



**Untersuchung des Nahfeld-Wärmeübertrags
an adsorbatbelegten und nanostrukturierten
Oberflächen**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von

Ludwig Worbes
geboren am 13.2.1980
in Kassel

Gutachter: apl. Prof. Dr. Achim Kittel
Zweitgutachter: Prof. Dr. Martin Holthaus

Tag der Disputation: 13.1.2014

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen des Nahfeld-Wärmeübertrags an adsorbatbelegten Oberflächen mit dem *Near-Field-Scanning-Thermal-Microscope* (NSThM) beschrieben. Das NSThM ist ein Mikroskop, welches auf Basis eines Ultrahochvakuum-Raster-Tunnel-Mikroskops den Wärmeübertrag zwischen einer Sonde und einer Probe auf Nanoskalen orts aufgelöst untersucht. Frühere NSThM-Experimente zeigten wiederholt nicht erklärbares Phänomene, wie räumlich scharf begrenzte Erhöhungen des Wärmestroms an ansonsten unauffälligen Positionen. Dies führte zu der Fragestellung, welchen Einfluss Adsorbatschichten mit einer Dicke im Bereich von atomaren Monolagen auf den Wärmeübertrag zeigen.

Für die Präparation und Analytik der Probensysteme wurde der experimentelle Aufbau um eine Präparationskammer mit thermischem Verdampfer, ein Gