen Streifenabstand vorgeben [73, 83]. Da wir aus Absatz 7.3.1 wissen, dass sich die Moleküle mit nur einer Thiol-Ankergruppe aufrichten und ein hexagonales Gitter bilden, müssen in dieser Schicht die Dithiol-Moleküle dominieren. Die hellen Streifen werden dann mit den Thiol-Gruppen identifiziert, da die höhere Elektronendichte am Schwefel im Vergleich zu den Alkangruppen eine erhöhte scheinbare Höhe erwarten lässt. Der Streifenabstand liegt in der Größenordnung der Moleküllänge von $\sim 15 \text{ \AA}$ (errechnet nach Bindungslängen aus [154]).⁵

Desweiteren deutet sich in (b) an, dass in manchen Domänen die Streifen paarweise etwas anders strukturiert sind. Dies bestätigen die hochauflösenden Aufnahmen: in (e) ist eine deutlich abwechselnde Ausprägung der Streifen sichtbar, in (d) sind sie homogen. Dies deutet auf zwei mögliche Anordnungen hin, die in der Literatur bei Alkandithiol-Abscheidung auf Silber gefunden wurden [26]: eine sog. „Reißverschluss-Struktur“, in der die Thiol-Ankergruppen leicht interpenetrieren, sowie eine „Kopf-an-Kopf“-Struktur, wo eben dies nicht geschieht. Abb. 7.7(c) zeigt schließlich, dass das Streifenmuster nicht störungsfrei die gesamte Oberfläche bedeckt. Vor allem in der unteren Bildhälfte zeigt sich eine im Wesentlichen ungeordnete Struktur einzelner heller Punkte. Dies kann auf aufgerichtete Moleküle mit nur einer Thiolgruppe oder auf eine nicht-geordnete, möglicherweise gemischte Struktur von Di- und Monothiolen hindeuten. Gleiches gilt für die monoatomaren Löcher in der Goldoberfläche: Dort zeigen sich (in der Farbskala nur schwach sichtbar) einzelne helle Punkte, die dafür sprechen, dass sich dort kein Streifenmuster ausgebildet hat. Abb. 7.7(f) schließlich zeigt die molekulare Struktur an einer Domängrenze zweier unterschiedlich orientierter Streifenmuster.

In Abb. 7.8 sind STM-Bilder von Schichten zusammengestellt, die aus dem kleinsten untersuchten Konzentrationsverhältnis von $1 \cdot 10^{-4}$ präpariert wurden. In (a) ist wiederum eine Übersichtsaufnahme gezeigt, in (b) das zugehörige Strombild. Die Schicht zeigt eine polykristalline Ordnung, es lassen sich jedoch Domänen unterschiedlicher Ordnung erkennen. So befindet sich beispielsweise in der mittleren unteren Bildhälfte eine Domäne hexagonaler Ordnung, die oben und zur Rechten umschlossen wird von einer Domäne mit einem deutlichen Streifenmuster. Die STM-Beobachtungen deuten also daraufhin, dass hier eine echte polykristalline Struktur aus phasensepariertem Monothiol und Dithiol vorliegt. Dies wird noch deutlicher in den höher auflösenden Aufnahmen: (c) zeigt das Streifenmuster des gestreckten Dithiols, (e) eine hexagonale Struktur wie in Abb. 7.3.1 für das reine Oktanthiol. Beide Aufnahmen stammen von derselben Probe. In Abbildungsteil (d) schließlich ist nochmals eine hexagonale Packung gezeigt. Bemerkenswert sind dort auch Domänen gestörter Ordnung, möglicherweise mischen sich dort die beiden Moleküle und verhindern so die Ausbildung einer Fernordnung. In der unteren Bildhälfte ist außerdem eine hexagonal gepackte Domäne mit einem ausge-

⁵Durch einen Neigungswinkel gegenüber der Normalrichtung der Streifen sowie durch die im Folgenden diskutierte „Reißverschluss-Struktur“, kann der Streifenabstand die Moleküllänge etwas unterschreiten und sich von dem Streifenabstand der „Kopf-an-Kopf“-Struktur unterscheiden. Beides wird ansatzweise beobachtet, aber nicht näher diskutiert, da es für die Fragestellung dieser Studie – fördert die Präsenz der Alkanthiole eine molekulare Ordnung? – nicht von Belang ist. In der Literatur werden für Alkandithiol ohnehin kleine Neigungswinkel berichtet [73, 83].

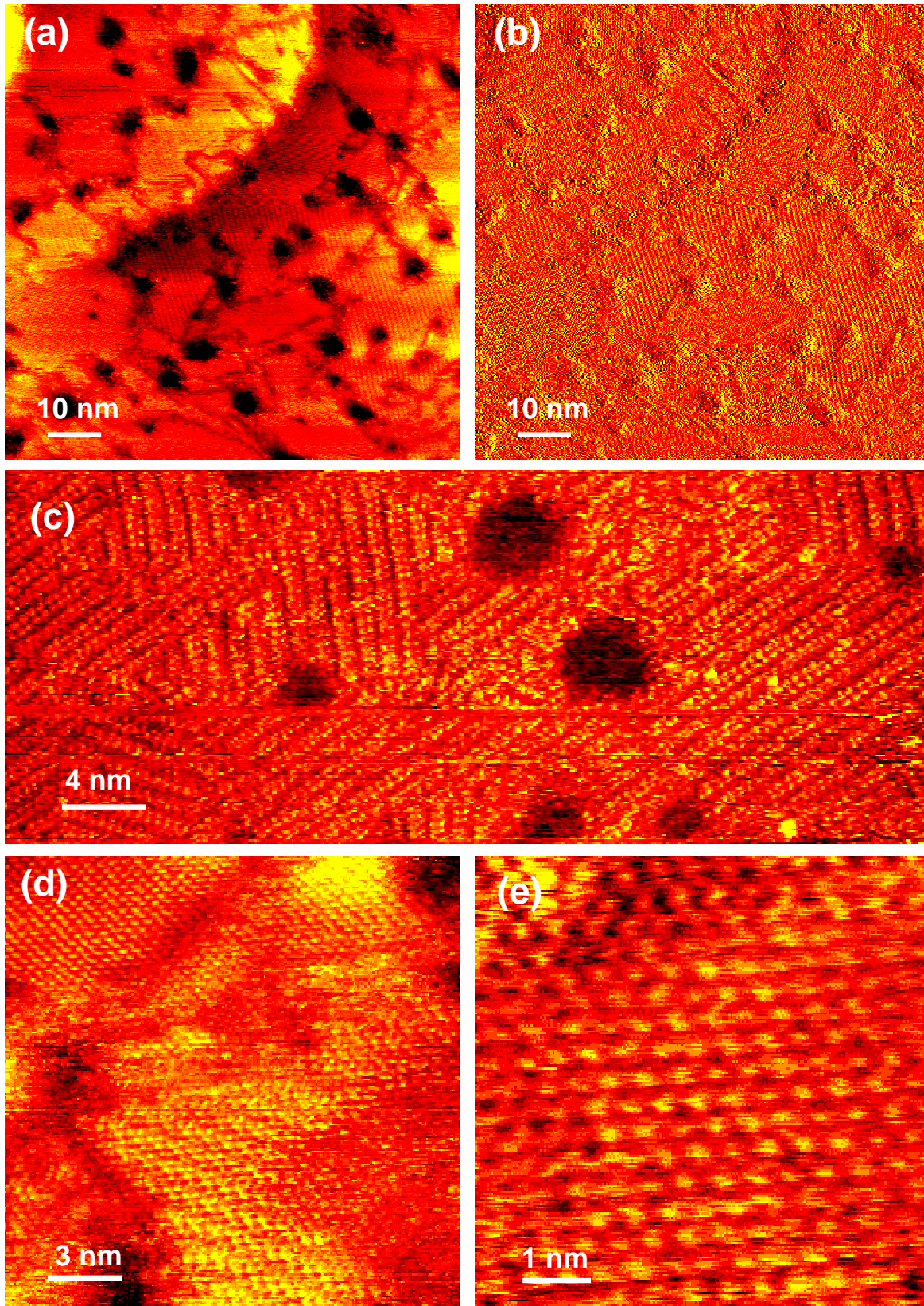


Abbildung 7.8: Gemischter Oktan(di)thiol-SAM (relative Dithiol-Konzentration $1 \cdot 10^{-4}$ in der Lösung), constant-current STM; (a) 359 mV, 52,2 pA, (b) Strombild zu (a); (c) 369 mV, 49,6 pA; (d) 359 mV, 45,4 pA; (e) 359 mV, 70,0 pA.

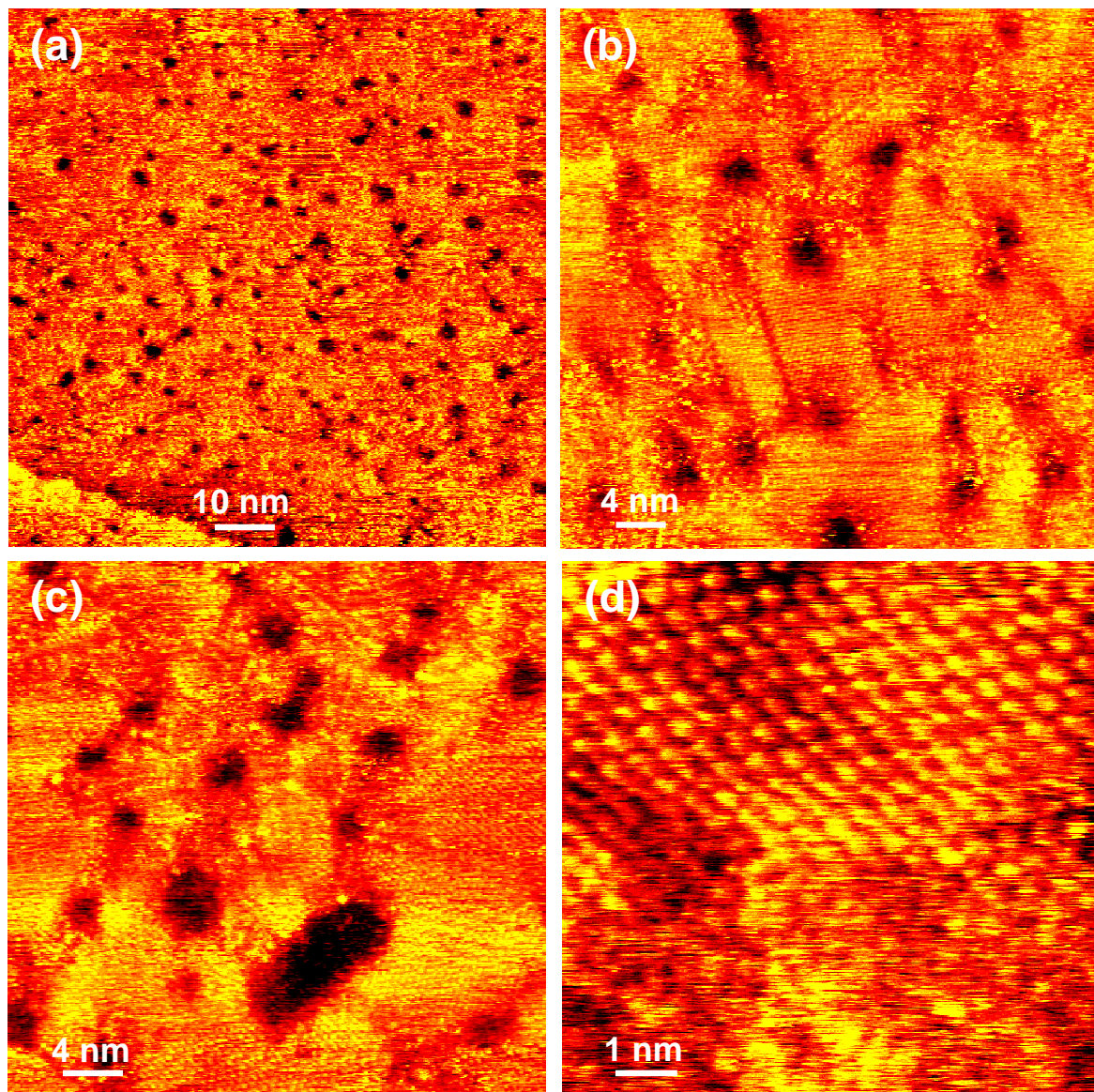


Abbildung 7.9: Gemischter Oktan(di)thiol-SAM (relative Dithiol-Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ in der Lösung) aus einer anderen Thiol-Charge auf Au(111), constant-current STM; (a) 432 mV, 36,5 pA; (b) 432 mV, 25,5 pA; (c) 423 mV, 27,7 pA; (d) 308 mV, 33,7 pA.

prägnantesten Linienmuster sichtbar. Hierbei handelt es sich vermutlich um eine Überstruktur wie von Noh *et al.* [102] beschrieben, die durch die Anpassung der Periodizität des SAMs an die der Au(111)-Oberfläche entsteht.

Alle bisher diskutierten Experimente wurden zeitnah mit derselben Charge der Alkan(di)thiole durchgeführt. Abb. 7.9 zeigt einen SAM, der wie in Abb. 7.7 ebenfalls aus einer Lösung des Mischungsverhältnisses $5 \cdot 10^{-4}$ aber einer anderen Charge der kommerziell bezogenen Alkan(di)thiole präpariert wurde. Die Abscheidebedingungen sind im Rahmen der hier gegebenen Kontrolle identisch. Das STM zeigt jedoch ein anderes Bild: Statt der Streifenmuster weist die Schicht eine weitgehend hexagonale Ordnung auf, die von nachfolgend beschriebenen Störungen unterbrochen wird, die sich molekular auflösen lassen. Abb. 7.7(a) zeigt einen Überblick,

auf der sich bereits die Störungen der Ordnung andeuten. In (b) und (d) sind zwei Beispiele eines stärker vergrößerten Ausschnitts geplottet. Dort zeigen sich einzelne helle Punkte, die in die hexagonale Phase eingebettet sind (möglicherweise einzelne „stehende“ Dithiol-Moleküle⁶, besonders gut sichtbar in (b)) sowie linienartigen Unterbrechungen der hexagonalen Ordnung (besonders ausgeprägt in der oberen Bildhälfte von (c)). Darüberhinaus werden auf der Probe auch ungeordnete Domänen beobachtet. Abbildungsteil (d) zeigt hierfür ein Beispiel in hoher Auflösung: Im oberen Bildabschnitt ist die hexagonale Struktur zu erkennen, die unten von einer schlechter geordneten Phase abgelöst wird. Hierbei handelt es sich nicht um ein Abbildungsproblem, da diese Stelle wiederholte Male mit einer Domängrenze an derselben Position abgebildet wurde.

7.4 Diskussion

Die aus reinen (nicht gemischten) Lösungen erhaltenen Strukturen entsprechen den Erwartungen aus der Literatur: Der 1-Oktanthiol-SAM zeigt ein hexagonales Gitter von all-trans ausgerichteten Molekülen, wie von zahlreichen Autoren für Alkanthiole und z. B. von Noh *et al.* [102] konkret für Oktanthiol beobachtet. Für 1,8-Oktandithiol wird keine Ordnung gemessen. Auch dies liegt im Rahmen der Erwartung aus der Literatur: Wie in Absatz 7.1.2 ausgeführt, berichten manche Autoren von ungeordneten Schichten, während andere ein Streifenmuster beobachten. Bezüglich der folgend diskutierten Selbstorganisationskinetik seien zwei Studien zitiert: Leung *et al.* [83] beobachten in ihrem Experiment eine Ordnung, die nach Abscheidung aus der Lösung erst durch Erhitzen auf 383 K auftritt. Cavallini *et al.* [26] zeigen in elektrochemischen STM-Experimenten auf einer Silber(111)-Oberfläche, dass die Bildung ausgedehnter geordneter Domänen bei einem Elektrodenpotenzial in der Nähe des Desorptionspotenzials der Alkandithiole zunimmt. Beides legt den Schluss nahe, dass die Gewährleistung einer ausreichend hohen Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche für das Erreichen geordneter Schichten kritisch ist. Eine Beeinflussung dieser Mobilität durch unterschiedlich saubere Oberflächen ist ein Erklärungsansatz dafür, dass verschiedene Autoren für das gleiche Molekül (Kobayashi *et al.* [72] und Ohgi *et al.* [107], Oktandithiol bei Raumtemperatur bzw. 55°C) im ersten Fall eine Ordnung und im zweiten Fall keine beobachten. So lässt sich auch nachvollziehen, dass Leung *et al.* [83] für dasselbe Molekül (Hexandithiol bei Raumtemperatur) eine Ordnung nach Abscheidung aus der Gasphase im Vakuum, aber nicht aus der Lösung beobachten.

Die Beobachtung ungeordneter Schichten nach Abscheidung aus reiner Oktandithiol-Lösung ist in der vorliegenden Arbeit reproduzierbar. Diese werden vermutlich durch ungeordnet flach immobilisierte Moleküle sowie weitere Moleküle gebildet, die in den Zwischenräumen einfach (d. h. mit nur einer Thiolgruppe an der Goldoberfläche) oder in Schlaufen gebunden sind. Diese Interpretation ist konsistent mit anderen Untersuchungen (insbesondere Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, Oberflächenplasmonen-Spektroskopie, „chemical force“ Rasterkraftmikroskopie und FTIR), die A. K. A. Aliganga [2] an demselben System durchgeführt hat. Die Diskussion

⁶Aufgrund des freien Elektronenpaars am Schwefel ist die Zahl der elektronischen Zustände des Alkandithiols gegenüber der apolaren CH₃-Kopfgruppe der einfachen Alkanthiolmoleküle erhöht, so dass eine größere scheinbare Höhe in der STM-Topographie erwartet wird.

in dieser Arbeit beschränkt sich jedoch auf die STM-Studie. Unter den gleichen Bedingungen tritt nun eine Ordnung auf, wenn der Lösung Alkanthiol-Moleküle (mit nur einer Ankergruppe, im Folgenden als „Monothiole“ bezeichnet) beigegeben werden. Am deutlichsten wird das in dem Experiment in Abb. 7.7: In der Lösung herrscht ein deutlicher Überschuss an Alkanthiol-Molekülen (2000 : 1), dies führt jedoch offensichtlich am Ende des Selbstorganisationsprozesses nicht zu einer Schicht mit einem hohen Anteil der Alkanthiole, sondern einem periodischen Streifenmuster, welches anhand der Studien der Selbstorganisation aus reinen Lösungen dem Oktandithiol (vgl. o.) zugeschrieben werden muss. Damit katalysiert das einfache Alkanthiol die Formation eines geordneten Alkandithiol-Streifenmuster, ohne selbst in der Gleichgewichtsstruktur (merklich) vorhanden zu sein. Dies ist die zentrale Beobachtung dieser Studie, die nun eingehender diskutiert werden soll.

Im Folgenden wird eine Hypothese zur Interpretation des beobachteten Strukturen aufgestellt und diskutiert. Die betrachteten Prozesse sind in Abb. 7.10 schematisch skizziert. Zu Beginn des Selbstorganisationsprozesses (Abb. 7.10(a)) erreichen nach statistischen Erwägungen aufgrund ihrer größeren Anzahl nur Monothiole das Substrat. Unter der Voraussetzung, dass sich die Wahrscheinlichkeit zur Adsorption (zunächst Physisorption) nicht um Größenordnungen von der der Dithiole unterscheidet, resultiert eine Schicht aus statistisch verteilten Molekülen auf der Oberfläche, wie in Abb. 7.10(a) gezeichnet. Hiermit einher geht ein Prozess der Ordnung der Monothiole zu einem Streifenmuster, d. h. zur Ausbildung und Optimierung der Alkanketten-Wechselwirkung in zunächst fortbestehender „liegender“ Konformation der Moleküle parallel zur Goldoberfläche (Abb. 7.10(b)). Dies ist aus STM-Studien des Anfangsstadiums der Selbstorganisation von Alkanthiolen mit 6–10 Kohlenstoffatomen bekannt [114]. Hierfür entscheidend ist die Mobilität der Monothiole auf der Goldoberfläche (in liegender Konformation) im Vergleich zu den Dithiolen, die aus zwei Gründen größer sein sollte: Erstens ist ihre Tendenz zur Chemisorption geringer (d. h. die Zeit hoher Mobilität vor der Chemisorption ist länger), und zweitens sind sie im vollständig chemisorbierten Zustand nur einmal an das Gold gebunden, es muss zur Fortbewegung also nur eine Bindung die Potenzialbarriere zur nächsten Bindungsstelle überwinden. Diese Überlegungen werden in den Experimenten von Kobayashi *et al.* [73] bestätigt, die eine Formation von gestreiften Domänen für Alkandithiole in einer Zeit länger als 30 min beobachten, während es für Alkanthiole auf der min-Skala abläuft.

Die Bindungsenergie der Monothiole ist jedoch gering genug, dass über ein Desorptions-Adsorptionsgleichgewicht ein Molekülaustausch stattfinden kann. Dies gilt für dicht gepackte Strukturen [84] und damit erst recht für die metastabile gestreifte Phase. Da die Bindungsenergie für Dithiole in der liegenden Konformation deutlich höher ist, führt das auf einer charakteristischen Zeitskala letztlich zu einer Transformation der Monothiole in einen Dithiol-SAM, wie in Abb. 7.10(c) skizziert. Yamada und Uosaki [160, 161] haben das Streifenmuster von Alkanthiolen in *in situ*-STM-Studien untersucht: Die Periodizität entspricht der Moleküllänge und ist daher als Ausgangszustand für die geordnete Dithiol-Adsorption geeignet. Damit konkurrieren nun zwei Prozesse: erstens der soeben skizzierte Transformationsprozess zu gestreiften Dithiol-Domänen (Abb. 7.10(d),(e)) und zweitens die Selbstorganisation der Monothiole zu einer hexagonal geordneten, „stehenden“ Struktur (Abb. 7.10(c), vgl.

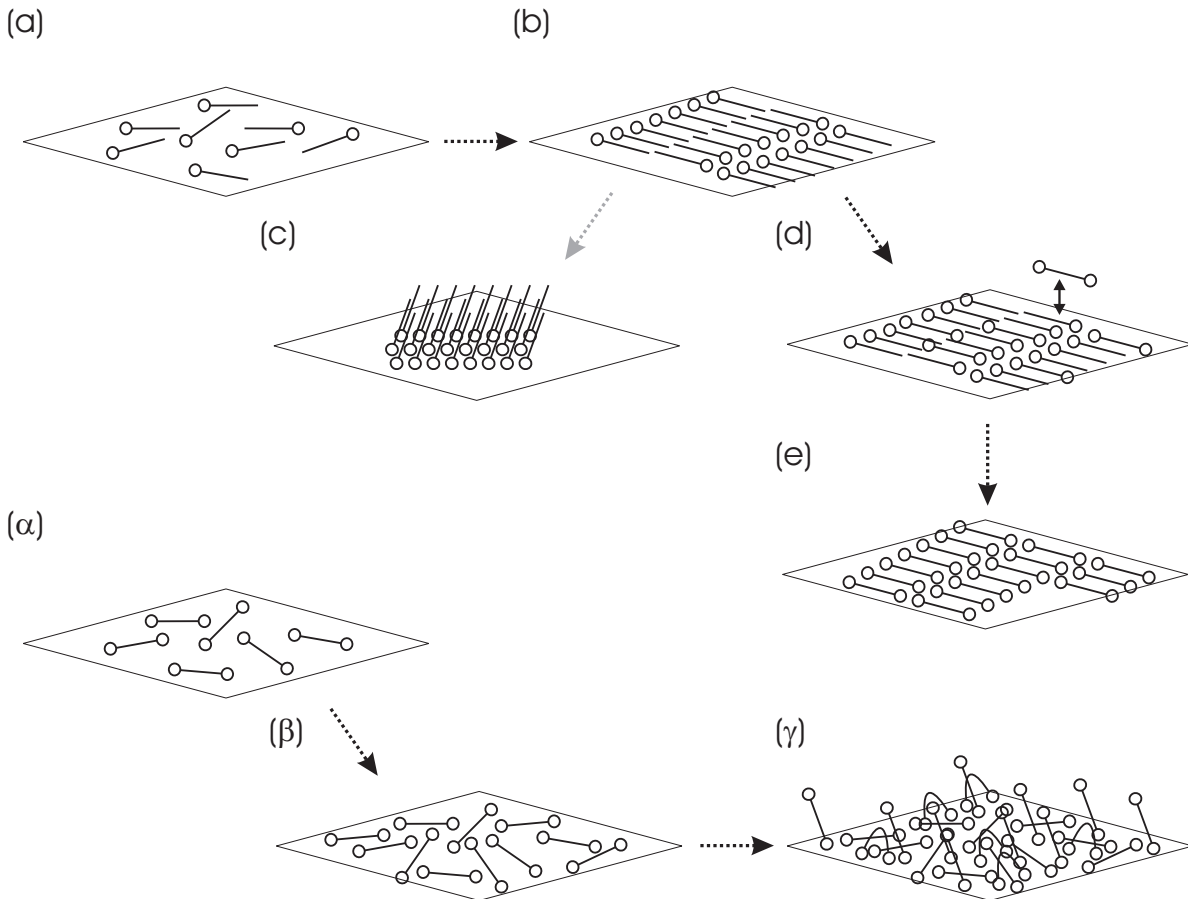


Abbildung 7.10: Skizze der Modellvorstellung zur Selbstorganisation des SAMs, (a)–(d) aus gemischter Lösung, (α)–(γ) aus reiner Dithiol-Lösung.

Absatz 7.3.1). In dieser Anordnung weisen die Dithiole in erster Näherung die gleiche Bindungsenergie auf wie die Monothiole, d. h. sie werden über eine statistisch verlaufende Austauschreaktion nur noch im Verhältnis ihrer relativen Konzentration in der Lösung eingebaut. Aus den per STM beobachteten gestreiften Domänen folgt aber, dass bei dem Konzentrationsverhältnis $5 \cdot 10^{-4}$ (s. Abb. 7.7) die Ausbildung „stehender“ Domänen langsamer sein muss als der Einbau der Dithiole. Bei noch geringerer relativer Dithiol-Konzentration ($1 \cdot 10^{-4}$, Abb. 7.8) tauchen auch hexagonale Domänen auf. Dies spricht dafür, dass eine Konzentration erreicht ist, bei der die Formation des hexagonal geordneten Monothiol-SAMs und der Monothiol-Dithiol-Austauschprozess vergleichbare Zeitskalen zeigen.

Auf der anderen Seite muss der Austausch der Monothiol- gegen Dithiolmoleküle langsamer ablaufen als die Ordnung der Monothiole zu der gestreiften Phase. Andernfalls unterbinden die Dithiole diese Ordnung. Experimente mit größeren relativen Dithiol-Konzentrationen ($5 \cdot 10^{-3}$, Abb. 7.5 und $2 \cdot 10^{-3}$, Abb. 7.6) zeigen eine partielle Ordnung, d. h. in einer nicht als molekular geordnet abgebildeten Struktur zeigen sich (im Unterschied zu der Schicht aus der reinen Dithiol-Lösung) Ansätze eines periodischen Streifenmusters. Dies fügt sich in das obige Erklärungsmuster ein, wenn der Dithiol-Austausch in diesem Fall zu schnell abläuft oder sogar der Dithiol-Anteil bei der anfänglichen Adsorption zu hoch ist, so dass die Monothiol-Molekülen

keine vollständig geordneten Streifendomänen mehr erreichen. Die Situation nähert sich daher mit zunehmender Dithiol-Konzentration der in Abb. 7.10(α)-(γ) skizzierten Abscheidung aus reiner Dithiol-Lösung, die (hier) keine Ordnung produziert. Nicht völlig klären lässt sich die Frage, ob die Monothiole vollständig durch die Dithiole ausgetauscht werden, oder ob einzelne Monothiole in der gestreiften Phase zurückbleiben. In hochaufgelösten STM-Bildern (vgl. Abb. 7.7(d),(e) und (f)) lässt sich aber kein Hinweis auf unterschiedliche Elemente (für die Molekülen ohne Schwefel wird eine geringere Elektronendichte und damit eine geringere scheinbare Höhe erwartet) finden. Wahrscheinlicher sind Monothiol-Moleküle unter den beim Konzentrationsverhältnis von $5 \cdot 10^{-4}$ vereinzelt beobachteten „stehenden“ Molekülen.

Eine berechtigte Frage ist, ob die Präsenz der Monothiole für den Aufbau der molekularen Ordnung überhaupt von Bedeutung ist, oder schlicht die verlangsamte Adsorptionsrate der Dithiole durch deren verringerte Konzentration den Ausschlag dafür gibt, dass das System während der Adsorption Zeit findet, sich molekular zu ordnen. Daher wurde auch die Selbstorganisation aus verdünnten Dithiol-Lösungen ohne die Zugabe von Monothiol untersucht. Abb. 7.4 zeigt eine Schicht, die aus einer reinen Dithiol-Lösung mit der gleichen absoluten Konzentration präpariert wurde, wie die des Dithiols in der gemischten Lösung, aus der die in Abb. 7.7 gezeigte Probe stammt. Das STM zeigt jedoch keinen Unterschied zu Schichten aus konzentrierterer Lösung (vgl. Abb. 7.3) und insbesondere keine molekulare Ordnung.

Die fehlgeschlagene Reproduzierung des Experiments aus Abb. 7.7 mit einer anderen Charge des kommerziell bezogenen Oktan(di)thiols aber im Rahmen der Kontrollierbarkeit identischen Bedingungen (s. Abb. 7.9) legt nahe, dass zumindest einige der oben diskutierten Prozesse sehr empfindlich von den Präparations- insbesondere Reinheitsbedingungen abhängen. Es eröffnet sich ein unüberschaubares Feld möglicher Deutungen auf Basis der Spekulation über veränderte Zeitkonstanten der diskutierten Prozesse: Adsorption der beiden Spezies, Ordnung der Monothiole, Thiol-Austauschreaktion und Aufrichten der Monothiole, ... Zum Verständnis dieser Abhängigkeiten bedarf es einer eingehenden Studie unter Variation maßgebender Parameter (z. B. der Temperatur, ggfs. einer Variation des Lösungsmittels sowie vergleichende Studien der Selbstorganisation aus der Gasphase, da diese die Austauschreaktion durch Thioldesorption ausschaltet). Und selbstredend ist hierzu eine bessere Kontrolle der Präparation zu erreichen. Diesbezüglich sei auf die Arbeit von A. K. A. Aliganga [2] verwiesen, die die Präparation in mehrjähriger Tätigkeit mit anderen Charakterisierungsmethoden als STM untersucht und optimiert hat. Allerdings ist es nicht trivial, auf Basis von oberflächenmittelnden Techniken (z. B. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, FTIR) oder Rastersondenmikroskopie, mit der keine molekulare Auflösung erreicht wurde (chemical force- und tapping mode-AFM), Aussagen über die hier diskutierten Feinheiten der molekularen Struktur zu treffen. Als Resultat der STM-Studie in der vorliegenden Arbeit ist festzuhalten, dass unter geeigneten Bedingungen gezeigt werden konnte, dass die Präsenz von Monothiol-Molekülen die Formation eines geordneten Alkandithiol-SAMs katalysieren kann.

7.5 Zusammenfassung

In einer STM-Studie wurde die molekulare Struktur von 1,8-Oktandithiol-Schichten auf Au(111) mit und ohne Ko-Adsorption von 1-Oktanthiol untersucht, die durch Selbstorganisation aus einer ethanolischen Lösung wachsen. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen bilden die Schichten aus reinem Oktandithiol keinen geordneten SAM. Durch im Überschuss vorhandene Oktanthiol-Moleküle lässt sich jedoch eine molekulare Ordnung in einem periodischen Streifenmuster erreichen, dessen Ausprägung mit zunehmender relativer Konzentration des Oktanthiols bis zu einem Verhältnis von 2000:1 zunimmt. In Umkehrung des stark asymmetrischen Konzentrationsverhältnisses in der Lösung wird der SAM überwiegend von Dithiol-Molekülen gebildet. Die Zugabe des Oktanthiols führt zu einem qualitativ anderen Selbstorganisationsprozess, der durch Verdünnung des Dithiols alleine nicht erreicht wurde. Es wird ein Selbstorganisationsmodell vorgeschlagen, welches die Förderung der molekularen Ordnung durch das in der Lösung im Überschuss vorhandene Oktanthiol erklärt. Dieses wird danach aus statistischen Erwägungen zunächst adsorbiert und ordnet aufgrund der höheren Mobilität auf der Oberfläche in der für die anfängliche Selbstorganisation von Alkanthiolen charakteristischen metastabilen gestreiften Phase. Hieran schließt sich der Thiol-Austausch zugunsten des stärker gebundenen Dithiols an. Dieser setzt sich bei geeignetem Konzentrationsverhältnis gegen die Tendenz der Oktanthiol-Moleküle zur Aufrichtung in einer hexagonalen Packung durch. Die Reproduzierung der Experimentserie mit einer neuen Chemikaliencharge führte zu veränderten Strukturen, was eine sensible Abhängigkeit der beobachteten Selbstorganisation von den Präparations- und Reinheitsbedingungen vermuten lässt.

8. Coulomb-Blockade-Experimente bei Umgebungsbedingungen

Dieses Kapitel befasst sich mit der Präparation und tunnelspektroskopischen Charakterisierung von Au-Nanopartikeln auf einer dielektrischen selbstorganisierten Monolage. Die untersuchte Fragestellung ist, ob Einzelelektronen-Tunnelphänomene beobachtet werden können, und ob diese Effekte ausreichend signifikant und stabil sind, um eine optische Schaltung des Tunnelverhaltens über opto-elektronisch aktive Moleküle realistisch erscheinen zu lassen. Dies ist eine Vorstudie für einen potenziellen Einsatz des in der vorliegenden Arbeit entwickelten optischen STMs für solche Experimente auf der Einzelobjekt-Ebene. Zunächst wird eine kurze Einführung in die sog. Coulomb-Blockade, einem Einzelelektronen-Tunnelphänomen, gegeben. Es folgt die Darstellung der Präparation der Nanopartikel-Proben (8.2) und deren tunnelspektroskopische Untersuchung (8.3).

8.1 Motivation

8.1.1 Grundlagen zur Coulomb-Blockade

Man betrachte eine Doppeltunnelbarriere, wie in Abb. 8.1(a) skizziert. Zum Transport eines Ladungsträgers (Elektron oder Loch) von der Spitze in das Substrat bedarf es zweier zeitlich aufeinanderfolgender Tunnelprozesse: von der Spitze auf die leitfähige Insel und von der Insel in das Substrat. D.h. zwischenzeitlich trägt die Insel eine Elementarladung. Dazu muss die elektrostatische Aufladungsenergie

$$E_{stat}(\pm e) = \frac{e^2}{2C} \quad (8.1)$$

aufgebracht werden. C ist hierbei die Kapazität der Insel, die sich aus der Geometrie der Anordnung ableitet. Ist diese Kapazität ausreichend klein, so wird die Aufladungsenergie größer als die thermische Energie. Damit stellt die elektrostatische Aufladung der Insel eine energetische Barriere für den Tunnelprozess dar, die als Coulomb-Blockade bezeichnet wird. Diese unterdrückt den Tunnelstrom für kleinen Bias V , der erst bei $eV = E_{stat}$ auf den klassisch erwarteten Tunnelstrom springt, wie es die in Abb. 8.2 präsentierten Ergebnisse der weiter unten skizzierten Simulationsrechnungen zeigen. Die Coulomb-Blockade ist eine unmittelbare Folge der Quantisierung der elektrischen Ladung. Implizit wird hier eine weitere Voraussetzung gemacht: die Widerstände der beiden Kontakte (diese werden über die Formulierung der

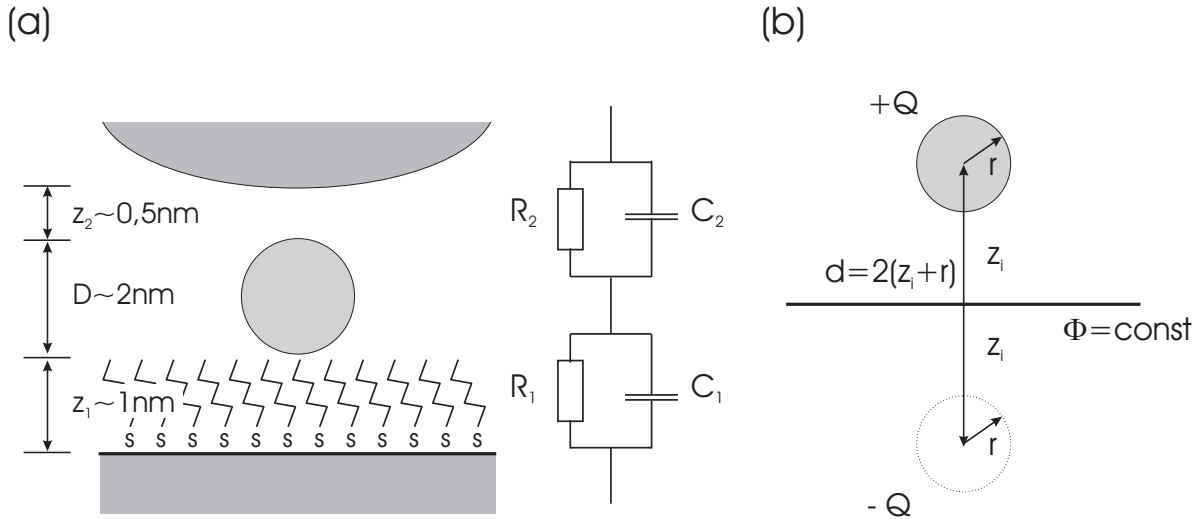


Abbildung 8.1: (a) Skizze einer Doppeltunnelbarriere mit Äquivalentschaltkreis zur Realisierung einer Coulomb-Blockade, (b) Skizze zur Berechnung der Kapazität zwischen einer Kugel und einer Ebene.

Tunnelrate Γ in Form eines Ohmschen Gesetzes definiert: $e\Gamma = \frac{V}{R}$) müssen größer sein als $R_Q = \frac{\hbar}{2e^2} \approx 2k\Omega$, so dass die aus der Heisenbergschen Unschärferelation von Energie und Zeit folgende Tunneldauer $\frac{\hbar}{2e \cdot V}$ ausreichend klein im Vergleich zur Rate pro Zeiteinheit tunnelnder Elektronen ist, dass die Tunnelvorgänge der Elektronen durch die Einzel(!)Barrieren getrennt betrachtet werden können. Der Widerstand wird an STM-Tunnelbarrieren jedoch naheliegenderweise überschritten.

Die Kapazität der Insel setzt sich aus den Einzelkapazitäten zwischen Substrat und Insel (C_1) sowie zwischen Spitze und Insel (C_2) zusammen, die jetzt berechnet werden sollen. Für beide Geometrien wird das Nanopartikel als Metallkugel gegenüber einer metallischen Ebene betrachtet. Dies ist auch für die Kapazität zur Spitze (C_2) gerechtfertigt, da der Radius der Spitze i. d. R. groß im Vergleich zu dem des Nanopartikels ist. Vgl. zu der nun folgenden Überlegung die Skizze in Abb. 8.1(b): Die Kapazität zwischen zwei identischen Kugeln kann einem Tabellenwerk entnommen werden [135]. Die Spiegelungsebene ist hierbei eine Äquipotenzialfläche. Damit kann im Gedankenexperiment in dieser Ebene ein metallischer Leiter eingezogen werden, ohne die Feldverteilung zu verändern.¹ Es handelt sich somit um die Hintereinanderschaltung zweier identischer Kondensatoren zwischen der Spiegelungsebene und jeweils einer Kugel. In Serienschaltungen von Kondensatoren addieren sich die Kehrwerte der Kapazitäten; im Spezialfall identischer Kondensatoren (und mit der aus [135] entnommenen Kapazität für die Anordnung zweier Kugeln) gilt somit

$$C_{Kugel-Ebene} = 2 \cdot C_{Kugel-Kugel} = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r \left(1 + \frac{r(d^2 - r^2)}{d(d^2 - rd - r^2)} \right) \quad (8.2)$$

ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Zwischen Spitze und Insel wird $\epsilon_r = 1$ (Vakuum) und zwischen Insel und Substrat $\epsilon_r = 3$ (grob für organisches Material) verwendet. Damit ergeben sich bei einem Radius der Insel von $r = 1 \text{ nm}$, einem Abstand $z_1 = 1 \text{ nm}$ und einem

¹Dies ist die Methode der Konstruktion von Bildladungen, vgl. ein beliebiges Lehrbuch der Elektrodynamik.

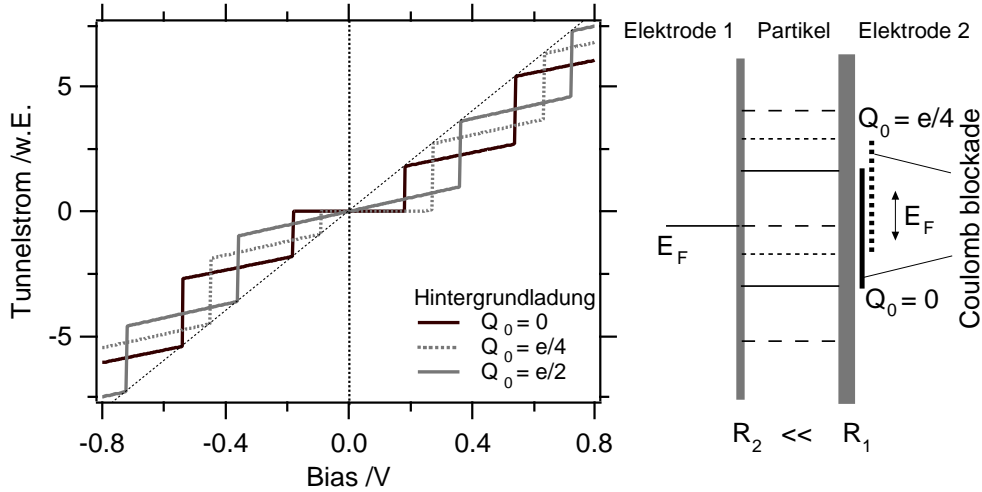


Abbildung 8.2: Kennlinien einer Coulombblockade mit $C_1 = 4,5 \cdot 10^{-19} \text{C}$ und $C_2 = 1,7 \cdot 10^{-19} \text{C}$, Simulationsrechnungen nach Hanna und Tinkham [54].

Tunnelabstand von $z_2 = 0,5 \text{ nm}^2$ die Kapazitäten $C_1 = 4,5 \cdot 10^{-19} \text{C}$ und $C_2 = 1,7 \cdot 10^{-19} \text{C}$. Mit diesen Parametern lässt sich die Kennlinie der Doppeltunnelbarriere einem einfachen Modell von Hanna und Tinkham [54] folgend für $T = 0$ simulieren. Das Modell geht von zwei ungleichen Tunnelwiderständen $R_1 \gg R_2$ aus, ähnliche Widerstände führen zu einem Ausschmieren der Stufen, da die mittlere Verweildauer der Ladungsträger auf der Insel abnimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 8.2 aufgetragen. Die schwarz gezeichnete Kennlinie zeigt eine Coulomb-Blockade auf einem Biasbereich (Spannung zwischen den jeweils ersten Stufen) von 400 mV. Nach Überwindung der Blockade springt die Kennlinie auf den Wert der gestrichelt gezeichneten Ohmschen Geraden. Höhere Temperaturen führen zu einem Ausschmieren der als Stufe in der Kennlinie gemessenen Coulomb-Blockade. Die thermische Energie bei Raumtemperatur liegt jedoch bei $E_{therm} = kT \approx 25 \text{ meV}$, d. h. eine bei den vorliegenden Größenverhältnissen erwartete Coulomb-Blockade von $\sim 400 \text{ mV}$ sollte bei Raumtemperatur detektierbar sein. Die Verwendung eines längeren Abstandshalters zwischen Insel und Substrat würde die Überwindung der Coulomb-Blockade zu höheren Spannungen verschieben, aber den Anteil der Kapazität zwischen Spitze und Insel an der Gesamtkapazität erhöhen, die Coulomb-Blockade also anfälliger für Schwankungen der Tunnelparameter machen.

Ist die Coulomb-Blockade mit $eV \geq E_{stat}$ überwunden, so kann sich dennoch zunächst nur jeweils ein Ladungsträger zur Zeit auf der leitfähigen Insel aufhalten, da der zweite Ladungsträger zusätzliche elektrostatische Energie zur Aufladung gegen die bereits vorhandene Ladung aufbringen muss. Somit ist nur ein Leitungskanal geöffnet, der auch nach der Überwindung der Coulomb-Blockade zu einem schwächeren Anstieg der Kennlinie als klassisch erwartet führt. Nach (8.1) beträgt die Aufladungsenergie für n Elektronen

$$\Delta E_{stat}(n) = \frac{n^2 e^2}{2C} - \frac{(n-1)^2 e^2}{2C} = (2n-1) \frac{e^2}{2C} = \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \right) \cdot \frac{e^2}{2C} \quad (8.3)$$

²Es wird von einem geringen Tunnelabstand ausgegangen, größere Abstände verstärken die Coulomb-Blockade.

Wenn der Bias diese Aufladungsbarrieren für den n -ten Ladungsträger überwindet, springt der Tunnelstrom jeweils auf die klassische Erwartung hoch. Dieser Vorgang setzt sich sukzessive fort und führt zu den als Coulomb-Staircase bezeichneten äquidistanten Stufen der Kennlinie (vgl. Abb. 8.2).³ Für eine ausführlichere Darstellung von Einzelelektronen-Tunnelphänomenen siehe z. B. [77].

8.1.2 Optische Schaltung der Coulomb-Blockade

Die potentielle Energie, die aufgebracht werden muss, um die oben diskutierte Insel mit einem Elektron zu laden, hängt aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung von der Hintergrundladung ab, die von der Umgebung auf die Insel induziert wird. Ist diese beispielsweise genau eine halbe Elementarladung, so verschwindet die Potenzialbarriere, da die Ladungszustände $+\frac{e}{2}$ und $-\frac{e}{2}$ identische Energie (vgl. (8.1)) besitzen. Andere Ladungen führen zu einer Veränderung der zur Überwindung der Coulomb-Blockade notwendigen Energie und damit zu einer Verschiebung der Stufen in der Kennlinie um einen konstanten Wert: Die Hintergrundladung verschiebt die Überwindung der Coulomb-Blockade für eine Biaspolarität zu absolut kleineren und für die andere zu absolut größeren Spannungen, und zwar jeweils um den gleichen Betrag. Da für die induzierte Hintergrundladungen beliebige Partialladungen zulässig sind, ist dieser Effekt nicht quantisiert. Die Situation wiederholt sich in Perioden der Elementarladung, da entsprechend höhere Hintergrundladungen durch Deposition von einem Elektron bzw. einem Loch auf der Insel kompensiert werden. Dieses periodische Verschwinden der Coulomb-Blockade wird als Coulomb-Oszillation bezeichnet und beschreibt eine hohe Sensitivität des Tunnelverhaltens auf kleine Hintergrundladungen von Bruchteilen der Elementarladung. In Abb. 8.2 sind die Kennlinien (der oben bereits betrachteten Tunnelbarriere) für eine Hintergrundladung von einer halben bzw. Viertel-Elementarladung in Grau dargestellt. Beachte auch die Skizze neben dem Diagramm: Auf dem Partikel können die Elektronenzustände als Niveaus gezeichnet werden, deren Abstand der Aufladungsenergie entspricht und (wegen der Annahme $R_2 \ll R_1$) relativ zur Fermieenergie der einen Elektrode fixiert werden können. Die andere Fermieenergie wird durch die Variation der Tunnelspannung verschoben. Die Coulomb-Blockade herrscht, solange auf dem Partikel kein Elektronenniveau zwischen den beiden Fermienergien liegt (schwarzer Balken). Durch eine Hintergrundladung verschiebt sich dieser Bereich. Die Kennlinien werden asymmetrisch. Bei einer Hintergrundladung von einer halben Elementarladung verschwindet die Coulomb Blockade für alle Spannungen.

Diese hohe Empfindlichkeit bezüglich Hintergrundladungen ist einerseits ein Problem, da hierdurch bedingte Fluktuationen zu schlecht reproduzierbaren Coulomb-Blockade-Experimenten führen können. Andererseits ist es denkbar, diesen Effekt auszunutzen, um die Coulomb-Blockade auf optischen Wege gezielt zu schalten. Dazu muss die Insel mit einem Molekül funktionalisiert werden, welches die optische Schaltung der induzierten Ladung erlaubt. Zwei Ansätze sind hier denkbar [157]: erstens geladene oder polare Moleküle, welche eine optisch induzierte reversible Konformationsänderung durchführen (z. B. ein Azo-Benzol mit geladener Kopfgruppe), oder zweitens Moleküle, die optisch induziert ihre elektronischen Eigenschaften

³Für diesen Effekt müssen die Tunnelwiderstände R_1 und R_2 unterschiedlich sein, zur Begründung vgl. [77].

reversibel ändern (z. B. Quinone, die sich elektrochemisch aktivieren und deaktivieren lassen). Dieses Ziel ist die eingehend erwähnte Motivation für Einzelelektronen-Tunnelexperimente im Rahmen dieser Arbeit.

8.2 Präparation

Zur Realisierung der in Abschnitt 8.1.1 diskutierten Geometrie bedarf es einer nicht-leitenden Schicht zwischen dem metallischen Substrat und dem metallischem Nanopartikel, deren Dicke auf der Angströmskala wähl- und reproduzierbar sein muss. Hierzu bieten sich selbstorganisierte Monolagen (SAM, engl. self-assembled monolayer) von Thiolmolekülen auf Gold an, vgl. hierzu die Einführung am Beginn von Kap. 7. Auf diesem Ansatz beruht die folgende Präparationsstrategie.⁴

8.2.1 Methoden zur Kontrolle der Präparationschemie

Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Im infraroten Spektralbereich (insbesondere bei Wellenzahlen zwischen 400 und 4000 cm^{-1}) lassen sich Molekülschwingungen anregen. Die Schwingungsmoden sind in vielen Fällen in einer funktionellen Gruppe des Moleküls lokalisiert und werden durch die chemische Umgebung der Gruppe und die Molekülkonformation nur sekundär modifiziert. Daher lassen sich mit Hilfe von Absorptionsspektren einzelne Bausteine eines Moleküls bestimmen. Zudem zeigt eine fragile Gruppe i. d. R. mehrere charakteristische Moden, so dass zu deren Bestimmung mehrere Absorptionsbanden zu identifizieren sind. Daher ist der Nachweis einer Gruppe auch aus einer Vielfalt von Möglichkeiten realistisch [131]. Die Sekundärverschiebung von Absorptionsbanden durch die Umgebung der funktionelle Gruppe kann ebenfalls zur Charakterisierung herangezogen werden: Beispielsweise deutet eine bestimmte Verschiebung der Schwingungsmoden der CH_2 -Gruppe auf eine all-trans Streckung einer Alkankette in kristalliner Packung im Vergleich zu einer flüssigen Phase hin [110].

In dieser Arbeit wird FTIR-Spektroskopie (Magna 850 Series II, Fa. Nicotec) an dünnen Schichten auf Metallsubstraten durchgeführt. Hierzu wird die Probe (mit dem interessanten Spektralbereich) unter großem Winkel ($> 75^\circ$) zur Oberflächennormalen beleuchtet, um den optischen Weg durch die Schicht zu maximieren. In unmittelbarer Nähe zu Metalloberflächen existieren nur elektrische Felder, die senkrecht zur Oberfläche polarisiert sind⁵. Entsprechend werden (in geordneten Systemen) nur Schwingungen spektroskopiert, deren Dipolmoment eine nicht-verschwindende Komponente senkrecht zur Oberfläche hat, so dass sie von IR-Licht dieser Polarisation anregbar sind. Das Spektrum wird interferometrisch gemessen, d. h. ein Interferometer aus einem festen und einem über eine mehrere Wellenlängen lange Strecke bewegten

⁴Die in diesem Abschnitt präsentierten Arbeiten sind in Kollaboration mit Dr. Tao Zhu entstanden.

⁵Exakt gilt dies natürlich nur für ein perfektes Metall (verlustfreier Leiter im diskutierten Frequenzbereich) ohne Rauigkeit. Die elektrische Feldkomponente parallel zur Oberfläche wird kurzgeschlossen und folglich perfekt reflektiert.

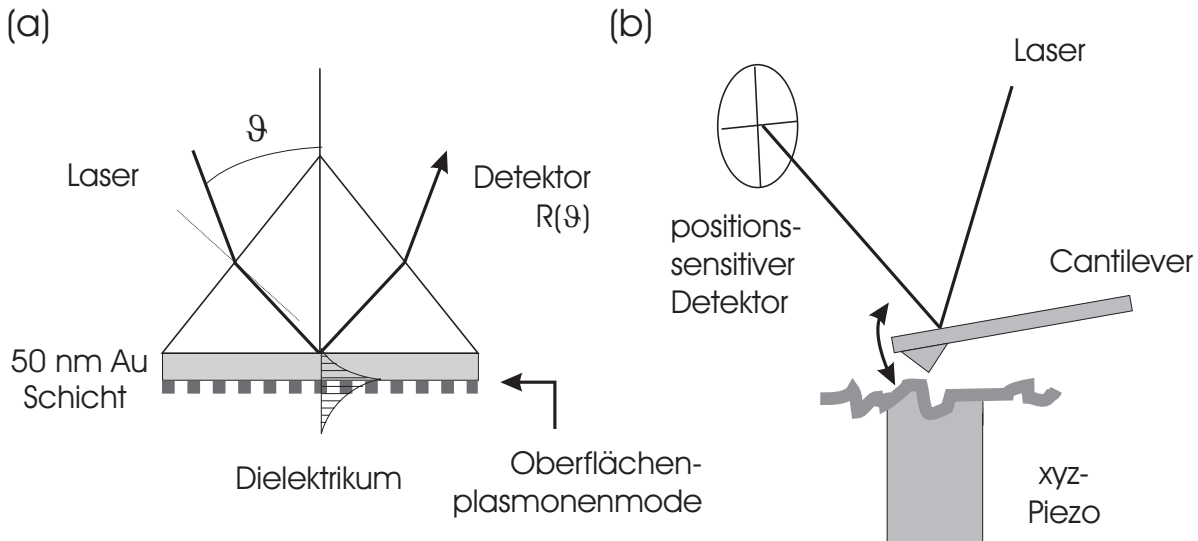


Abbildung 8.3: (a) Prismakopplung zur Oberflächenplasmonen-Detektion in Reflektivitätsmessungen (Kretschmann-Konfiguration), (b) Prinzipskizze eines AFMs.

Spiegel erzeugt ein Interferogramm. Eine Fourier-Transformation überträgt die Information aus der Zeitdomäne in ein frequenzabhängiges Absorptionsspektrum.

Oberflächenplasmonen-Spektroskopie

Oberflächenplasmonen sind kollektive elektromagnetische Schwingungen der Grenzflächenladungsdichte an einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche. Die Dispersion des Oberflächenplasmons $\omega(\mathbf{k})$ ist eine Funktion der dielektrischen Konstanten der Umgebungsmedien. Daher wird die Dispersion der Mode durch eine zusätzliche dielektrische Adsorbatschicht an dieser Grenzfläche modifiziert. Diese Modifikation ist als Änderung des Resonanzwinkels bei festgehaltener Wellenlänge bereits für sehr dünne Schichten (wie z. B. SAMs) messbar. Die Oberflächenplasmonen-Spektroskopie (SPS, engl. surface plasmon spectroscopy) nutzt dies zur Dünnschichtcharakterisierung. Der Aufbau hierzu ist in Abb. 8.3(a) skizziert. Die Oberflächenplasmonenmode existiert (im noch unbeschichteten System) an der Grenzfläche zwischen Gold und Deckmedium (i. A. Luft oder ein Lösungsmittel). Die zu charakterisierende Schicht wird auf die Goldoberfläche abgeschieden. Das Oberflächenplasmon lässt sich optisch in einer Totalreflexionsgeometrie an der Basis eines Prismas anregen. Das Prisma sorgt dafür, dass der zur Impulsanpassung an die Mode benötigte laterale Wellenvektor unter einem Einfallswinkel ϑ_0 erreicht wird.

In diesem Aufbau wird nun die Reflektivität an der Basis des Prismas als Funktion des Einfallswinkels ϑ gemessen. Dies führt zu den an späterer Stelle gezeigten Spektren (z. B. Abb. 8.5(b)), die als Charakteristika zunächst eine (adsorbatunabhängige) Kante aufweisen, an der die Totalreflexion einsetzt. Bei größeren Winkeln kommt es dann zu einem Reflektivitätsminimum durch Kopplung von Energie in die Oberflächenplasmonenmode. Die Position dieses Minimums ist die für die (optische) Dicke der Schicht charakteristische Größe. Diese lässt sich unter der Voraussetzung einer homogenen Schicht mit konstantem Brechungsindex in Anpassungsrech-

nungen der Reflexion des Mehrschichtsystems an das Spektrum gewinnen. Außerdem – und dies ist das Hauptinteresse für die Anwendung von SPS in dieser Arbeit – dient die Verschiebung dieses Minimums mit der Zeit als kinetische Information über das Schichtwachstum⁶ (vgl. z. B. Abb. 8.5(a)). Bei dem verwendeten Spektrometer handelt es sich um einen Eigenbau, die Messungen geschehen mit Hilfe einer Flüssigkeitszelle *in situ*. Für eine ausführlichere Beschreibung der Methode s. [71].

Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. atomic force microscopy) ist eine Rastersondentechnik ähnlich der in Kap. 2 erklärten Tunnelmikroskopie. Im Unterschied zu STM dienen hier Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe als Messsignal zur Detektion der Probe. Um Kräfte messen zu können, befindet sich die Spitze am Ende eines biegsamen Arms (engl., cantilever). Der Aufbau ist in Abb. 8.3(b) skizziert: Ein von der Rückseite des Cantilevers reflektierter Laserstrahl verändert seine Position auf einem positionsempfindlichen Detektor, sobald Kräfte auf die Spitze wirken und den Cantilever auslenken. Die hier präsentierten Messungen sind im sog. Tapping mode aufgenommen. Hierbei wird die Spitzenhöhe leicht unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers moduliert und die periodische Auslenkung des Cantilevers gemessen. Im „tapping-Regime“ erhöht die abstoßende Kraft der Oberfläche die rücktreibende Kraft der Schwingung, was zu einer verringerten Amplitude und erhöhten Resonanzfrequenz führt und sich bei der Modulationsfrequenz zu einer Abnahme des Messsignals addiert. Dieses Signal wird dann im sog. „constant deflection“-Modus analog zum „constant current“-Modus der Tunnelmikroskopie in einem Regelkreis konstant gehalten. Der Sollwert der Regelung wird so gewählt, dass sich Spitze und Probe am Wendepunkt der Schwingung noch nicht berühren. Die im Folgenden gezeigten AFM-Messungen (durchgeführt an einem Nanoscope IIIa, Fa. Digital Instruments, USA) geschehen deshalb im Tapping mode, um laterale Kräfte zu minimieren, die zu einem Verschieben der Partikel führen können. Für eine eingehendere Darstellung dynamischer AFM-Messungen s. beispielsweise [47].

8.2.2 Optisch semitransparentes, polykristallines Gold

Zur Präparation der SAMs werden atomar glatte Goldoberflächen benötigt. Die Präparation ist bereits in Abschnitt 7.2.1 beschrieben. Wie dort diskutiert, ist epitaktisches Wachstum zur Präparation polykristalliner Goldoberflächen ohnehin nicht notwendig, so dass der Glimmer auch durch ein amorphes Glassubstrat ersetzt werden kann [64]. Dies hat in dem hier verwendeten Aufbau (vgl. Kap. 2) den Vorteil, dass das Glas (handelsübliche Mikroskop-Deckgläschen der Dicke $d \leq 0,21$ mm) steifer ist als dünne Glimmerproben und somit als – über der kreisrunden Öffnung im Probenhalter – freistehende Probe besser geeignet ist. Außerdem ist Glimmer doppelbrechend [144] und daher für potentielle optische Experimente schlecht brauchbar. Die Glassubstrate werden in einem Argon-Sauerstoffplasma gereinigt (Plasma System 200G, Fa.

⁶Das setzt streng genommen einen linearen Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Winkeländerung des Reflektivitätsminimums voraus. Dies ist korrekt, da es sich bei dem von der dünnen Schicht verursachten Effekt um eine kleine Störung der dielektrischen Eigenschaften des Deckmediums handelt.

Technics Plasma, Druck 1 mbar, Gasfluss 90%Ar : 10%O₂, 5 min bei einer Leistung von 300 W). Anschließend wird in einer thermischen Aufdampfanlage (Univex, Fa. Leybold-Heraeus) 50 nm Gold auf die geheizten Substrate aufgedampft (Substrattemperatur 320°C, Depositionsrate 1 Å/s). Es resultieren atomar glatte Terrassen, deren laterale Flächen typische Durchmesser von ~ 100 nm zeigen und damit zur Abbildung des SAMs bzw. der Nanoteilchen genügen.

8.2.3 Dielektrischer Abstandshalter

In experimenteller Umsetzung der in Absatz 8.1.1 gerechneten Struktur (vgl. Abb. 8.2) ist zwischen die Gold-Nanopartikel und das Substrat ein 1 nm dicker Abstandshalter mit idealerweise verschwindender Leitfähigkeit zu bringen. Hier eignen sich Alkanthiol-SAMs auf Gold, die bereits in Kap. 7 untersucht worden sind. Die Alkane verfügen über eine unpolare Kette ohne delokalisierte Elektronenzustände und sind damit im hohen Maße elektrisch isolierend. Sofern es gelingt, eine molekular geordnete Monolage zu erhalten, gibt diese zudem eine gut kontrollierbare Schicht mit einer scharf definierten Dicke vor. In der von der Simulation vorgegebenen Dicke bietet sich ein Alkanthiol mit sechs Alkyl-Gruppen (R-(CH₂)₆-SH mit einer im Blick auf die Immobilisation der Partikel gewählten Kopfgruppe R) an: aus den Bindungslängen und -winkeln (Werte aus [154]) ergibt sich eine Länge von 12,4 Å (inklusive der Schwefel-Gold-Gruppe, aber nur mit einem Wasserstoffatom als Kopfgruppe) ergibt. 1-Hexanthiol ist zudem der kürzeste Vertreter der Alkanthiole, für den geordnete SAMs auf Gold beobachtet werden (mit einer Schmelztemperatur der molekularen Fernordnung von 308±5 K) [163]. Alkanthiole bilden auf Gold einen SAM mit einem Neigungswinkel zur Oberflächennormalen von $\sim 34^\circ$, der aber abhängig von der Kopfgruppe etwas variiert [106], damit verkürzt sich die Schichtdicke auf 10,3 Å. Die geringfügige Vergrößerung des Abstandes durch die Funktionalisierung des Partikels wird hier vernachlässigt.

Desweiteren bedarf es einer geeigneten Wahl der Kopfgruppe, um die Goldpartikel hierauf immobilisieren zu können. Die Goldpartikel lassen sich auf einfache Weise mit Carboxyl-Gruppen funktionalisieren, vgl. Absatz 8.2.4. Damit bietet sich eine Amino-funktionalisierte Oberfläche (6-Amino-1-Hexanthiol) an, um die Partikel elektrostatisch abzuschneiden bzw. per Amidbindung chemisch kovalent zu binden. Somit stellt sich die Frage, ob dieses Molekül bei der Selbstorganisation aus einer Lösung einen geordneten SAM bildet.

Amino-Alkanthiole sind verbreitete Moleküle zur Funktionalisierung von Goldoberflächen. Trotzdem finden sich wenige und z.T. widersprüchliche Aussagen, ob sich diese auch in einer geordneten Struktur mit einer Amino-Kopfgruppe organisieren. Tien *et al.* [145] bemerken in einer Fußnote, dass Kontaktwinkel- und Ellipsometriemessungen darauf deuten, dass aminoterminierte Alkanthiole hydrophobe Doppelschichten bilden können. Dem widersprechen Brockman *et al.* [21] unter Berufung auf Oberflächenplasmonenspektroskopie-, Kontaktwinkel- und IR-Spektroskopiemessungen. Für 12-Amino-1-Dodekanthiol (adsorbiert aus Chloroform) haben Sprik *et al.* [134] in STM-Experimenten gezeigt, dass die Moleküle einen geordneten SAM ausbilden. Die Kopfgruppen stehen nach oben und bilden untereinander per Wasserstoffbrückenbindung Dimere, in dessen Folge sich die Molekülreihen zu Paaren ordnen. An Luft ist außerdem eine partielle Passivierung der Amino-Kopfgruppen durch die Reaktion mit

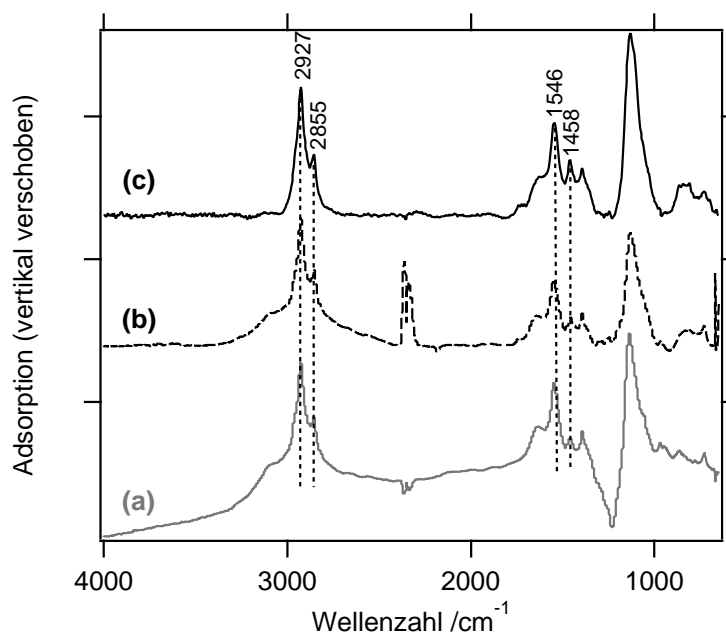


Abbildung 8.4: FTIR-Spektren des 6-Amino-1-Hexanthiol-SAMs, (a) nach Präparation, (b) nach 15 min Ultraschallbad in Wasser ($R \geq 18M\Omega$), (c) nach Spülen in 0,1 M HCl-Lösung.

CO₂ zu Carbamat in Betracht zu ziehen, was Brockman *et al.* [21] per IR-Spektroskopie nach längerem Kontakt⁷ mit Laborluft gemessen haben. Schließlich folgern Wallwork *et al.* [151] aus Kraft-Abstands-Messung mit chemisch modifizierten Cantilevern, dass ein Teil der Moleküle in einem Amino-Undekanthiol-SAM mit der Aminogruppe an die Goldoberfläche binden und die Thiolgruppe exponieren. Sie vermuten ebenfalls eine ungeordnete Struktur des SAMs, verwenden allerdings auch keine atomar glatte Goldoberfläche (sondern „template-stripped gold“ von einem Silizium-Wafer). In jedem Fall sind Amino-terminierte SAMs mit einer polaren Adsorbatschicht (v. a. Wasser) bedeckt, die ohne Erhitzen selbst im Ultra-Hochvakuum (UHV) nicht vollständig desorbiert. Das begründet, warum STM-Untersuchungen dieser Schichten schwierig und insbesondere UHV-STM-Experimente selten sind. Speziell zu 6-Amino-1-Hexanthiol-SAMs existiert in der Literatur keine Untersuchung auf molekulare Ordnung. Zusammenfassend lässt sich aus der Literaturstudie der Schluss ziehen, dass Amino-terminierte SAMs tendenziell problematische Oberflächen darstellen, deren Interpretation als molekular geordnete, chemisch intakte Schicht der Bestätigung bedarf. Es ließ sich allerdings auch keine besser untersuchte Kopfgruppe zur Immobilisierung der Carboxyl-funktionalisierten Partikel (vgl. Absatz 8.2.4) recherchieren.

Die Präparation der SAMs geschieht analog zu dem in Absatz 7.2.2 beschriebenen Vorgehen. Das Amino-Hexanthiol wird aus einer ethanolischen 1 mM-Lösung in einer Zeit von 24 h abgeschieden. Dies geschieht für die IR-spektrometrischen Tests der Funktionalität und Stabilität der Oberfläche auf Glassubstraten, die mit einer 2 nm dicken Chrom- und 100 nm starken Goldschicht bedampft sind. Für die STM-Experimente werden die SAMs auf den oben beschriebenen semitransparenten, polykristallinen Goldoberflächen präpariert. Abb. 8.4 zeigt

⁷Leider verwenden die Autoren keine präzisere Zeitangabe.

die IR-Spektren des Amino-Hexanthiol-SAMs. In (a) ist das Spektrum der frisch präparierten Schicht gezeigt, in dem typische Banden der erwarteten Struktur identifiziert werden können. Im linken Teil des Spektrums finden sich die charakteristischen Banden der CH₂-Kette: eine asymmetrische Streckschwingung bei 2927 cm⁻¹ (erwartet bei 2924 cm⁻¹ [131]) und eine symmetrische bei 2855 cm⁻¹ (erwartet bei 2853 cm⁻¹ [131]). Für SAMs werden in einer kristallinen Packung von all-trans ausgerichteten Molekülen für diese Moden leicht erniedrigte Wellenzahlen (2915–20 bzw. 2846–50 cm⁻¹) und in einem ungeordneten Zustand erhöhte Werte (2928 bzw. 2856 cm⁻¹) erwartet (s. [110] und Referenzen hierin). Das Spektrum ist somit ein Hinweis auf einen eher flüssigen Zustand des SAMs.

Anschließend wird die Probe 15 min in einem Ultraschallbad in Reinstwasser (Fa. MilliQ, $R \geq 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) behandelt und das Spektrum (b) aufgenommen. Hierdurch wird erwartet, dass physisorbierte Moleküle die Oberfläche verlassen. Der SAM zeigt sich jedoch stabil und die zuvor markierten Banden sind in dem Spektrum unverändert enthalten. Bei 2400 cm⁻¹ taucht in einigen Spektren eine teilweise invers (geringere Absorption) ausgeprägte Bande auf. Dies spricht für eine Verunreinigung⁸ von Probe bzw. Referenz, die nicht weiter betrachtet wird. Schließlich wird der SAM in einer wässrigen 0,1 M-HCl-Lösung gespült und erneut charakterisiert. Das Spektrum (c) enthält weiter die charakteristischen Banden. Gleichzeitig nimmt die Hintergrundabsorption im Zuge einer Reinigung der SAMs ab. Die Abbildung einer molekularen Struktur im STM an Luft ist nicht gelungen. Dies kann bedeuten, dass die Schicht nicht ordnet, kann aber auch an Abbildungsproblemen durch eine Adsorbatschicht liegen.

Die Kinetik des Adsorptionsprozesses wird per Oberflächenplasmonen-Spektrometrie untersucht. Abb. 8.5(a) zeigt die zeitliche Verschiebung des Reflektivitätsminimums, die das Wachstum der Schicht widerspiegelt. In den ersten 2 h (bis zu der Markierung) folgt diese Kinetik dem erwarteten Verhalten für die Selbstorganisation einer Monolage: schnelles Wachstum zu Beginn, welches dann langsam (während des Verdichtens der Schicht) auf einem Maximum zum Erliegen kommt. Danach setzt erneut ein langsames Wachstum der Schicht ein. Dies deutet auf ein (ungeordnetes) Wachstum über die Monolage hinaus hin. Diese zusätzlichen Moleküle lassen sich jedoch durch Spülen in einer 0,1 M HCl-Lösung entfernen, wie die Versuche in Abb. 8.5(b) zeigen. Dort sind die Resonanzspektren nach 150 min und 1050 min aufgetragen. Beide weisen eine Verschiebung des Reflektivitätsminimums im Vergleich zur gestrichelt dargestellten Messung des leeren Goldsubstrats auf, die die Existenz der abgeschiedenen Schicht zeigt. In der vergrößerten Darstellung ist deutlich zu erkennen, dass das Reflektivitätsminimum nach 1050 min zu größeren Winkeln verschoben ist als nach 150 min, was auf mehr abgeschiedene Moleküle hinweist. Der Unterschied verschwindet nach dem Spülen in der HCl-Lösung (mit dem 12-fachen Zellvolumen), das mit unterbrochener schwarzer Linie gezeichnete Spektrum stimmt mit dem grauen Spektrum nach 150 min überein. Dies deutet darauf hin, dass die HCl-Lösung das zusätzliche Adsorbat erfolgreich entfernt. Spülen in einer gleichkonzentrierten NaOH-Lösung führt zu keiner messbaren Veränderung der Schicht.

⁸Diese lässt sich allerdings nicht auf Wasser zurückführen, welches eine naheliegende Vermutung bei hydrophilen Oberflächen an Luft wäre.

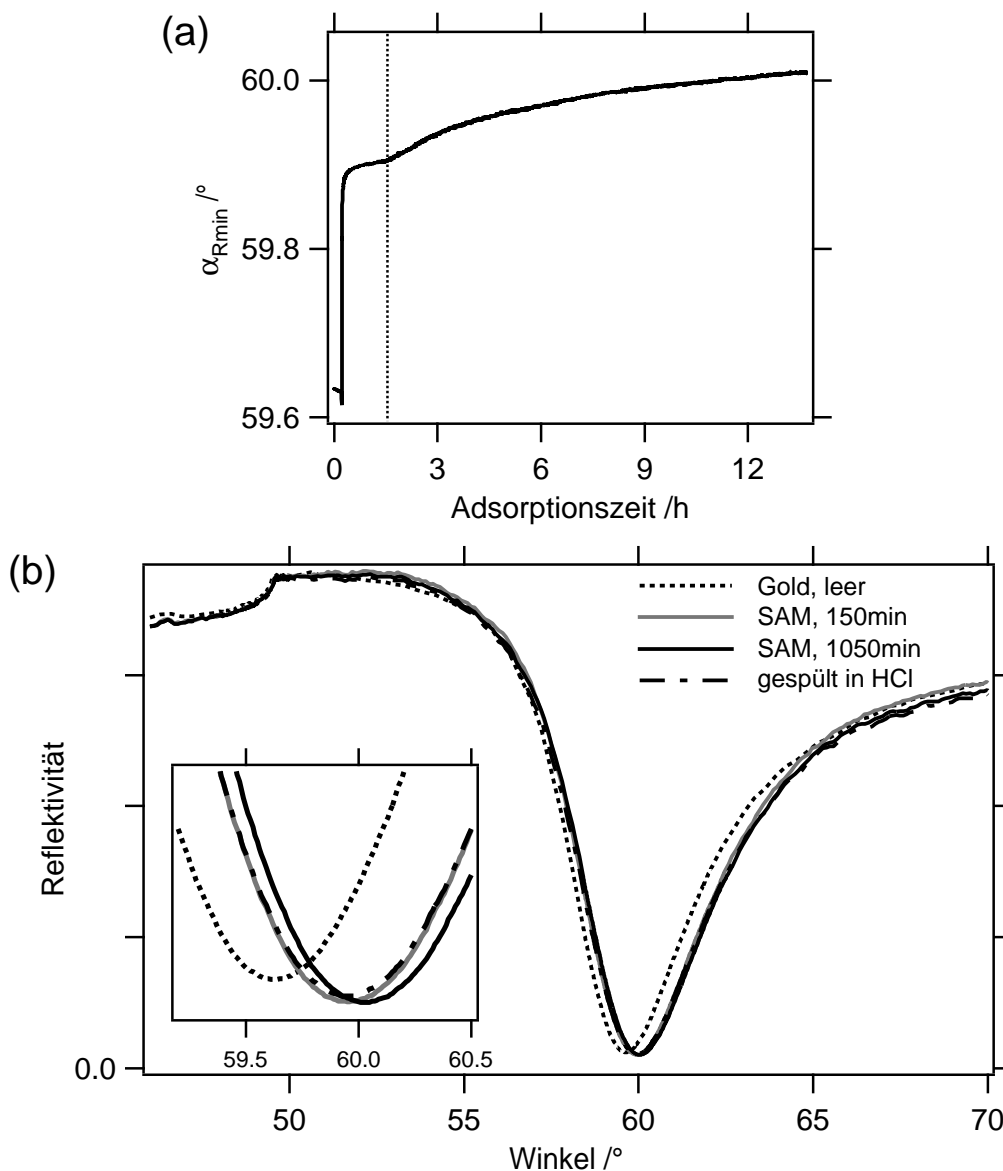


Abbildung 8.5: SPR-Experimente am 6-Amino-1-Hexanthiol-SAM: (a) Winkelkinetik des Reflektivitätsminimums, (b) Resonanzspektren des SAMs nach 150 min, 1050 min und nach Spülen in wässriger 0,1 M HCl-Lösung.

8.2.4 Immobilisierung der Nanopartikel

Partikelsynthese

Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 8.1.1 werden metallische Partikel von wenigen Nanometern Größe benötigt. Hierzu werden Gold-Nanoteilchen nasschemisch hergestellt. Die Synthese folgt der Methode von Chen *et al.* [29], die auf einer erstmals von Brust *et al.* [23] präsentierten Synthese von thiol-modifizierten Gold-Nanopartikeln basiert. Tetrachlor-goldsäure (HAuCl_4) wird in Gegenwart eines Thiols reduziert. Als Reduktionsmittel dient Natriumborhydrid (NaBH_4). Das elementare Gold wächst von Nukleationskeimen aus zu Nanopartikeln. Zugleich bindet das Thiol an die Oberfläche und stoppt so das Wachstum. Dies führt

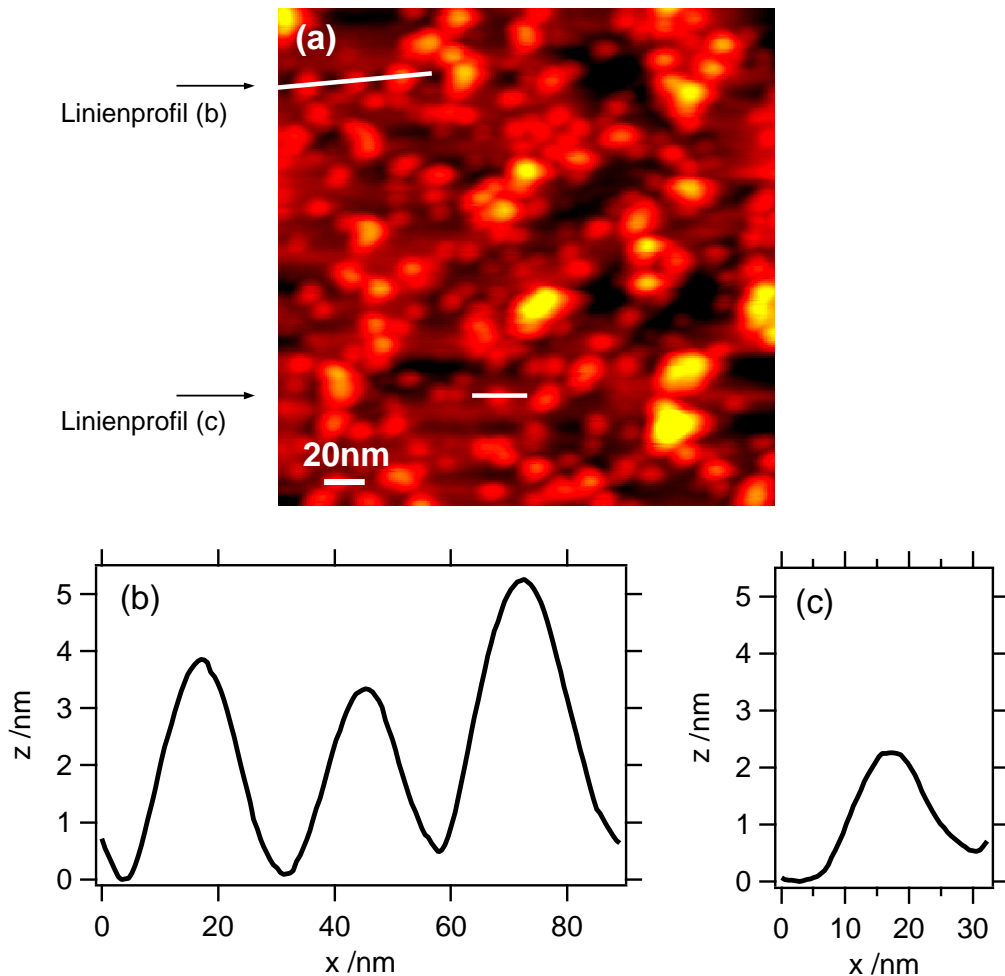


Abbildung 8.6: (a) Tapping mode-AFM-Bild von Au-Partikeln immobilisiert auf 6-Amino-1-Hexanthiol auf Au(111), (b) und (c): Linienprofile.

zu Nanopartikeln, deren Größenverteilung durch das Konzentrationsverhältnis zwischen Gold und Thiol kontrolliert wird. Über die Wahl des Thiol-Moleküls ist zugleich die Partikelhülle bestimmt. In dieser Funktion wird hier d,l-Mercapto-Bernsteinsäure ($\text{HS-CH}-(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) in einer relativen Konzentration von 1 : 1 zu HAuCl_4 eingesetzt.

Die Größenbestimmung findet nach Immobilisierung auf der Probenoberfläche per Rastersondenmikroskopie (STM und AFM) statt. Hierbei ergibt sich eine Höhe der Partikel von 2 bis 5 nm aus Messungen in tapping mode-AFM (s. Abb. 8.6). Die laterale Dimension ist stark vergrößert, was sich mit dem vergleichsweise großen Radius der AFM-Spitze erklärt. In STM (s. Abb. 8.10, die STM-Charakterisierung wird weiter unten detaillierter diskutiert) zeigen sich ebenfalls unterschiedlich große Partikel. Die für die tunnelsepektroskopische Untersuchung interessanten kleineren Partikel zeigen ebenfalls Höhen von 2 nm und weniger. Die Polydispersität der Partikel wurde außerdem für etwas größere Partikel (synthetisiert mit einem Konzentrationsverhältnis zwischen Goldsalz und Thiol von 1 : 0,6) im Transmissionselektronenmikroskop⁹

⁹Absatz 5.3.1 enthält eine kurze Einführung in Rasterelektronenmikroskopie (REM). Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) misst den transmittierten Strahl und erreicht in einer optimierten Elektronenoptik noch

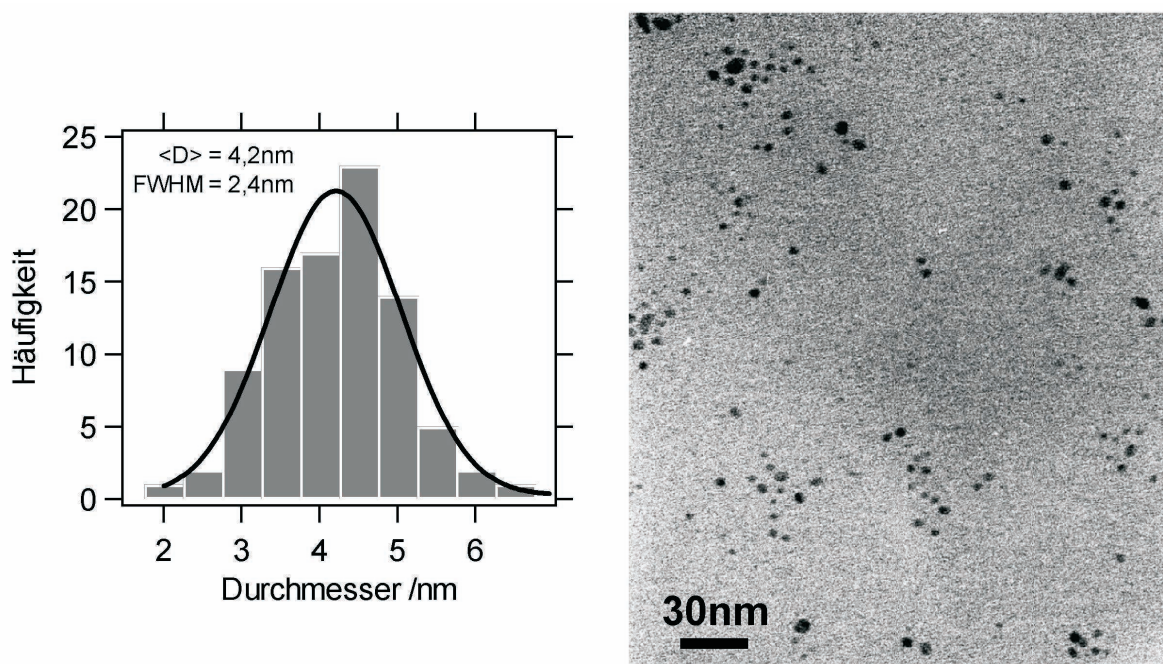


Abbildung 8.7: TEM-Analyse der Polydispersität der Au-Partikel (am Beispiel größerer Partikel, vgl. Text).

untersucht, s. Abb. 8.7. Auf Basis von 91 untersuchten Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von gut 4 nm ergibt sich eine Halbwertsbreite (FWHM) von 2,4 nm. Die Polydispersität ist also (im Rahmen der in Absatz 8.1.1 diskutierten Größenordnung) merklich, so dass ein abweichendes Verhalten unterschiedlicher Partikel in den Tunnelspektroskopie-Experimenten erwartet werden muss.

Elektrostatistische Immobilisierung

Die Partikel werden zunächst elektrostatisch in wässriger Lösung (0,1 mg/ml bei pH 7,5; 0,1 M Natrium HEPES-Puffer, Fa. Sigma, in MilliQ-Wasser bei Raumtemperatur) abgeschieden. FTIR-Messungen (Abb. 8.8) zeigen die erfolgreiche Immobilisierung der Partikel: Das Spektrum (b) zeigt gegenüber der Referenz ohne Partikel (a) neue Absorptionsbanden, die auf die Präsenz der Carboxyl-Gruppen hinweisen [131]: ausgeprägte Banden bei 1719 cm^{-1} (C=O-Streckschwingung für dimerisierte Carbonsäuren), 1579 cm^{-1} (asymmetrische Streckschwingung der ionisierten COO^- -Gruppe) und 1392 cm^{-1} (hierfür kommt sowohl eine symmetrische Streckmode der COO^- -Gruppe wie eine OH-Biegeschwingung in Frage), eine schwächere Bande bei 1255 cm^{-1} (C-O-Streckschwingung) sowie eine breite Absorption im Bereich von 2500 bis 3300 cm^{-1} , die typisch für eine Streckschwingung von über Wasserstoffbrückenbindung gebundenen OH-Dimeren ist. Das FTIR-Spektrum belegt somit die erfolgreiche Abscheidung der Goldpartikel.

Die Kinetik der Partikelabscheidung wurde ebenfalls per Oberflächenplasmonen-Spektroskopie untersucht. Abb. 8.9(a) zeigt den zeitlichen Verlauf des Reflektivitätsminimums. Während der höheren Auflösungen als in REM.

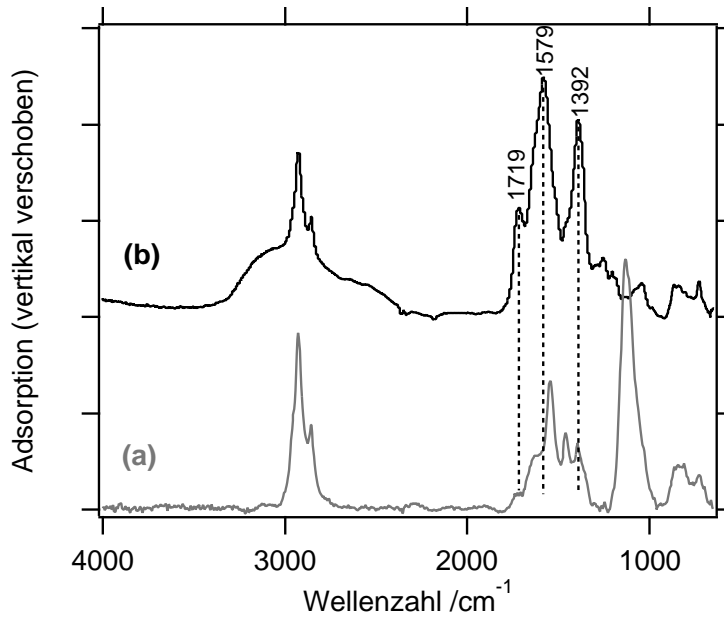


Abbildung 8.8: FTIR-Spektren, (a) vor und (b) nach Adsorption der Au-Partikel auf dem SAM.

ersten 30 min findet eine schnelle Adsorption statt, die sich dann langsam auf der Zeitskala von mehreren Stunden sättigt. Die Reinigung mit Ethanol entfernt nur einen geringen Teil der Partikel. Hier wurde kein Wert auf die Untersuchung der Frage gelegt, ob die Adsorption der Partikel zu einer Monolage führt, da für die Charakterisierung in Abschnitt 8.3 ohnehin nur eine Sub-Monolage benötigt wird. Abb. 8.9(b) stellt Experimente zur Stabilität der Partikelimmobilisierung dar. Gestrichelt ist das Spektrum des reinen Amino-Hexanthiols (1220 min Adsorptionszeit, anschließend gespült in HCl-Lösung, s. o.) gezeigt. Relativ hierzu zeigt die schwarz gezeichnete Kurve nach 1 h Partikeladsorption eine der Abscheidung von Partikeln entsprechende Verschiebung zu größeren Winkeln. Durch sequentielles Spülen in Reinstwasser, je 0,1 M HCl- und NaOH-Lösung verringert sich die Zahl der Partikel an der Oberfläche offenbar, wie das wieder zu kleineren Winkeln verschobene graue Spektrum zeigt. Der Unterschied zur reinen Amino-Hexanthiol-Schicht zeigt jedoch, dass ein Teil der Partikel auf der Oberfläche verbleibt. Das erhöhte Reflektivitätsminimum der grauen im Vergleich zur gestrichelten Kurve deutet auf eine Veränderung der Oberfläche hin, deren Ursache unklar ist. Bei Wiederholung dieses Spülvorgangs bleibt das Reflektivitätsminimum konstant. Dies deutet darauf hin, dass der verbleibende Teil der Partikel beispielsweise durch ausreichend viele $\text{COO}^- \text{NH}_3^+$ -Paare gebunden oder teilweise in die Amino-Hexanthiol-Schicht eingedrungen ist, dass es auch unter drastisch erhöhtem bzw. erniedrigtem pH (0,1 M HCl- bzw. NaOH-Lösungen haben einen pH-Wert von 1 bzw. 13) nicht gelingt, die funktionellen Gruppen vollständig zu neutralisieren. Nach erfolgter Partikelabscheidung werden die Proben im STM an Luft charakterisiert. Es zeigt sich das in Abb. 8.10 mit schwarzen Pfeilen markierte Verhalten: die meisten Partikel werden auch bei moderaten Tunnelbedingungen von der Tunnelspitze verschoben. Dies lässt sich in dem Bild an den bis zu einer bestimmten Zeile „halb“ abgebildeten Partikeln erkennen. Zudem zeigt sich bereits hier, dass die Goldteilchen zur Aggregation neigen. Ein Teil der Partikel ist

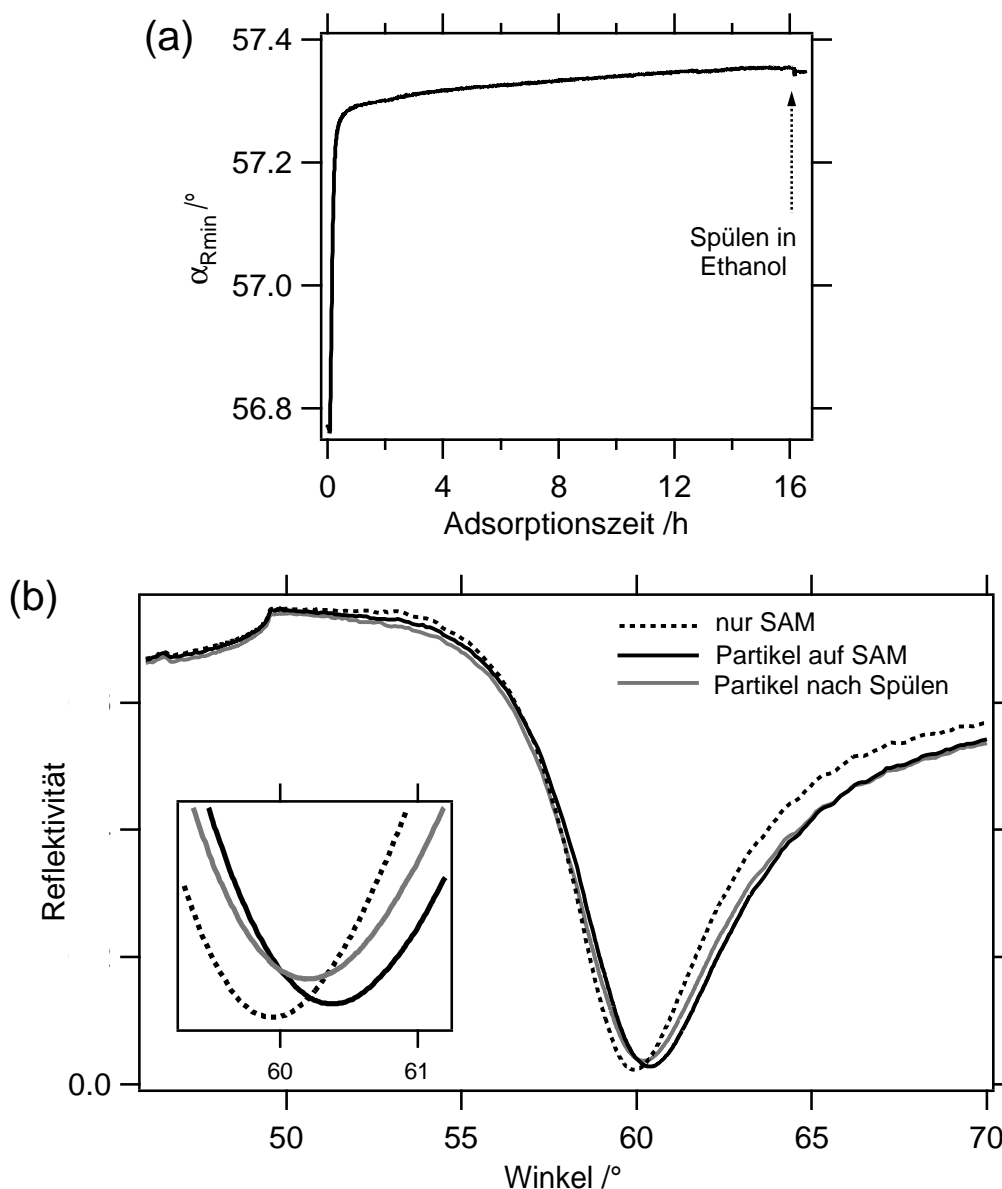


Abbildung 8.9: SPR-Experimente an den Au-Partikel-Schichten: (a) Winkelkinetik des Reflektivitätsminimums, (b) Resonanzspektren des leeren 6-Amino-1-Hexanthiol-SAMs, nach 1 h Partikeladsorption und nach Spülen in Reinstwasser, 0,1 M HCl- und NaOH-Lösung.

jedoch ausreichend stark immobilisiert, um erfolgreich abgebildet zu werden. Abbildungsteil (b) zeigt ein Beispiel für ein Aggregat von Teilchen und (c) für ein Einzelteilchen. Das Linienprofil (d) zeigt eine scheinbare Höhe von 1,5 nm und eine Breite von 6 nm. Die scheinbare Höhe kann von der realen Topographie abweichen, wenn sich die Leitfähigkeit örtlich ändert (vgl. Abschnitt 2.1), dieser Effekt bewegt sich jedoch im Ångströmbereich. Die Breite wird (bei nicht-flachen) Objekten durch Faltung mit der Spitzenstruktur (vgl. Abschnitt 2.3.5) z. T. erheblich erhöht. Somit sind die gemessenen STM-Profilen im Einklang mit der erwarteten Partikelgröße von 1–3 nm. Ein molekular aufgelöstes Bild einer polykristallinen Struktur des Amino-Hexanthiol-SAMs ließ sich nicht gewinnen. Stattdessen ist die in Abb. 8.10(c) sichtbare klare, aber aperiodische Struktur auf der Nanometer-Skala typisch.

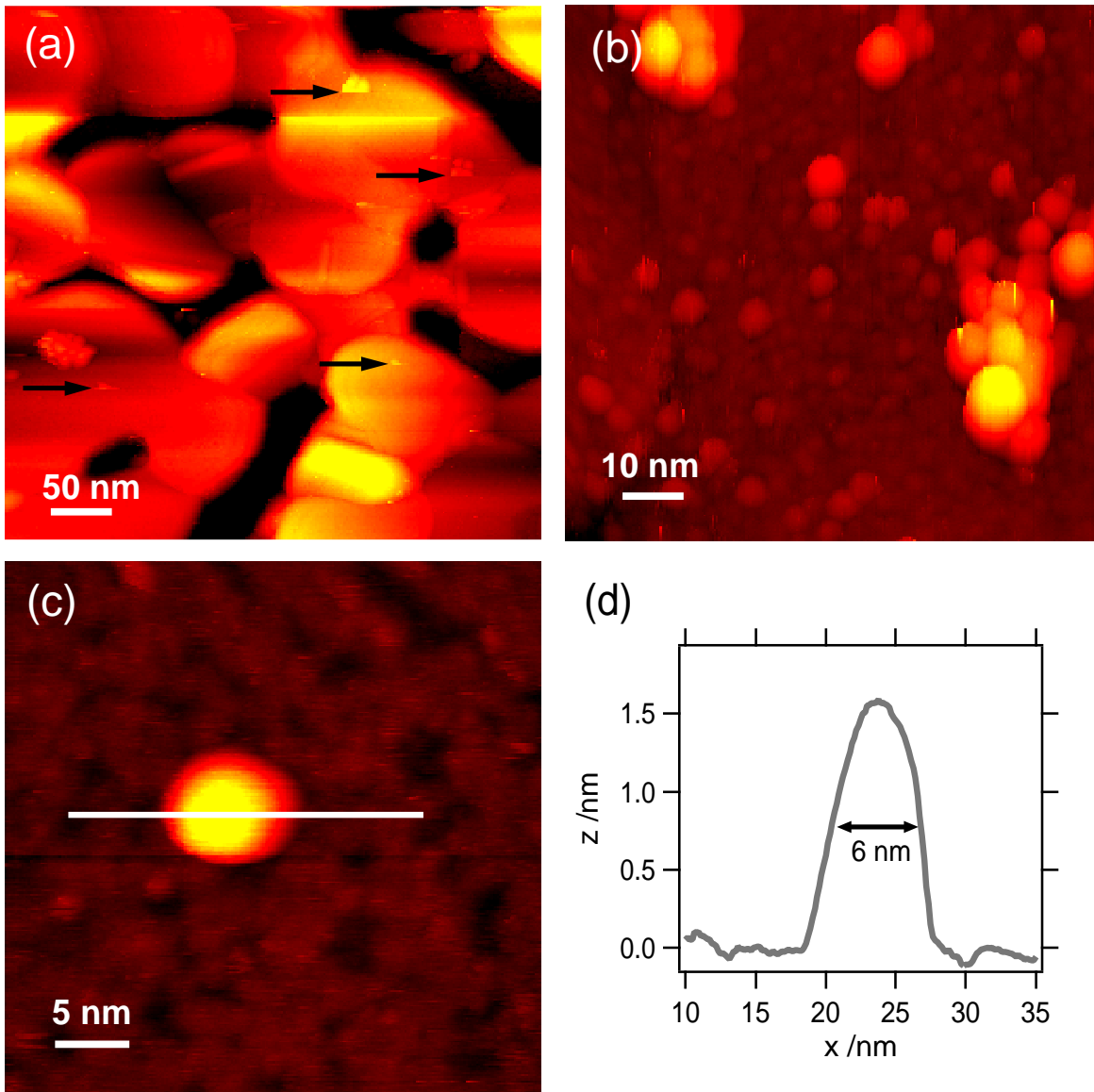


Abbildung 8.10: COOH-funktionalisierte Au-Partikel auf dem Amino-SAM, constant-current STM; (a) 401 mV, 93,4 pA; (b) 500 mV, 38,5 pA; (c) 500 mV, 40,7 pA; (d) Linienprofil aus (c).

Immobilisierung per Amidbindung

Um die Nanopartikel robust an die Oberfläche zu binden, so dass sie sich im STM nicht wie in Abb. 8.10(a) beobachtet von der Spitze verschieben lassen, ist eine chemisch-kovalente Bindung erstrebenswert. Mit einem geeigneten Katalysator sollen Amidbindungen zwischen den Amino-Gruppen an der Oberfläche und den Carbonsäuren an den Partikeln initiiert werden. Hierfür geschieht die Abscheidung der Partikel unter zusätzlicher Beigabe von 0,01 mol/l EDCI¹⁰. Die so präparierten Schichten werden per FTIR untersucht (s. Abb. 8.11(b)). Erwartet wird ins-

¹⁰Die Strukturformel von EDCI ist $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{-N}-(\text{CH}_3)_2$. An dem fett markierten Teil ist das Molekül in der Lage, zunächst unter Aufgabe der ersten Doppelbindung an die Carbonsäure zu binden und dann durch Aufspaltung der zweiten Doppelbindung ein Proton der Aminogruppe zu übernehmen, während die Säure wieder abgespalten wird und die Amidbindung mit dem Amino-Rest ausbildet.

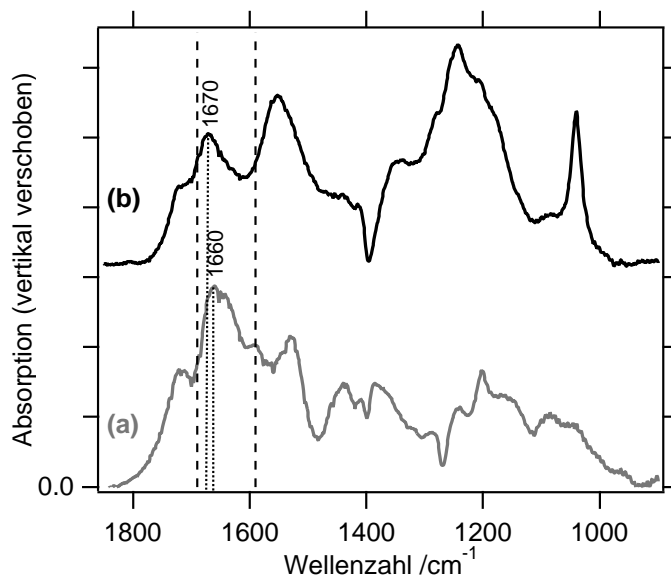


Abbildung 8.11: FTIR-Spektren, Au-Partikel, abgeschieden (a) ohne, (b) mit Anwesenheit der Katalysatoren zur Ausbildung von Amidbindungen. Gestrichelt markiert ist der Bereich, in dem die Amid-Banden erwartet werden.

besondere die Amid(I)-Bande bei etwa 1650cm^{-1} , einer durch Anwesenheit der Amidbindung zu kleineren Wellenzahlen verschobene C=O-Streckschwingung. Darüberhinaus zeigen Amidbindungen eine zweite Bande bei ähnlicher Wellenzahl, die Amid(II)-Bande, die in verdünnten Systemen bis hinunter zu 1590cm^{-1} verschoben sein kann [131]. In dem Spektrum 8.11(b) ist dieser Bereich markiert: Es zeigt sich keine zusätzliche Bande im Vergleich zur Referenz ohne Katalysator in (a). Stattdessen zeigen sich andere, nicht weiter gedeutete Veränderungen im Spektrum, die z. B. durch Anwesenheit des EDCI verursacht sein können. Die Abscheidezeit wurde ohne Auswirkung auf das Resultat zwischen 2 und 24 h variiert.

Per Oberflächenplasmonen-Spektroskopie lässt sich im Gegensatz zum Experiment in Abb. 8.9 unter Zugabe von EDCI keine Winkelverschiebung des Reflektivitätsminimums aufgrund einer Partikelabscheidung nachweisen. Damit unterdrückt das EDCI offensichtlich sogar die elektrostatische Immobilisierung der Partikel, vermutlich indem es die COOH-Gruppen der Partikel passiviert. Im STM gelingt überhaupt keine saubere Abbildung der so präparierten Oberfläche. Dies spricht für eine unkontrollierte (der Oberflächenplasmonen-Messung zu Folge geringe) Adsorption aus der Lösung. Zusammenfassend hat sich für das Gelingen der chemisch-kovalenten Anbindung der Teilchen an den SAM keine experimentelle Evidenz ergeben. Somit muss sich die tunnelspektroskopische Charakterisierung auf die elektrostatisch immobilisierten Partikel beschränken. Die im folgenden Abschnitt charakterisierten Proben werden zusammenfassend folgendermaßen präpariert: Zunächst wird das Amino-Hexanthiol in einer Adsorptionszeit von 2–4 h abgeschieden. Da keine molekulare Fernordnung des SAMs nachgewiesen werden konnte, wird auf eine längere Selbstorganisationszeit verzichtet. Anschließend wird die Probe in einer 0,1 M HCl-Lösung gespült und die Goldpartikel elektrostatisch abgeschieden wie oben ausgeführt. Durch Abscheidezeiten zwischen 5 und 60 min werden unterschiedliche Oberflächenbedeckungen realisiert. Nach der Präparation wird die Probe im Stickstoff-Strom getrocknet.

8.3 Untersuchung der Tunnelcharakteristika

8.3.1 Tunnelspektroskopische Daten

Zur tunnelspektroskopischen Untersuchung im Hinblick auf Coulomb-Blockaden werden elektrostatisch immobilisierte Goldpartikel verwendet, die in der oben beschriebenen Weise präpariert wurden. Für das Experiment wird in STM-Topographiebildern ein Einzelpartikel ausgesucht, welches von der Tunnelspitze nicht verschoben wird und sich wie in Abb. 8.10(c) abbilden lässt. Dann wird die Bildgröße soweit verkleinert, dass sie kaum größer ist als das Teilchen selbst. Nun werden auf einem 4×4 -Gitter an jedem Punkt jeweils zehn $I(V)$ - und $\frac{dI}{dV}(V)$ -Tunnelspektren aufgenommen (s. Absatz 3.3.1 für experimentelle Details). Dieses Vorgehen wird für eine Vielzahl von Teilchen auf mehreren Proben wiederholt. Abb. 8.12(a) zeigt die STM-Topographie während eines solchen Experiments mit markiertem Gitter der Spektroskopie-Stellen.

Im ersten Schritt werden die $I(V)$ -Kennlinien untersucht. Die Analyse geschieht anhand einer Vielzahl von Messungen. Das Ergebnis sei an nur einem charakteristischen Beispiel erläutert. Abb. 8.12(b) zeigt das gemittelte Spektrum über die zehn auf dem in (a) gezeigten Partikel an dem schwarz markierten Punkt gemessenen Einzelkurven. In Grau ist dem ein Spektrum gegenübergestellt, welches über 160 Einzelkurven gemittelt ist, die auf der selben Probe auf dem SAM ohne Partikel (und einem ähnlichen Strom-Sollwert von 42,7 pA) gemessen wurden. Es sind nur leichte Unterschiede erkennbar, von denen unklar ist, ob es sich um Stufen der Kennlinie handelt (wie für einen Coulomb-Staircase erwartet) oder das Rauschniveau der Messung. Das Bild wird klarer durch einen Blick auf die Einzelkurven. Abb. 8.12(c) zeigt Einzelmessungen zu dem Spektren aus (b) auf dem Partikel und (d) zu demjenigen ohne Partikel. Aus Übersichtsgründen wird dies auf die jeweils ersten sechs Kurven und den negativen Biasbereich beschränkt. Das unterste (grau gezeichnete) Einzelspektrum in (c) zeigt vergleichsweise klare Stufen an den markierten Stellen. Diese lassen sich im zweiten Spektrum noch erahnen und verschwinden dann im Rauschen und tauchen nur noch ansatzweise (z. B. in Spektrum 5) wieder auf. Dieses Verhalten ist charakteristisch für die Messungen: Werden Stufen in Einzelkurven entdeckt, verschwinden oder verändern sie sich in den folgenden Spektren. Die Spektren ohne Partikel zeigen ein geringeres Rauschen und keine Stufen.

Als Fazit der Durchsicht der $I(V)$ -Spektren lässt sich zusammenfassen: Es lassen sich Einzelkurven herausnehmen, die Stufen zeigen, wie sie für einen Coulomb-Staircase erwartet werden. Eine reproduzierbare Messung und damit eine seriöse Behauptung einer Coulomb-Blockade oder eines Coulomb-Staircase ist auf Basis der $I(V)$ -Kennlinien nicht möglich.

Simultan zu den oben diskutierten $I(V)$ -Daten wird die differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}(V)$ gemessen. Hierfür wird die Ableitung der in Abb. 8.2 theoretisch skizzierten Kennlinie erwartet: lokale Maxima bei den Spannungen, an denen die Coulomb-Blockade oder eine Stufe des Coulomb-Staircase überwunden wird. Auch hier seien die Einzelmessungen betrachtet, Abb. 8.13(a) zeigt die Spektren aus derselben Messung wie Abb. 8.14(c). Es sind die Markierungen aus der $I(V)$ -Auftragung übertragen worden: Eine Tendenz zu lokalen Maxima an den Stellen der $I(V)$ -Stufen ist in den ersten Kurven andeutungsweise vorhanden. Eine spätere

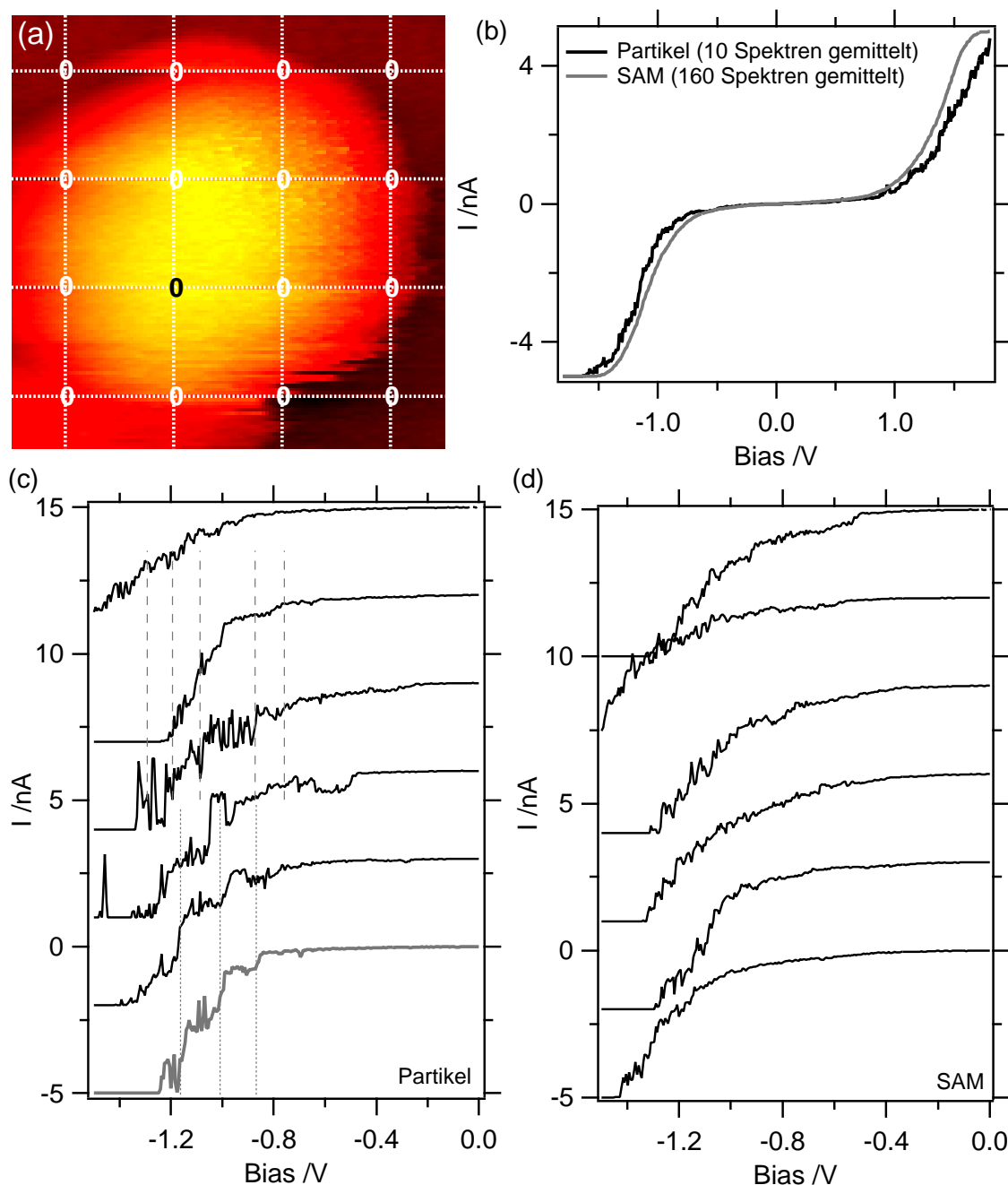


Abbildung 8.12: $I(V)$ -Tunnelspektren auf Au-Nanopartikeln: (a) STM-Topographie mit dem Spektroskopie-Gitter (die Daten in (c) und (d) stammen aus dieser Messung), 500 mV, 34 pA; (b) gemitteltes $I(V)$ -Tunnelspektren auf dem Partikel an der in (a) schwarz markierten Stelle (schwarz), auf dem SAM derselben Probe ohne Partikel (grau), gemittelt über 160 Einzelkurven ($I_{\text{Sollwert}} = 42,7$ pA); (c) sechs Einzelkurven zu dem schwarzen Spektrum in (b); (d) sechs Einzelkurven zu dem grauen Spektrum in (b). Die Einzelkurven sind vertikal gegeneinander verschoben.

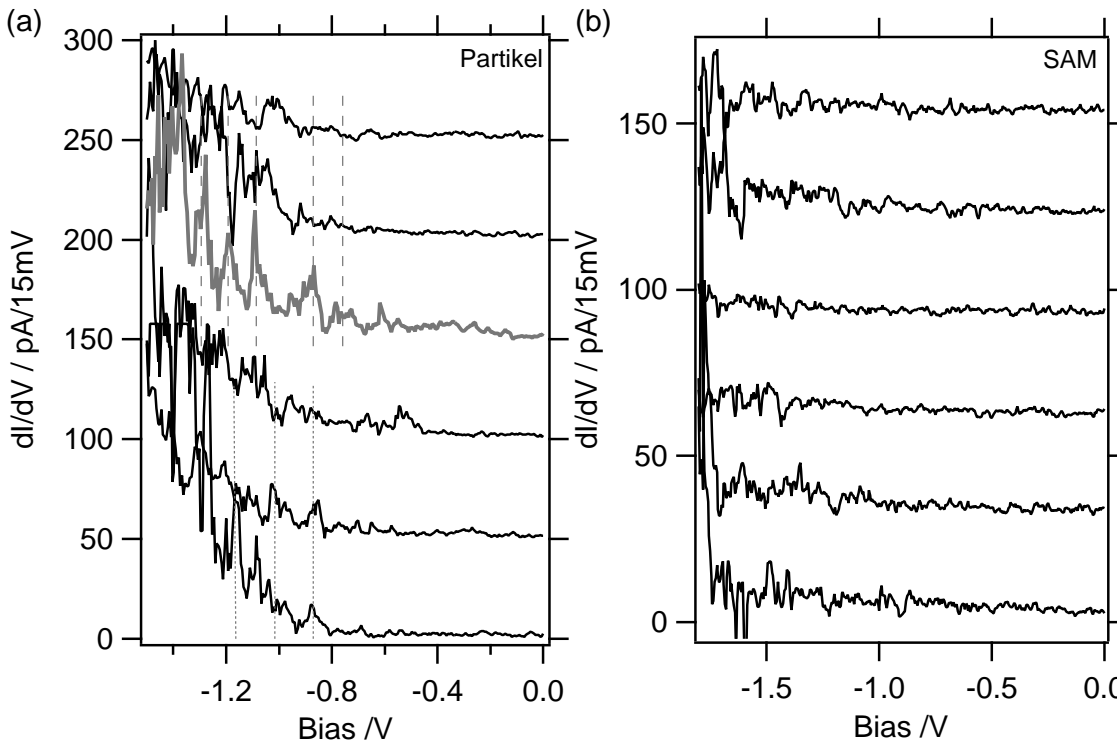


Abbildung 8.13: Einzelmessungen der differentiellen Leitfähigkeit, (a) auf einem Partikel (simultan gemessen zu Abb. 8.12(c)), (b) ohne Partikel (simultan gemessen zu Abb. 8.12(d)).

Messung (grau gezeichnet) zeigt periodische Maxima, deren Position jedoch etwas verschoben ist und die sich erneut in den folgenden Messungen nicht reproduziert. Die Markierungen der Stufen sind wiederum in das Diagramm der zugehörigen $I(V)$ -Kurven (Abb. 8.12(c)) eingetragen: dort zeigt die 4. Kurve Ansätze von Stufen bei den entsprechenden Spannungen, die ohne die Kenntnis aus der $\frac{dI}{dV}$ -Messung aber nicht ins Auge fallen würden. Abb. 8.13(b) zeigt die differentielle Leitfähigkeit aus simultaner Messung zu Abb. 8.14(d). Diese weist keine lokalen Maxima auf. Für die $\frac{dI}{dV}(V)$ -Spektren ist das gleiche Fazit richtig, wie für die bereits diskutierten Kennlinien: Es ist keine reproduzierbare Messung des Coulomb-Staircase feststellbar.

In den gemittelten Spekten sind demzufolge keine lokalen Maxima erkennbar. Stattdessen zeigen sich zwei andere Charakteristika: Abb. 8.14(a) und (b) stellen Beispiele für gemittelte Spekten auf einem Nanopartikel dar. Spektrum (a) ist hierbei simultan mit Abb. 8.12(b) gemessen worden. Abb. 8.14(d) zeigt zum Vergleich eine Referenz auf einer Stelle ohne Partikel sowie Abb. 8.14(d) das gemittelte Spektrum über 15 Messungen wie in (c). Diese Spekten werden mit dem in Absatz 3.2 erläuterten Ukraintsev-Fit für eine symmetrische Tunnelbarriere (3.4) angepasst. Dies setzt identische mittlere Zustandsdichten und gleiche Austrittsarbeit für Spitze (Pt/Ir) und Probe (Au(111)) voraus. Als Austrittsarbeit wird ein Literaturwert für Au(111) ($\bar{\Phi}_{Au} = 5,31 \text{ eV}$, [135]) verwendet. Die Austrittsarbeit der Pt/Ir-Legierung liegt in einem ähnlichen Bereich ($\bar{\Phi}_{Pt} = 5,65 \text{ eV}$, $\bar{\Phi}_{Ir} = 5,27 \text{ eV}$, beide Werte für Metalle ohne definierte Kristallrichtung [135]) und wird in diesem Vorgehen mit der von Au(111) gleichgesetzt. Damit gelingt der Fit für die Referenzexperimente in Abb. 8.14(c) und (d). Die $\frac{dI}{dV}(V)$ -Spekten auf den Partikeln (in (a) und (b)) lassen sich dahingegen nicht mit einer symmetrischen Tunnel-

barriere beschreiben. Die Asymmetrie zeigt sich deutlich im Vergleich der Differenzen zwischen den gemessenen Spektren und dem symmetrischen Ukraintsev-Fit mit Partikel (Abb. 8.14(e)) und ohne (Abb. 8.14(f)).

Die $\frac{dI}{dV}(V)$ -Spektren auf den Partikeln (Abb. 8.14(a),(b)) zeigen als zweites Charakteristikum für kleinen Biasbetrag ($-1\text{ V} \leq \text{Bias} \leq 1\text{ V}$) ein flacheres Verhalten im Vergleich zu dem eher „parabolischen“ Verhalten der Spektren ohne Partikel (Abb. 8.14(c),(d)). Dies entspricht einer schwächeren Steigung der Kennlinie bei Bias Null, d. h. einer Unterdrückung des Tunnelstroms bei kleinen Spannungen, was einige Autoren als Beleg für eine Coulomb-Blockade heranziehen [30, 33, 55, 107]. In den $I(V)$ -Kennlinien ist dieser Unterschied aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei geringen Strömen nicht signifikant.

Als Hinweis auf ein Einzelelektronen-Tunnelverhalten ist v. a. in den $\frac{dI}{dV}(V)$ -Daten erkennbar, dass das Partikel die Symmetrie der Tunnelbarriere zerstört, die ohne Partikel weitgehend gegeben ist. Außerdem zeigt sich eine Tendenz zu verschwindender differentieller Leitfähigkeit bei kleinem Bias und einem plötzlichen Anstieg bei $\pm 1\text{ V}$ im Gegensatz zu einem stetigen Verhalten in den Spektren ohne Partikel. Eine direkte Messung einer Coulomb-Blockade als Stufe in der Kennlinie bzw. lokale Maxima im $\frac{dI}{dV}(V)$ -Spektrum ist nur einzelnen Spektren entnehmbar und daher nicht reproduzierbar möglich.

8.3.2 Diskussion

Es ist das Ziel des vorliegenden Kapitels, das tunnelspektroskopische Verhalten der hier präparierten Goldpartikel auf Coulomb-Blockade-Effekte zu untersuchen und eine Aussage zu treffen, ob dies Grundlage für opto-elektronische Schaltexperimente sein kann. Daher werden im Folgenden zunächst die Tunnelspektren interpretiert und bewertet, um dann anschließend unter Berücksichtigung der Daten aus der Präparation mögliche Gründe für die Beobachtungen zu diskutieren.

Während die Messung der Coulomb-Blockade als Stufe in der Kennlinie nicht seriös behauptet werden kann, ist das zentrale tunnelspektroskopische Ergebnis die Asymmetrie der Tunnelspektren in der Doppeltunnelbarriere und ein nicht-parabolisches Verhalten mit abgesenkter differentieller Leitfähigkeit für kleinen Bias. Die Referenzmessungen auf dem SAM lassen sich dahingegen mit einer symmetrischen Tunnelbarriere beschreiben (vgl. Abb. 8.14). Dies erklärt – bei gegebenem Einzelelektronen-Tunnelverhalten – die Sensitivität der Coulomb-Blockade im Bezug auf Hintergrundladungen (vgl. Absatz 8.1.2), die den Tunnelprozess in einer Richtung fördert. Die Asymmetrie der Tunnelspektren kann daher als Hinweis auf die Existenz von Einzel-Elektronen-Effekten interpretiert werden, wenn eine permanente Hintergrundladung vorliegt.

Nach den Ergebnissen diese Studie bietet sich die Messung einer Asymmetrie des Tunnelverhaltens zur Detektion eines opto-elektronischen Schaltvorgangs eher an als die explizite Identifikation einer Coulomb-Blockade in den Tunnelspektren. Die Daten sprechen dafür, dass der Einfluss einer Hintergrundladung auf den Tunnelprozess an einer Doppeltunnelbarriere über eine solche Asymmetrie auch dann identifiziert werden kann, wenn die Existenz einer Coulomb-Blockade in den Tunnelspektren nicht oder nur kaum ersichtlich ist. Damit stellt sich die Frage,

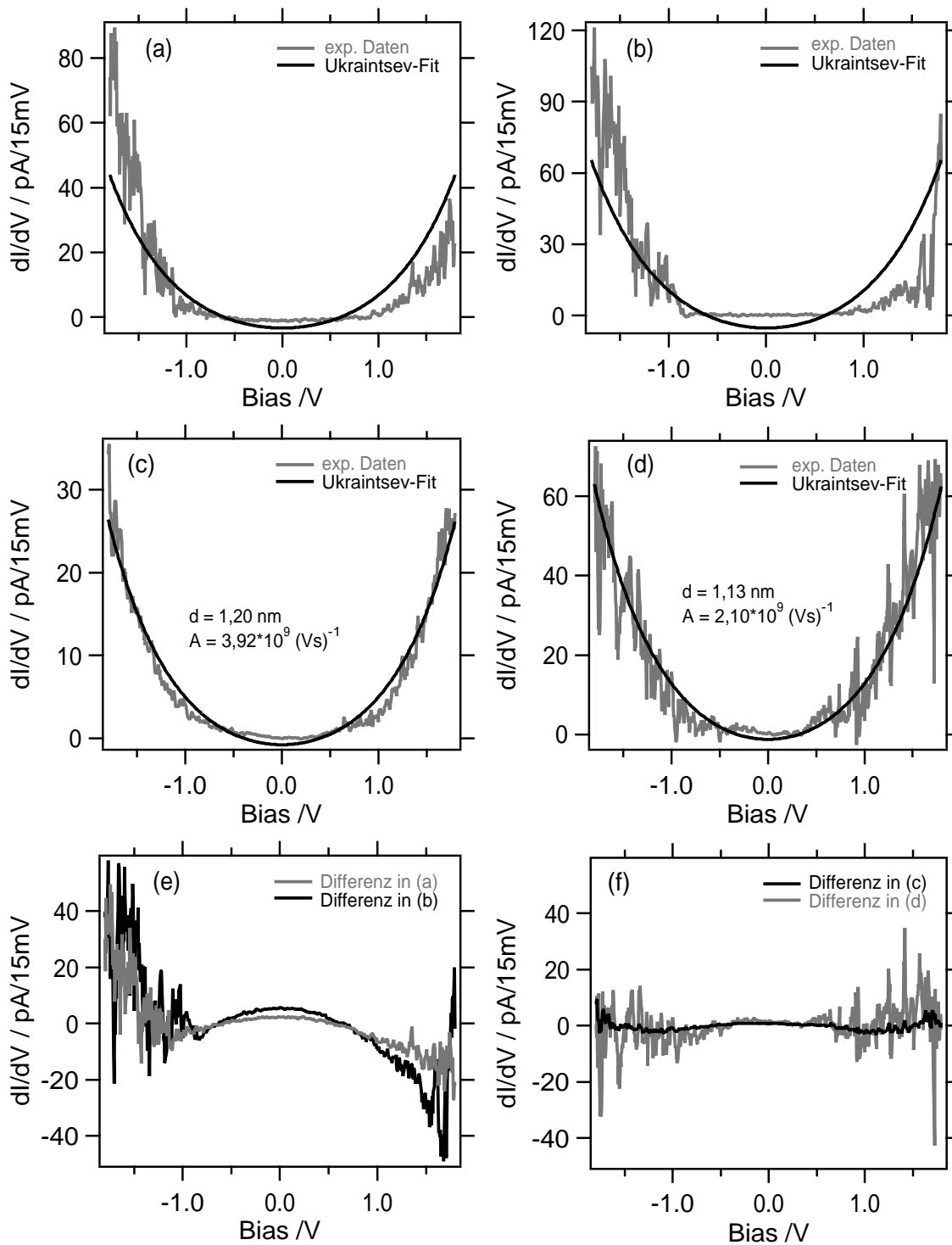


Abbildung 8.14: $\frac{dI}{dV}(V)$ -Tunnelspektren; (a) und (b): auf Au-Nanopartikeln, (c) und (d): Referenzspektren auf dem 6-Amino-1-Hexanthiol-SAM ohne Partikel, (e) und (f): Abweichung obiger Spektren von dem Fit nach Ukraintsev. (a),(b) und (d) sind analog zu Abb. 8.12(b) jeweils über 10 Messungen an einer Spitzenposition gemittelt, (c) ist das Mittel über 15 Positionen mit je zehn Messungen).

ob und wie die Asymmetrie des Tunnelspektrums in Referenz zu dem umliegenden SAM schnell und zuverlässig gemessen werden kann. Angesichts der quantitativen Schwankung des Effekts zwischen verschiedenen Spitzenpositionen auf demselben Partikel ist ein abbildendes Vorgehen im Vorteil gegenüber spektroskopischen Messungen an einzelnen Punkten. Die Detektion eines statischen Schaltzustands („an“ oder „aus“) ist vermutlich schwierig; ein möglicher Ansatz wäre, die Partikel in einem zeilenweise alternierenden Multi-Bias-Modus simultan bei einem geeigneten negativen und positivem Bias abzubilden¹¹. Leichter ist möglicherweise die Detektion eines periodischen Schaltvorgangs, der per Lock-in-Detektion gemessen werden kann. Hierzu wäre die Abbildung dieses Lock-in-Signal simultan zur Topographie bei nur einem Bias ausreichend. Dieses Vorgehen wäre analog zu der Detektion lichtinduzierter Ströme in Kap. 4.

Auf der anderen Seite ergeben sich einige Gründe, die Präparation zu kritisieren. Der Amino-funktionalisierte SAM wurde aus chemischer Motivation gewählt, um die Goldpartikel über eine Amidbindung kovalent anzubinden. Diese Bindung ließ sich jedoch nicht nachweisen. Zugleich gibt es eine Reihe von Argumenten gegen den Einsatz dieses Moleküls: hydrophile Oberflächen sind an Luft kontaminationsanfällig und daher schlecht geeignet für STM-Experimente [134], Aminogruppen sind im Kontakt mit Luftfeuchte teilweise ionisiert, d. h. sie erzeugen mobile Ladungen auf der Oberfläche, was besonders nachteilig für Coulomb-Blockaden-Experimente ist, und schließlich ist die kristalline Ordnung des SAMs fraglich. Es wäre demnach ein wichtiger Schritt, wenn sich die Immobilisationsstrategie im Sinne einer hydrophoben Oberfläche mit molekularer Ordnung verändert ließe¹² ohne eine weitere Funktionalisierung der Partikel unmöglich zu machen. In der vorliegenden Arbeit wurden (vgl. Abb. 8.10) eine Großzahl der Partikel von der STM-Spitze entfernt. Naheliegenderweise konnten nur die immobilen Partikel spektroskopisch untersucht werden. Es ist daher unklar, was die mobilen von den immobilen Teilchen unterscheidet und ob letztere wirklich auf dem SAM liegen oder (z. B. durch partielles Eindringen in die Schicht) robuster an die Oberfläche gebunden sind.

Coulomb-Blockade-Studien auf Amino-funktionalisierter Oberfläche kommen in der Literatur zu ähnlichem Ergebnis wie die vorliegende Arbeit. Chi *et al.* [30] messen auf Au₅₅-Clustern (also kleineren Objekten) an Luft ein $I(V)$ -Spektrum mit ebenfalls verrauschten Stufen und in einem Raumtemperatur-UHV-Experiment eine Kennlinie, die kaum eine Stufe aber (auch wenn die Autoren das so nicht diskutieren) eine deutliche Asymmetrie im Vergleich zur Referenz anzusehen ist. Die meisten überzeugenden Coulomb-Blockaden-Experimente (z. B. [35, 153]) sind bei 4,2 K durchgeführt worden. Eindeutige Nachweisexperimente von Coulomb-Blockaden bei Raumtemperatur zeichnen sich durchweg durch ein besonderes Bemühen um ein hydrophob/apolares Umgebungsmedium der Partikel aus. Die Ansätze bestehen aus Messungen im Ultra-Hochvakuum [5] oder einer hydrophoben (-CH₃) Funktionalisierung der Au-Partikel [22, 90]. Han *et al.* [53] verwenden eine Partikelhülle anstelle einer Oberflächenbeschichtung als Abstandhalter und synthetisieren die Gold-Partikel in wasserfreiem Medium. Nach Han

¹¹Die Asymmetrie übersetzt sich in constant current-Messungen in eine Differenz der scheinbaren Höhe auf der Angström-Skala, d. h. es bedarf einer entsprechend stabilen Messung.

¹²Interessant wäre z. B. der Versuch, ob die Immobilisation eines Alkanthiol-modifizierten Partikels auf einem Dithiol-SAM (vgl. [55]) auch auf einem Alkanthiol-SAM mit einzelnen per Thiol-Austauschreaktion eingebauten Dithiol-Molekülen und somit fortbestehender hexagonaler Packung durchführbar ist.

et al. ist bei Synthese im wässrigen Medium die Kontamination der Gold-Partikel zu hoch, um unter ihren Bedingungen einen klaren Coulomb-Staircase messen zu können. Dort, wo eine entsprechende Aussage zu finden ist, unterliegen auch andere Experimente einer starken Schwankung der Tunnelcharakteristika. McConnell *et al.* [90] haben in einem Experiment das Partikel an die Spitze gebunden und dann in Tunnelkontakt zu einer kristallinen Goldoberfläche gebracht. Hier wurden in 10% der Fälle Coulomb-Blockade-Charakteristika beobachtet. In den Experimenten mit auf dem Substrat immobilisierten Teilchen [22, 90] werden die präsentierten Spektren ebenfalls aus einer großen Anzahl von Messungen ausgewählt.¹³ Die zitierte Literatur bestätigt eine der Schlussfolgerungen aus den hier präsentierten Ergebnissen, dass hydrophile Elemente (d. h. sowohl die Carboxyl-Funktionalisierung der Partikel wie die Amino-Funktionalisierung der Oberfläche) für reproduzierbare Coulomb-Blockade-Messungen hinderlich sind. Damit stellt sich die grundlegendere Frage, ob die nach Han *et al.* notwendige hydrophobe Partikelhülle ohne polare funktionelle Gruppen mit dem in der Motivation zu diesem Kapitel ausgeführten Wunsch nach chemischer Funktionalisierbarkeit der Partikel vereinbar ist.

8.4 Zusammenfassung

Es sind nasschemisch synthetisierte, COOH-funktionalisierte Gold-Nanopartikel elektrostatisch auf einem 6-Amino-1-Hexanthiol-SAM auf Au(111) immobilisiert worden und tunnelspektroskopisch auf Einzelelektronen-Tunnelphänomene untersucht worden. Die kovalente Bindung der Partikel an den SAM mithilfe des Katalysators EDCI konnte nicht nachgewiesen werden. In der Tunnelspektroskopie wird auf den Partikeln v. a. eine Asymmetrie der Spektren gemessen, die sich über den Einfluss von Hintergrundladungen auf das Einzelelektronen-Tunnelverhalten (Coulomb-Oszillation) erklären lässt. Die Coulomb-Staircase-Stufen der Kennlinie sind allenfalls schwach ausgeprägt und insbesondere nicht reproduzierbar messbar. Als Ergebnis des vorliegenden Kapitels ist die Bestimmung der Asymmetrie der Tunnelspektren zur Detektion einer Coulomb-Blockade und deren Schaltung¹⁴ besser geeignet als die Identifikation von Stufen in der Kennlinie.

Ein limitierender Faktor in der Qualität der Coulomb-Blockaden-Charakteristik ist vermutlich die hydrophile Proben- und Partikel-Oberfläche (mit zahlreichen freien Ladungen und potentiellen Verunreinigungen aus der Laborluft) und die undefinierte Immobilisierung (ein Teil der Partikel wurden von der STM-Spitze verschoben). Die Detektion einer periodischen opto-elektronischen Schaltung der Coulomb-Blockade über Lock in-Detektion erscheint möglicherweise in analoger Vorgehensweise wie bei der Detektion der lichtinduzierten Ströme in Kap. 4 machbar. Die Beobachtung von statischen „ein“- bzw. „aus“-Zuständen ist deutlich schwieriger, so dass die Signalqualität und -reproduzierbarkeit auf Basis der hier verwendeten Präparation wohl zu gering ist. Aus Kap. 4 wird auch klar, dass es eine Vielzahl möglicher

¹³Üblicherweise Spektren an 1024 Punkten pro Bild, in dem sich mehrere Partikel befinden, vgl. hierzu die Doktorarbeit von W.P. McConnell [89]. Aus den Publikationen geht nicht hervor, inwieweit die Messung der Coulomb-Staircase-Kennlinien an einer Probenstelle reproduzierbar ist.

¹⁴Unter der getroffenen Voraussetzung, dass die Asymmetrie auf Einzelelektronen-Tunneln zurückzuführen ist, ist sie nach Absatz 8.1.2 periodisch bezüglich einer Änderung der Hintergrundladung von e .

lichtinduzierter Strombeiträge gibt, so dass die Interpretation entsprechender Experimente nicht trivial sein muss.

9. Zusammenfassung

Es ist ein kombiniertes Rastertunnel- und optisches Mikroskop aufgebaut worden, welches auf der Rastertunnelseite atomare Auflösung ($< 1 \text{ \AA}$) erreicht und auf der optischen Seite mit einer numerischen Apertur von $NA = 1,4$ einen Detektions- bzw. Anregungsraumwinkel von $5,5 \text{ sterad}$ ermöglicht.

Der erste Schwerpunkt der Arbeit ist die Anwendung der geschaffenen experimentellen Voraussetzungen für lichtunterstützte Tunnelmikroskopie-Studien des Elektronentransports in photoelektrochemischen Solarzellen. Diese Experimente wurden auf farbstoffbedeckten, nanoporösen Halbleiterschichten (TiO_2) ohne Elektrolyt in einem apolaren Umgebungsmedium (Oktylbenzol) durchgeführt. In vorausgehenden Messungen wurden die TiO_2 -Schichten (an Luft) tunnelspektroskopisch charakterisiert: Diese zeigen halbleitendes Verhalten mit der erwarteten Bandlücke oberhalb von 3 eV . Hierbei wurden die nachfolgend aufgelisteten Charakteristika gefunden: eine starke laterale Inhomogenität der Kennlinien bzw. der differentiellen Leitfähigkeit; ein substratabhängiges Diodenverhalten, welches auf die Ausbildung einer Raumladungszone im TiO_2 schließen lässt, deren Polarität beim Übergang von Platin zu FTO das Vorzeichen wechselt (die Fermienergie des TiO_2 liegt also zwischen denen der beiden Substrate); einen signifikanten Schichtwiderstand, der bei Schichtdicken im μm -Regime zur Spannungsteilung mit dem Tunnelwiderstand führt; eine prägnante Hysterese der Spektren, die auf die Existenz von lokalisierten Oberflächenzuständen hindeutet und einen Alterungseffekt im Kontakt mit Luft, der bei Wiederholung der Sinterung auf FTO, nicht aber auf Platin verschwindet.

Mittels lichtunterstützter Tunnelspektroskopie wurde der Ladungstransport von photogenerierten Ladungsträgern in farbstoffbeschichteten TiO_2 -Schichten untersucht. Das unter amplitudenmodulierter Lichtanregung gemessene Signal besteht aus einer kurzreichweitigen Tunnelkomponente und in einer langreichweitigen Komponente. Letztere wird auf die Aufladung des TiO_2 durch Diffusion der ins Leitungsband injizierten Elektronen zum Substrat zurückgeführt, die kapazitiv in die Spitze koppelt. Das langreichweitige Signal zeigt eine Bandpass-Charakteristik bei einer Resonanzfrequenz von etwa 5 kHz . In Modellrechnungen ist der Ladungstransport durch Elektronendiffusion und -migration simuliert und durch Anpassung ans Experiment eine charakteristische Rekombinationszeit der Elektronen sowie eine effektive Diffusionskonstante bestimmt worden. Die Diffusionskonstante ist vergleichbar zu den mit anderen Methoden im Elektrolyten gewonnenen Werten. Die Rekombinationszeit ist hingegen geringer als im Elektrolyt. Die kurzreichweitige Komponente und deren Position in der Phasenebene wurde ausführlich als Funktion des Bias und der Modulationsfrequenz studiert. Ein Beitrag wird durch die Oberflächenphotospannung verursacht, die auch zum langreichweitigen Signal

führt. Bei Frequenzen unterhalb von 2 kHz ist ein sehr charakteristisches biasabhängiges Verhalten in der Nähe der Valenzbandkante beobachtet worden, welches auf die Existenz eines Photostroms hindeutet. Dieser zeigt eine starke laterale Inhomogenität bis auf die Größenskala des Partikeldurchmessers von 10–12 nm, die mit lichtunterstützter Tunnelmikroskopie auf Einzelpartikelebene messbar ist.

In einer Vorstudie für den Einsatz in lichtunterstützter Tunnelmikroskopie wurden Doppeltunnelbarrieren aus COOH-funktionalisierten Gold-Nanopartikeln auf einem 6-Amino-1-Hexanthiol-SAM als Abstandshalter auf Au(111) präpariert und auf Einzelelektroneneffekte (Coulomb-Blockade) untersucht. Die elektrostatische Immobilisierung der Partikel und die Abbildung im STM waren erfolgreich, obwohl ein Teil der Partikel von der Spitze verschoben wird. Eine kovalente Bindung mithilfe des Katalysators EDCI ließ sich nicht nachweisen. Tunnel-spektroskopisch wurde auf den Partikeln v. a. eine Asymmetrie der Spektren gemessen, die sich über den Einfluss von Hintergrundladungen auf das Einzelelektronen-Tunnelverhalten (Coulomb-Oszillation) erklären lässt. Die Coulomb-Stufen der Kennlinie sind schwach ausgeprägt und insbesondere nicht reproduzierbar messbar. Die Fragestellung der Studie, ob die Einzelelektronen-Tunnelcharakteristika sich als Basis zu deren optischen Schaltung eignen, wird skeptisch bewertet. Der aus chemischen Gründen gewählte hydrophile SAM und die ebenfalls hydrophile Partikel-Funktionalisierung sind für STM-Experimente schlecht geeignet. Der SAM ließ sich nicht molekular auflösen.

In einer weiteren STM-Studie ist das Selbstorganisations-Verhalten von Oktanthiol- und Oktandithiol auf Au(111) aus gemischten ethanolischen Lösungen untersucht worden. Schichten aus reiner Oktandithiol-Lösung zeigen keine molekulare Ordnung. Durch Zugabe von Oktanthiolen im relativen Überschuss zu den Dithiol-Molekülen stellt sich ein Streifenmuster aus einer geordneten Lage „liegender“ Moleküle ein. Diese erreicht bei einer relativen Konzentration von 2000:1 eine vollständig kristalline Ausprägung. Durch die gleiche Verdünnung des Oktandithiols ohne Zugabe von Oktanthiol wird dahingegen keine Ordnung erhalten. Es ist ein Modell vorgeschlagen worden, welches dieses Verhalten als sequentielle Adsorption aus einer gemischten Lösung mit stark asymmetrischem Konzentrationsverhältnis beschreibt: Aus statistischen Gründen erreicht das höher konzentrierte Oktanthiol-Molekül die Oberfläche zuerst. Für die Initiierung der Ordnung wird ein metastabiles Streifenmuster der Alkanthiol-Selbstorganisation verantwortlich gemacht, welches diese als Zwischenzustand und aufgrund ihrer höheren Mobilität auf der Oberfläche viel schneller erreichen als entsprechende Dithiole. Letztere tauschen dann aufgrund ihrer größeren Affinität zum Gold mit Oktanthiol-Molekülen aus und verhindern die Bildung einer hexagonalen Packung.

Den zweiten Schwerpunkt der Arbeit stellen methodische Arbeiten zur Messung optischer Nahfelder in STM-unterstützten Experimenten dar. Für optische Rasternahfeldmikroskopie mit STM-Abstandskontrolle sind komplett metallisierte „Apertur“-Spitzen nach einem theoretischen Konzept von Novotny *et al.* [105] präpariert worden, deren Metallabschirmung am Apex nicht zu einer Apertur geöffnet, sondern nur in der Schichtdicke verringert ist. Hier dient nach Kenntnis des Autors erstmals ein paralleler Ionenstrahl in Verbindung mit einer geeigneten Ätzmaske zur Spitzenpräparation. Elektronenmikroskopieaufnahmen zeigen die erfolgreiche

Präparation der Spitzengeometrie. Es lässt sich allerdings weder in der Emission der Spitze als Funktion des Abstands zu einer dielektrischen Probe noch in lokalen Bleich-Experimenten von Fluoreszenzmolekülen ein Nahfeldanteil nachweisen, der 10% der Gesamtintensität überschreitet. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sprechen somit dafür, dass die theoretischen Voraussagen unter experimentellen Gegebenheiten nicht realisierbar sind. Hierfür existieren mehrere mögliche Gründe (z.B. Rauigkeit und Löcher im Goldfilm, abweichende optische Eigenschaften im Vergleich zu Volumenwerten), die auf Basis der vorliegenden Experimente nicht endgültig geklärt werden konnten.

In einem weiteren methodischen Experiment sind Spitzen aus Antimon-dotiertem Zinnoxid, die elektrisch leitfähig und gleichzeitig optisch transparent sind, auf ihre Eignung als nicht-metallische Tunnelspitzen untersucht worden. Für die mit diesen Spitzen aufgenommene STM-Topographie wurde eine vertikale Auflösung von etwa 1 \AA und eine laterale Auflösung von $1\text{--}2 \text{ nm}$ nachgewiesen. Elektronenmikroskopie-Aufnahmen belegen, dass die Spitzen bei der Verwendung als Tunnelspitze intakt bleiben. Auf einem nanoporösen Goldfilm ist STM-Elektrolumineszenz im Spektralbereich $\lambda \geq 700 \text{ nm}$ erfolgreich detektiert worden. Messungen als Funktion des Bias deuten darauf hin, dass ein Teil der Spannung in der Spitze abfällt, so dass die Lumineszenz erst bei hohem nominellen Bias einsetzt. Die Spitzen sind ein geeignetes Mittel, um optische Nahfelder ohne die Verfälschung durch eine metallische Spitze in einem Tunnelexperiment zu messen.

Schließlich wird auch ein erster Beitrag für einen neuartigen STM-Modus in leitfähigen Medien geleistet. Anstelle des Tunnelstroms dient dessen Ableitung nach dem Tunnelabstand $\frac{dI}{dz}$ als Abstandssignal für den STM-Regelkreis. Wegen der hierfür notwendigen Modulation des Tunnelabstands wird die Methode als „dynamische Tunnelmikroskopie“ bezeichnet. Aufgrund der um Größenordnungen stärkeren Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Probe wird der Strombeitrag durch elektrochemischen Ladungstransport auf diese Weise um mehrere Größenordnungen unterdrückt. Mit einer Abstandsmodulation im sub-Ångströmbereich gelingt sowohl an Luft wie in Wasser die Aufnahme einer STM-Topographie in ähnlicher Qualität wie bei herkömmlich aufgenommenen STM-Bildern. Die Existenz einer Phasenbeziehung belegt den ursächliche Zusammenhang zwischen der Abstandsmodulation und dem gemessenen Signal. In Wasser gelingt die Unterdrückung eines Faraday-Stroms, der etwa zwei Größenordnungen über dem Tunnelstrom liegt.

Als Fazit der vorliegenden Arbeit hat sich gezeigt, dass mit den Mitteln der lichtunterstützten Tunnelmikroskopie umfassende Information über den Elektronentransport im farbstoffbeschichteten nanoporösen TiO_2 -Netzwerk gewonnen werden konnte. Im STM lassen sich individuelle elektronische Zustände für Transportmessungen adressieren. Dies gilt sowohl in örtlicher Hinsicht (bis zur atomaren Auflösung) als für die Energieskala, auf der durch die Biaswahl Zustände herausgegriffen werden. Es ist bereits deutlich geworden, dass die Interpretation dieser Daten ein detaillierteres Verständnis der für photoelektrochemische Solarzellen wichtigen Schichten ermöglicht. Allerdings versteht sich die Arbeit mehr als Startpunkt denn als Abschluss für Experimente mit diesem Ansatz: Der volle Nutzen der präsentierten Ergebnisse wird aus dem Vergleich mit ausstehenden Messungen im Elektrolyten erwartet. Mit einem ana-

logischen Ausblick lassen sich die methodischen Aspekte der Arbeit resümieren: insbesondere die Verwendung transparenter STM-Spitzen zur tunneltroskopischen Messung von optischen Nahfeldern sowie die dynamische Tunneltroskopie zeigen vielversprechende Ergebnisse, die die Hoffnung rechtfertigen, dass sie in zukünftigen Experimenten nutzbringend aufgegriffen werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] AIZPURUA, J., S.P. APELL und R. BERNDT: *Role of tip shape in light emission from the scanning tunneling microscope*. Physical Review B, 62(3):2065–2073, 2000.
- [2] ALIGANGA, A.K.A.: *Fabrication of metal nanoparticles and nanoparticle aggregates onto self-assembled monolayers via organometallic chemical vapor deposition*. Doktorarbeit, Joh. Gutenberg-Universität Mainz, 2004.
- [3] ALVARADO, S.F., W. RIESS und P.F. SIEDLER: *STM-induced luminescence study of poly(p-phenylenevinylene) by conversion under ultraclean conditions*. Physical Review B, 56(3):1269–1278, 1997.
- [4] ANDERSSON, A., N. JOHANSSON, P. BRÖMS, N. YU, D. LUPO und W.R. SALANECK: *Fluorine Tin Oxide as an alternative to Indium Tin Oxide in polymer LEDs*. Advanced Materials, 10(11):859–863, 1998.
- [5] ANDRES, R.P., T. BEIN, M. DOROGI, S. FENG, J.I. HENDERSON, C.P. KUBIAK, W. MAHONEY, R.G. OSIFCHIN und R. REIFENBERGER: *Coulomb staircase at room temperature in a self-assembled molecular nanostructure*. Science, 272:1323–1325, 1996.
- [6] ANSELMETTI, D., R. LÜTHI, E. MEYER, T. RICHMOND, M. DREIER, J.E. FROMMER und H.-J. GÜNTHERODT: *Attractive-mode imaging of biological materials with dynamic force microscopy*. Nanotechnology, 5:87–94, 1994.
- [7] ASHBURY, J.B., R.J. ELLINGSON, H.N. GOSH, S. FERRERE, A.J. NOZIK und T. LIAN: *Femto-second IR study of excited-state relaxation and electron-injection dynamics of Ru(dcbpy)₂(NCS)₂*. Journal of Physical Chemistry B, 103:3110–3119, 1999.
- [8] BACH, U., D. LUPO, P. COMTE, J.E. MOSER, F. WEISSÖRTEL, J. SALBECK, H. SPREITZER und M. GRÄTZEL: *Solid-state dye sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies*. Nature, 395:583–585, 1998.
- [9] BARBÉ, C.J., F. ARENDSE, P. COMTE, M. JIROUSEK, F. LENZMANN, V. SHKLOVER und M. GRÄTZEL: *Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications*. Journal of the American Ceramic Society, 80(12):3157–3171, 1997.
- [10] BARD, A.J. und L.R. FAULKNER: *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [11] BARTH, J.V., H. BRUNE und G. ERTL: *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.
- [12] BERNDT, R.: *Photon emission from the scanning tunneling microscope*. In: WIESENDANGER, R. (Herausgeber): *Scanning Probe Microscopy*, Kapitel 5, Seiten 97–134. Springer Serious on Science & Technology, 1998.
- [13] BERNDT, R. und J.K. GIMZEWSKI: *Photon emission in scanning tunneling microscopy*. Physical Review B, 48(7):4746–4754, 1993.
- [14] BINNIG, G. und H. ROHRER: *Scanning tunneling microscopy*. Surface Science, 126:236–244, 1983.
- [15] BINNIG, G. und H. ROHRER: *In touch with atoms*. Review of Modern Physics, 71(2):S324–330, 1999.

- [16] BINNIG, G., H. ROHRER, CH. GERBER und E. WEIBEL: *Surface studies by scanning tunneling microscopy*. Physical Review Letters, 49(1):57–61, 1982.
- [17] BINNIG, G. und D.P.E. SMITH: *Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy*. Review of Scientific Instruments, 57(8):1688–1689, 1986.
- [18] BONNELL, D.A.: *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of oxide surfaces*. Progress in Surface Science, 57(3):187–251, 1998.
- [19] BONNELL, D.A.: *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy: theory, techniques and application*. Wiley-VCH, New York, 2. Auflage, 2001.
- [20] BOZHEVOLNYI, S.I., B. VOHNSEN, I.I. SMOLYANINOV und A.V. ZAYATS: *Direct observation of surface polariton localization caused by surface roughness*. Optics Communications, 117:417–423, 1995.
- [21] BROCKMAN, J.M., A.G. FRUTOS und R.M. CORN: *A multistep chemical modification procedure to create DNA arrays on gold surfaces for the study of protein-DNA interactions with surface plasmon resonance imaging*. Journal of the American Chemical Society, 121(35):8044–8051, 1999.
- [22] BROUSSEAU, L.C., Q. ZHAO, D.A. SHULTZ und D.L. FELDHEIM: *pH-Gated single-electron tunneling in chemically modified gold nanoclusters*. Journal of the American Chemical Society, 120:7645–7646, 1998.
- [23] BRUST, M., M. WALKER, D. BETHELL, D.J. SCHIFFRIN und R. WHYMAN: *Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2 phase liquid-liquid system*. Journal of the Chemical Society – Chemical Communications, 7:801–802, 1994.
- [24] BUMM, L.A., J.J. ARNOLD, T.D. DUNBAR, D.L. ALLARA und P.S. WEISS: *Electron transfer through organic molecules*. Journal of Physical Chemistry, 103:8122–8127, 1999.
- [25] CARLA, M., L. LANZI, E. PALLECCHI und G. ALOISI: *Development of an ultralow current amplifier for scanning tunneling microscopy*. Review of Scientific Instruments, 75(2):497–501, 2004.
- [26] CAVALLINI, M., M. BRACALI, G. ALOISI und R. GUIDELLI: *Electrochemical STM investigation of 1,8-octanedithiol self-assembled monolayers on Ag(111) in aqueous solution*. Langmuir, 15:3003–3006, 1999.
- [27] CHEN, C.J.: *Electromechanical deflections of piezoelectric tubes with quartered electrodes*. Applied Physics Letters, 60(1):132–134, 1992.
- [28] CHEN, C.J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford series in optical and imaging sciences. Oxford University Press, 1993.
- [29] CHEN, S. und K. KIMURA: *Synthesis and characterization of carboxylate-modified gold nanoparticle powders dispersible in water*. Langmuir, 15:1075–1082, 1999.
- [30] CHI, L.F., M. HARTIG, T. DRECHSLER, TH. SCHWAACK, C. SEIDEL, H. FUCHS und G. SCHMID: *Single-electron tunneling in Au₅₅ cluster monolayers*. Applied Physics A, 66:S187–S190, 1998.
- [31] CYGAN, M.T., T.D. DUNBAR, J.J. ARNOLD, L.A. BUMM, N.F. SHEDLOCK, T.P. BURGIN, L. JONES II, D.L. ALLARA, J.M. TOUR und P.S. WEISS: *Insertion, conductivity and structures of conjugated organic oligomers in self-assembled alkanethiol monolayers on Au(111)*. Journal of the American Chemical Society, 120:2721–2732, 1998.
- [32] DESCHENES, L.A. und D.A. VAN DEN BOUT: *Single molecule photobleaching: increasing photon yield and survival time through suppression of two-step photolysis*. Chemical Physics Letters, 365:387–395, 2002.
- [33] DOROGI, M., J. GOMEZ, R. OSIFCHIN, R.P. ANDRES und R. REIFENBERGER: *Room-temperature Coulomb blockade from a self-assembled molecular nanostructure*. Physical Review B, 52(12):9071–9077, 1995.
- [34] DOWNES, A. und M.E. WELLAND: *Photon emission from Ag and Au clusters in the scanning tunneling microscope*. Applied Physics Letters, 72(21):2671–2673, 1998.

- [35] DUBOIS, J.G.A., J.W. GERRITSEN, S.E. SHAFRANJUK, E.J.G. BOON, G. SCHMID und H. VAN KEMPEN: *Coulomb staircase and quantum size effects in tunnelling spectroscopy on ligand-stabilized metal clusters*. Europhysics Letters, 33(4):279–284, 1996.
- [36] DÜRIG, U., D.W. POHL und F. ROHNER: *Near-field optical-scanning microscopy*. Journal of Applied Physics, 59(10):3318–3327, 1986.
- [37] DURKAN, C. und M.E. WELLAND: *Electronic spin detection in molecules using scanning-tunneling-microscopy-assisted electron-spin resonance*. Applied Physics Letters, 80(3):458–460, 2002.
- [38] DÜRR, M. persönliche Mitteilung.
- [39] ECKERT, R., J.M. FREYLAND, H. GERSEN und H. HEINZELMANN: *Near-field fluorescence imaging with 32 nm resolution based on microfabricated cantilevered probes*. Applied Physics Letters, 77(23):3695–3697, 2000.
- [40] EICH, D., U. HERBER, U. GROH, U. STAHL, C. HESKE, M. MARSI, M. KISKINOVA, W. RIEDL, R. FINK und E. UMBACH: *Lateral inhomogeneities of Cu(In,Ga)Se₂ absorber films*. Thin Solid Films, 361-362:258–262, 2000.
- [41] EMCH, R., J. NOGAMI, M.M. DOVEK, C.A. LANG und C.F. QUATE: *Characterization of gold surfaces for use as substrates in scanning tunneling microscopy studies*. Journal of Applied Physics, 65(1):79–84, 1989.
- [42] 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.
- [43] FEUCHTWANG, T.E., P.H. CUTLER und N.M. MISKOVSKY: *A theory of vacuum tunnelling microscopy*. Physical Letters, 99A(4):167–171, 1983.
- [44] FOTINO, M.: *Tip sharpening by normal and reverse electrochemical etching*. Review of Scientific Instruments, 64(1):159–167, 1993.
- [45] FREY, H.G., F. KEILMANN, A. KRIELE und R. GUCKENBERGER: *Enhancing the resolution of scanning near-field optical microscopy by a metal tip grown on an aperture*. Applied Physics Letters, 81(26):5030–5032, 2002.
- [46] GALLACCHI, R., S. KOLSCH, H. KNEPPE und A.J. MEIXNER: *Well-shaped fibre tips by pulling with a foil heater*. Journal of Microscopy - Oxford, 202(1):182–187, 2001.
- [47] GIESSIBL, F.J.: *Principle of NC-AFM*. In: MORITA, S., R. WIESENDANGER und E. MEYER (Herausgeber): *Noncontact atomic force microscopy*. Springer, Berlin, 2002.
- [48] GIRARD, C. und A. DEREUX: *Near-field optics theories*. Reports on Progress in Physics, 59:657–699, 1996.
- [49] GRAFSTRÖM, S.: *Photoassisted scanning tunneling microscopy*. Journal of Applied Physics, 91(4):1717–1753, 2002.
- [50] GRÄTZEL, M.: *Photoelectrochemical cells*. Nature, 414:338–344, 2001.
- [51] GROENENDAAL, L., F. JONAS, D. FREITAG, H. PIELARTZIK und J.R. REYNOLDS: *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present and future*. Advanced Materials, 12(7):481–494, 2000.
- [52] HAGFELDT, A. und M. GRÄTZEL: *Molecular photovoltaics*. Accounts of Chemical Research, 33(5):269–277, 2000.
- [53] HAN, M.Y., L. ZHU, C.H. QUEK, S.F.Y. LI und W. HUANG: *Room temperature Coulomb staircase on pure and uniform surface-capped gold nanoparticles*. Chemical Physics Letters, 287:47–52, 1998.
- [54] HANNA, A.E. und M. TINKHAM: *Variation of the Coulomb staircase in a two-junction system by fractional electron charge*. Physical Review B, 44:5919–5922, 1991.
- [55] HARRELL, L.E., T.P. BIGIONE, W.G. CULLEN, R.L. WHETTEN und P.N. FIRST: *Scanning tunneling microscopy of passivated Au nanocrystals immobilized on Au(111) surfaces*. Journal of Vacuum Science and Technology B, 17(6):2411–2416, 1999.

- [56] HATANO, H., Y. INOUE und S. KAWATA: *Near-field optical microscope with a multi-height scanning-imaging mode*. Optics Letters, 22(20):1532–1534, 1997.
- [57] HECHT, B., H. BIELEFELDT, Y. INOUE und D.W. POHL: *Facts and artifacts in near-field optical microscopy*. Journal of Applied Physics, 81(6):2492–2498, 1997.
- [58] HECHT, B., H. BIELEFELDT und D.W. POHL: *Influence of detection conditions on near-field optical imaging*. Journal of Applied Physics, 84(11):5873–5882, 1998.
- [59] HECHT, B., B. SICK, U.P. WILD, V. DECKERT, R. ZENOBI, O.J.F. MARTIN und D.W. POHL: *Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications*. Journal of Chemical Physics, 112(18):7761–7774, 2000.
- [60] HEUSER, H.: *Lehrbuch der Analysis*, Band 2. B.G. Teubner, Stuttgart, 9. Auflage, 1995.
- [61] HIRATA, N., J.-J. LAGREF, E.J. PALOMARES, J.R. DURRANT, M.K. NAZEERUDDIN, M. GRÄTZEL und D. DI CENSO: *Supramolecular control of charge-transfer dynamics on dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films*. Chemistry – A European Journal, 10:595–602, 2004.
- [62] HÖPFNER, U., H. HEHL und L. BREHMER: *Preparation of ordered thin gold films*. Applied Surface Science, 152:259–265, 1999.
- [63] HOSAKA, S., K. ETOH, A. KIKUKAWA und H. KOYANAGI: *Magehertz silicon atomic force microscopy (AFM) cantilever and high-speed readout in AFM-based recording*. Journal of Vacuum Science and Technology B, 18(1):94–99, 2000.
- [64] HWANG, J. und M.A. DUBSON: *Atomically flat gold films grown on hot glass*. Journal of Applied Physics, 72(5):1852–1857, 1992.
- [65] IBACH, H. und H. LÜTH: *Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen*. Springer, Berlin, 6. Auflage, 2002.
- [66] INGRAM, R.S., M.J. HOSTETLER und R.W. MURRAY: *Poly-hetero- ω -functionalized alkanethiolate-stabilized gold cluster compounds*. Journal of the American Chemical Society, 119:9175–9178, 1997.
- [67] KÄSTLE, G., H.-G. BOYEN, B. KOSLOWSKI, A. PLETTL, F. WEIGL und P. ZIEMANN: *Growth of thin, flat, epitaxial (111) oriented gold films on c-cut sapphire*. Surface Science, 498:168–174, 2002.
- [68] KATEMANN, B.B. und W. SCHUHMAN: *Fabrication and Characterization of needle-type Pt-disk nanoelectrodes*. Electroanalysis, 14(1), 2002.
- [69] KAWATA, S. und Y. INOUE: *Scanning probe optical microscopy using a metallic probe tip*. Ultramicroscopy, 57:313–317, 1995.
- [70] KNOLL, B. und F. KEILMANN: *Enhanced dielectric contrast in scattering-type scanning near-field optical microscopy*. Optics Communications, 182:321–328, 2000.
- [71] KNOLL, W.: *Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves*. Annual Review on Physical Chemistry, 49:569–638, 1998.
- [72] KOBAYASHI, K., J. UMEMURA, T. HORIUCHI, H. YAMADA und K. MATSUSHIGE: *Structural study on self-assembled monolayers of alkanedithiol molecules*. Japanese Journal of Applied Physics, 37 Part 2(3A):L297–L299, 1998.
- [73] KOBAYASHI, K., H. YAMADA, T. HORIUCHI und K. MATSUSHIGE: *UHV-STM studies on the structures of alkanedithiol self-assembled monolayers*. Applied Surface Science, 144-145:435–438, 1999.
- [74] KOGLIN, J., U.C. FISCHER und H. FUCHS: *Material contrast in scanning near-field optical microscopy at 1–10 nm resolution*. Physical Review B, 55(12):7977–7984, 1997.
- [75] KOHLI, P., K.K. TAYLOR, J.J. HARRIS und G.J. BLANCHARD: *Assembly of covalently-coupled disulfide multilayers on gold*. Journal of the American Chemical Society, 120(46):11962–11968, 1998.
- [76] KOLB, D.M.: *An atomistic view of electrochemistry*. Surface Science, 500:722–740, 2002.

- [77] KOROTKOV, A.N.: *Coulomb blockade and digital single-electron devices*. In: JORTNER, J. und M. RATNER (Herausgeber): *Molecular electronics*. IUPAC, 1997.
- [78] KRÄMER, S.: *Spontane-Desorptions-Massenspektrometrie zur Charakterisierung von gemischten, selbstorganisierten Schichten zur Metallabscheidung und zur Beobachtung von chemischen Reaktionen in dünnsten Filmen*. Doktorarbeit, Joh. Gutenberg-Universität Mainz, 2001.
- [79] KUCIAUSKAS, D., M. S. FREUND, A. B. GRAY, J.R. WINKLER und N. S. LEWIS: *Electron transfer dynamics in nanocrystalline Titanium dioxide solar cells sensitized with Ruthenium or Osmium polypyridyl complexes*. *Journal of Physical Chemistry B*, 105:392–403, 2001.
- [80] KUK, Y. und P.J. SILVERMAN: *Scanning tunneling microscope instrumentation*. *Review of Scientific Instruments*, 60(2):165–180, 1989.
- [81] KUMARASINGHE, A.R. und W.R. FLAVELL: *The effect of chemisorbed dyes on I-V characteristics of mesoporous TiO₂ observed in scanning tunnelling spectroscopy*. *Physica E*, 14:224–228, 2002.
- [82] LANG, N.D.: *Spectroscopy of single atoms in the tunneling microscope*. *Physical Review B*, 34(8):5947–5950, 1986.
- [83] LEUNG, T.Y.B., M.C. GERSTENBERG, D.J. LAVRICH und G. SCOLE: *1,6-Hexanedithiol monolayers on Au(111). A multitechnique structural study*. *Langmuir*, 16:549–561, 2000.
- [84] LEWIS, P.A., Z.J. DONHAUSER, B.A. MANTOOTH, R.K. SMITH, L.A. BUMM, K.F. KELLY und P.S. WEISS: *Control and placement of molecules via self-assembly*. *Nanotechnology*, 12:231–237, 2001.
- [85] LIBIOULLE, L., Y. HOUBION und J.-M. GILLES: *Very sharp platinum tips for scanning tunneling microscopy*. *Review of Scientific Instruments*, 66(1):97–100, 1995.
- [86] LIN, Y., R. LIN, W. WANG und X. XIAO: *Characterization of TiO₂ nanocrystalline thin film by scanning tunneling microscopy and scanning tunneling spectroscopy*. *Applied Surface Science*, 143:169–173, 1999.
- [87] MARTIN, O.J.F. und C. GIRARD: *Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex*. *Applied Physics Letters*, 70(6):705–707, 1997.
- [88] MARTIN, Y.C. und H.K. WICKRAMASINGHE: *Resolution test for apertureless near-field optical microscopy*. *Journal of Applied Physics*, 91(5):3363–3367, 2002.
- [89] MCCONNELL, W.P.: *The role of surface chemistry in defining the energetics and kinetics of single electron tunneling through individual gold nanoparticles*. Doktorarbeit, North Carolina State University, 2003.
- [90] MCCONNELL, W.P., J.P. NOVAL, L.C. BROUSSEAU, R.R. FUJERER, R.C. TENENT und D.L. FELDHEIM: *Electronic and optical properties of chemically modified metal nanoparticles and molecularly bridged nanoparticle arrays*. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:8925–8939, 2000.
- [91] MIRKIN, M.V. und B.R. HORROCKS: *Electroanalytical measurements using the scanning electrochemical microscope*. *Analytica Chimica Acta*, 406:119–146, 2000.
- [92] MOAR, P., F. LADOUCEUR und L. CAHILL: *Numerical analysis of the transmission efficiency of heat-drawn and chemically etched scanning near-field optical microscopes*. *Applied Optics*, 39(12):1966–1972, 2000.
- [93] MÖLLER, R., U. ALBRECHT, J. BONEBERG, B. KOSLOWSKI, P. LEIDERER und K. DRANSFELD: *Detection of surface plasmons by scanning tunneling microscopy*. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 9(2):506–509, 1991.
- [94] MONOBE, S., M. NAYA, T. SAIKI und M. OHTSU: *Reproducible fabrication of a fiber probe with a nanometric protrusion for near-field optics*. *Applied Optics*, 36(7):1496–1500, 1997.
- [95] MORA-SERÓ, I. und J. BISQUERT: *Fermi level of surface states in TiO₂ nanoparticles*. *Nanoleters*, 3(7):945–949, 2003.
- [96] NAKAJIMA, K., V. JACOBSEN, J. NOH, T. ISOSHIMA und M. HARA: *High resolution beyond aperture size achieved by hybrid SNOM/STM system*. *RIKEN Review*, 38:52–56, 2001.

- [97] NAKAJIMA, K., V. JACOBSEN, Y. YAMASAKI, J. NOH, D. FUJITA und M. HARA: *Hybrid scanning near-field optical/tunneling microscopy with indium-tin-oxide/Au coated optical fiber probe*. Japanese Journal of Applied Physics, 41(7B (1)):4956–4960, 2002.
- [98] NAKAJIMA, K., R. MICHELETTO, K. MITSUI, T. ISOSHIMA, M. HARA, T. WADA, H. SASABE und W. KNOLL: *Development of a hybrid scanning near-field optical/tunneling microscope (SNOM/STM) system*. Japanese Journal of Applied Physics, 38 Part 1(6B):3949–3953, 1999.
- [99] NAKAJIMA, K., R. MICHELETTO, K. MITSUI, T. ISOSHIMA, M. HARA, T. WADA, H. SASABE und W. KNOLL: *Nanoscopic studies investigated by hybrid SNOM/STM*. Applied Surface Science, 144-145:520–524, 1999.
- [100] NELSON, J.: *Continuous-time random-walk model of electron transport in nanocrystalline TiO₂ electrodes*. Physical Review B, 59(23):15374–15380, 1999.
- [101] NILIUS, N., N. ERNST und H.-J. FREUND: *Photon emission spectroscopy of individual oxide-supported silver clusters in a scanning tunneling microscope*. Physical Review Letters, 84(17):3994–3997, 2000.
- [102] NOH, J. und M. HARA: *Final phase of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111)*. Langmuir, 18(6):1953–1956, 2002.
- [103] NOH, J., T. MURASE, K. NAKAJIMA, H. LEE und M. HARA: *Nanoscopic investigation of the self-assembly processes of dialkyl disulfides and dialkyl sulfides on Au(111)*. Journal of Physical Chemistry B, 104:7411–7416, 2000.
- [104] NOVOTNY, L. und C. HAFNER: *Light propagation in a cylindrical waveguide with a complex metallic, dielectric function*. Physical Review E, 50(5):4094–4106, 1994.
- [105] NOVOTNY, L., D.W. POHL und B. HECHT: *Light confinement in scanning near-field optical microscopy*. Ultramicroscopy, 61:1–9, 1995.
- [106] NUZZO, R.G., L.H. DUBOIS und D.L. ALLARA: *Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers*. Journal of the American Chemical Society, 112(2):558–569, 1990.
- [107] OHGI, T., H.-Y. SHENG und H. NEJOH: *Au particle deposition onto self-assembled monolayers of thiol and dithiol molecules*. Applied Surface Science, 130-132:919–924, 1998.
- [108] O'REGAN, B. und M. GRÄTZEL: *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 353:737–740, 1991.
- [109] OSMAN, H., J. SCHMIDT, K. SVENSSON, R.E. PALMER, Y. SHIGETA und J.P. WILCOXON: *STM studies of passivated Au nanocrystals immobilised on a passivated Au(111) surface: ordered arrays and single electron tunnelling*. Chemical Physics Letters, 330:1–6, 2000.
- [110] PARIKH, A.N., A.L. ALLARA, I.B. AZOUZ und F. RONELEZ: *An intrinsic relationship between molecular structure in self-assembled n-alkylsiloxane monolayers and deposition temperature*. Journal of Physical Chemistry, 98:7577–7590, 1994.
- [111] PARK, S.I. und C.F. QUATE: *Tunneling microscopy of graphite in air*. Applied Physics Letters, 48(2):112–114, 1986.
- [112] POHL, D.W., W. DENK und M. LANZ: *Optical Stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$* . Applied Physics Letters, 44(7):651–653, 1984.
- [113] POIRIER, G.E.: *Characterization of organosulfur molecular monolayers on Au(111) using scanning tunneling microscopy*. Chemical Reviews, 97(4):1117–1127, 1997.
- [114] POIRIER, G.E. und E.D. PYLANT: *The self-assembly mechanism of alkanethiol monolayers on Au(111)*. Science, 272:1145–1148, 1996.
- [115] QIU, X.H., G.V. NAZIN und W. HO: *Vibrationally resolved fluorescence excited with submolecular precision*. Science, 299:542–544, 2003.
- [116] RABE, J.P.: *Scanning tunneling microscopy at solid-liquid interfaces*. In: BINKS B.P. (Herausgeber): *Modern characterization methods of surfactants*, Seiten 63–82. Marcel Dekker, 1999.

- [117] REICHELT, K. und H.O. LUTZ: *Hetero-epitaxial growth of vacuum evaporated silver and gold*. Journal of Crystal Growth, 10(1):103–107, 1971.
- [118] ROTHENBERGER, G., D. FITZMAURICE und M. GRÄTZEL: *Spectroscopy of conduction band electrons in transparent metal oxide semiconductor films: Optical determination of the flatband potential of colloidal titanium dioxide films*. Journal of Physical Chemistry, 96(14):5983–5986, 1997.
- [119] RUITER, A.G.T., K.O. VAN DER WERF, J.A. VEERMAN, M.F. GARCIA-PARAJÓ, W.H.J. RENSEN und N.F. VON HULST: *Tuning fork shear-force feedback*. Ultramicroscopy, 71:149–157, 1998.
- [120] SAIKI, T., S. MONOBE und M. OHTSU: *Tailoring a high-transmission fiber probe for photon scanning tunneling microscope*. Applied Physics Letters, 68(19):2612–2614, 1996.
- [121] SAMANT, M.G., C.A. BROWN und J.G. GORDON: *An epitaxial organic film - the self-assembled monolayer of docosanoic acid on silver(111)*. Langmuir, 9(4):1082–1085, 1993.
- [122] SAYAH, A., C. PHILIPONA, P. LAMBELET, M. PFEFFER und F. MARQUIS-WEIBLE: *Fiber tips for scanning near-field optical microscopy fabricated by normal and reverse etching*. Ultramicroscopy, 71:59–63, 1998.
- [123] SCHLICHTHÖRL, G., S.Y. HUANG, J. SPRAGUE und A.J. FRANK: *Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nano-crystalline TiO₂ solar cells*. Journal of Physical Chemistry B, 101:8141–8155, 1997.
- [124] SCHMID, A.: *Hybrid solar cells: Device preparation and characterization*. Diplomarbeit, Fachhochschule Reutlingen, 2003.
- [125] SCHREIBER, F.: *Structure and growths of self-assembling monolayers*. Progress in Surface Science, 65:151–256, 2000.
- [126] SCHULZ, R.R. und C. ROSSEL: *Beetle-like scanning tunneling microscope for ultrahigh vacuum and low-temperature applications*. Review of Scientific Instruments, 65(6):1918–1922, 1994.
- [127] SCHWARTZ, D.K.: *Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation*. Annual Review of Physical Chemistry, 52:107–137, 2001.
- [128] SELLONI, A., P. CARNEVALI, E. TOSATTI und C.D. CHEN: *Voltage-dependent scanning-tunnelling microscopy of a crystal-surface – graphite*. Physical Review B, 31(4):2602–2605, 1985.
- [129] SILLY, F.: *Coupled plasmon modes in an ordered hexagonal monolayer of metal nanoparticles: A direct observation*. Physical Review Letters, 84(25):5840–5843, 2000.
- [130] SILLY, F. und F. CHARRA: *Luminescence induced by a scanning-tunneling microscope as a nanophotonic probe*. C. R. Physique, 3:493–500, 2002.
- [131] SILVERSTEIN, R.M., G.C. BASSLER und T.C. MORILL: *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons, Inc., 5 Auflage, 1991.
- [132] SOLBRAND, A., A. HENNINGSSON, S. SÖDERGREN, H. LINDSTRÖM, A. HAGFELDT und S.-E. LINDQUIST: *Charge transport properties in dye-sensitized nanostructured TiO₂ thin film electrodes studied by photoinduced current transients*. Journal of Physical Chemistry B, 103:1078–1083, 1999.
- [133] SONG, J.P., N.H. PYRDS, K. GLEJBØL, K.A. MØRCH, A.R. THÖLÉN und L.N. CHRISTENSEN: *A development in the preparation of sharp scanning tunneling microscopy tips*. Review of Scientific Instruments, 64(4):900–903, 1993.
- [134] SPRIK, M., E. DELAMARCHE, B. MICHEL, U. RHOTHLSBERGER, M.L. KLEIN, H. WOLF und H. RINGSDORF: *Structure of hydrophilic self-assembled monolayers: A combined scanning tunneling microscopy and computer simulation study*. Langmuir, 10(11):4116–4130, 1994.
- [135] STÖCKER, H.: *Taschenbuch der Physik*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 3. Auflage, 1998.
- [136] STÖCKLE, R., C. FOKAS, V. DECKERT, R. ZENOBI, B. SICK, B. HECHT und U.P. WILD: *High-quality near-field optical probes by tube etching*. Applied Physics Letters, 75(2):160–162, 1999.
- [137] STÖR, J. und R. BULIRSCH: *Numerische Mathematik*, Band 2. Springer, Berlin, 3. Auflage, 1990.
- [138] STÖSSEL, W.: *Fourieroptik*. Springer, Berlin, 1993.

- [139] STRANICK, S.J., S.V. ATRE, A.N. PARIKH, M.C. WOOD, D.L. ALLARA, N. WINOGRAD und P.S. WEISS: *Nanometer-scale phase separation in mixed composition self-assembled monolayers*. *Nanotechnology*, 7:438–442, 1996.
- [140] TACHIBANA, Y., S.A. HAQUE, I.P. MERCER, J.R. DURRANT und D.R. KLUG: *Electron injection and recombination in dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide films: A comparison of ruthenium bipyridyl and prophanol sensitizers*. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:1198–1205, 2000.
- [141] TAO, N.J., C.Z. LI und H.X. HE: *Scanning tunneling microscopy applications in electrochemistry – beyond imaging*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 492:81–93, 2000.
- [142] TÄTTE, T., T. AVARMAA, R. LÖHMUS, U. MÄEORG, M.-E. PISTOL, R. RAID, I. SILDOS und A. LÖHMUS: *Transparent and conductive Sb-doped tin oxide SPM tips prepared by sol-gel method*. *Materials Science and Engineering C*, 19:101–104, 2002.
- [143] TAYLOR, M.E.: *Dynamics of piezoelectric tube scanners for scanning probe microscopy*. *Review of Scientific Instruments*, 64(1):154–158, 1993.
- [144] THOMPSON, S.P.: *The optical and physical properties of mica*. *Transactions of the Optical Society*, 3:1–20, 1901.
- [145] TIEN, J., A. TERFORT und G. M. WHITESIDES: *Microfabrication through electrostatic self-assembly*. *Langmuir*, 13(20):5349–5355, 1997.
- [146] UEHARA, Y. und S. USHIODA: *Atomic-site-dependent light emission from Au(110)-(2×1) surface induced by scanning tunneling microscope*. *Physical Review B*, 66:Art. 165420, 2002.
- [147] UKRAINTSEV, V. A.: *Data evaluation for electron-tunneling spectroscopy*. *Physical Review B*, 53(16):11176–11185, 1996.
- [148] VASILEV, K., W. KNOLL und M. KREITER: *Fluorescence intensities of chromophores in front of a thin metal film*. *Journal of Chemical Physics*, 120:3439–3445, 2004.
- [149] VASILEV, K., F.D. STEFANI, V. JACOBSEN, W. KNOLL und M. KREITER: *Reduced photobleaching of chromophores close to a metal surface*. *Journal of Chemical Physics*, 120(14):6701–6704, 2004.
- [150] WALLE, G.F.A. VAN DER, H. VAN KEMPEN, P. WYDER und P. DAVIDSSON: *Scanning tunneling microscopy on photoconductive semi-insulating GaAs*. *Applied Physics Letters*, 50(1):22–24, 1987.
- [151] WALLWORK, M.L. und D.A. SMITH: *Complex chemical force titration behaviour of amine-terminated self-assembled monolayers*. *Langmuir*, 17(4):1126–1131, 2001.
- [152] WALTERS, D.A., J.P. CLEVELAND, N.H. THOMPSON und P.K. HANSMA: *Short cantilevers for atomic force microscopy*. *Review of Scientific Instruments*, 67(10):3583–3590, 1996.
- [153] WANG, B., H. WANG, H. LI, C. ZENG und J.G. HOU: *Tunable single-electron tunneling behaviour of ligand-stabilized gold particles on self-assembled monolayers*. *Physical Review B*, 63:Art. 035403, 2000.
- [154] WEAST, R.C.: *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Florida (USA), 1986.
- [155] WEI, P.K. und W.S. FANN: *The probe dynamics under shear force in near-field scanning optical microscopy*. *Journal of Applied Physics*, 83(7):3461–3468, 1998.
- [156] WIESENDANGER, R.: *Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [157] WILLNER, I. und B. WILLNER: *Molecular optoelectronic systems*. *Advanced Materials*, 9(4):351–355, 1997.
- [158] WIPF, D.O. und A.J. BARD: *Scanning electrochemical microscopy. 15. Improvements in imaging via tip-position modulation and lock-in detection*. *Analytical Chemistry*, 64:1362–1367, 1992.
- [159] XIAO, X.-D., G.-Y. LIU, D.H. CHARYCH und M. SALMERON: *Preparation, structure and mechanical stability of alkylsilane monolayers on mica*. *Langmuir*, 11(5):1600–1604, 1995.

- [160] YAMADA, R. und K. UOSAKI: *In situ, real time monitoring of the self-assembly process of decanethiol on Au(111) in liquid phase. A scanning tunneling microscopy investigation.* Langmuir, 13:5218–5221, 1997.
- [161] YAMADA, R. und K. UOSAKI: *In situ scanning tunneling microscopy observation of the self-assembly process of alkanethiols on Gold(111) in solution.* Langmuir, 14:855–861, 1998.
- [162] YANG, C.C., J.Y. JOSEFOWICZ und L. ALEXANDRU: *Deposition of ultrathin films by a withdrawal method.* Thin Solid Films, 74:117–127, 1980.
- [163] YANG, G. und G.-Y. LIU: *New insights for self-assembled monolayers of organothiols on Au(111) revealed by scanning tunneling microscopy.* Journal of Physical Chemistry B, 107:8746–8759, 2003.
- [164] YATSUI, T., M. KOUROGI und M. OHTSU: *Increasing throughput of a near-field optical fiber probe over 1000 times by the use of a triple-tapered structure.* Applied Physics Letters, 73(15):2090–2092, 1998.
- [165] ZANDEN, B. VAN DER und A. GOOSSENS: *The nature of electron migration in dye-sensitized nanostructured TiO₂.* Journal of Physical Chemistry B, 104:7171–7178, 2000.
- [166] ZAYATS, A.V., I.I. SMOLYANINOV und C.C. DAVIS: *Observation of localized plasmonic excitations in thin metal films with near-field second-harmonic microscopy.* Optics Communications, 169:93–96, 1999.

Abkürzungen und Formelzeichen

Abb.	Abbildung	NA	numerische Apertur
AFM	Rasterkraftmikroskopie	Nr.	Nummer
bzw.	beziehungsweise	o.	oben
bzgl.	bezüglich	REM	Rasterelektronenmikroskopie
CCD	(engl.) charged coupled device	s.	siehe
cps	(engl.) counts per second, Zählrate pro Sekunde	S.	Seite
FTO	Fluor-dotiertes Zinnoxid	SAM	selbstorganisierte Monolage
d. h.	das heißt	sog.	sogenannte
engl.	englisch	SbTO	Antimon-dotiertes Zinnoxid
Fa.	Firma	SNOM	optische Rasternahfeld- Mikroskopie
FTO	Fluor-dotiertes Zinnoxid	STM	Rastertunnelmikroskopie
FTIR	Fourier-Transformations- -Infrarot-Spektroskopie	SPS	Oberflächenplasmonen- Spektroskopie
FWHM	(volle) Halbwertsbreite	STS	Rastertunnelspektroskopie
ggfs.	gegebenenfalls	u. a.	unter anderem
h	Stunde(n)	UHV	Ultra-Hochvakuum
HE	horizontal elektrisch	u. U.	unter Umständen
HOPG	hochorientiertes Graphit	v. a.	vor allem
i. A.	im Allgemeinen	vgl.	vergleiche
i. d. R.	in der Regel	wt%	Gewichtsprozent
ITO	Indium-dotiertes Zinnoxid	z. B.	zum Beispiel
Kap.	Kapitel	z. T.	zum Teil
min	Minute(n)		
e	Elementarladung	\hbar	Plancksches Wirkungsquantum
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	k	Boltzmann-Konstante
		m_e	Elektronenmasse

N3	cis-di(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxyl)Ruthenium(II)
Ru(bpy)TBA	cis-di(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxyl)Ruthenium(II)- Tetrabutylammonium
T CPP-Pd	Tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin-Palladium

a	Aperturdurchmesser	R	elektrischer Widerstand
d	Dicke, Abstand	T	Tunnelwahrscheinlichkeit
f, ν, F	Frequenz	\mathcal{T}	Temperatur
k, κ	Wellenvektor	V	Spannung
m	Masse	\mathcal{V}	Volumen
n	Brechungsindex	α	Spitzenwinkel
n_n^-	Elektronenzahl	β	Aufdampfwinkel
q	Ladung	γ	Energie-Umwandlungseffizienz
r	Radius	ϵ_r	Permittivitätszahl
t	Zeit	ζ	Besetzungszahlverhältnis
v	Geschwindigkeit	η	Viskosität
x, y, z	Raumkoordinaten	λ	Wellenlänge
C	elektrische Kapazität	μ	Mobilität
D	Durchmesser	ρ	elektronische Zustandsdichte
\mathcal{D}	Diffusionskonstante	ρ_m	(Massen-)Dichte
E, ξ	Energie	σ	Oberflächenspannung
E_F	Fermienergie	τ	Zeitkonstante
\mathcal{E}	elektrische Feldstärke	ϕ	Phasenwinkel
I	Stromstärke	χ	Absorptionsquerschnitt
J	Stromdichte	ω	Winkelgeschwindigkeit
N	Anzahl	Θ, ϑ	Winkel
N_d^+	Zahl (positiver) Ionen	Φ	Austrittsarbeit
P	Lichtintensität	Ψ	Tunnelamplitude

Publikationsliste

Artikel in begutachteten, wissenschaftlichen Zeitschriften:

A.K. VOGT, G.J. BREWER, V. JACOBSEN, M. KREITER, W. KNOLL und A. OFFENHÄUSSER: *Aspects of neuronal network formation investigated on micropatterned substrates*. eingereicht bei European Journal of Neuroscience.

K. VASILEV, F.D. STEFANI, V. JACOBSEN, W. KNOLL und M. KREITER: *Reduced photo-bleaching of chromophores close to a metal surface*. Journal of Chemical Physics 120(14): 6701–6704, 2004.

K. NAKAJIMA, V. JACOBSEN, Y. YAMASAKI, J. NOH, D. FUJITA und M. HARA *Hybrid scanning near-field optical/tunneling microscopy with Indium-Tin-Oxide/ Au-coated optical fiber probe*. Japanese Journal of Applied Physics 41(Part 1, Nr. 7B): 4956–4960, 2002.

V. JACOBSEN, B. MENGES, R. FÖRCH, S. MITTLER und W. KNOLL: *In situ thin film diagnostics using waveguide mode spectroscopy*. Thin Solid Films 409, 185–193, 2002.

V. JACOBSEN, B. MENGES, A. SCHELLER, R. FÖRCH, S. MITTLER und W. KNOLL: *In situ film diagnostics during plasma polymerisation using waveguide mode spectroscopy*. Proceedings of the 7th PSE, Garmisch-Partenkirchen, 2000, Surface and Coatings Technology 142–144: 1105–1108, 2001.

Y. SERERO, V. JACOBSEN, J.F. BERRET und R. MAY: *Evidence of nonlinear stretching in the rheology of transient polymer networks*. Macromolecules 33, 1841–47, 2000.

andere Veröffentlichungen:

V. JACOBSEN, F.D. STEFANI, R. BRANSCHIED, K. NAKAJIMA, W. KNOLL und M. KREITER: *Hybrid scanning near-field and tunneling microscopy with entirely metal coated "aperture" probes*. Konferenzposter, SPM and Organic Materials XII, Mainz (2003).

V. JACOBSEN, K. NAKAJIMA, T. ZHU, B. WENDLING, W. KNOLL und M. KREITER: *Hybrid SNOM/STM: Concept, instrumentation and application to measure correlated electronical and optical response of gold nanoparticles*. Konferenzposter, 2nd El.B.A.-Max Planck-Forum on Nanoscale Science and Technology, Mainz (2003).

V. JACOBSEN, T. ZHU, A.K.A. ALIGANGA, S. MITTLER, W. KNOLL und M. KREITER: *Investigating the correlation between optical and electronical properties of gold nanoparticles with the STM/SNOM*. Konferenzposter, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg (2002).

K. NAKAJIMA, V. JACOBSEN, J. NOH, T. ISOSHIMA und M. HARA: *High resolution beyond aperture size obtained by hybrid SNOM/STM system*. RIKEN Review 38, 52–54, 2001.

K. NAKAJIMA, V. JACOBSEN, J. NOH, D. FUJITA und M. HARA: *New designs of optical fiber probes for hybrid SNOM/STM*. Konferenzposter, SPM, Sensors and Nanostructures, Tokyo (2001).

V. JACOBSEN; *In situ-Charakterisierung von Schichtabscheidereprozessen durch Plasmapolymereisation mittels Wellenleitermoden- und Oberflächenplasmonenspektroskopie*. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2000).

V. JACOBSEN: *CO₂-Chopping. Neue Wege in der optischen Gasanalyse*. junge wissenschaft 39, 16–20, 1995.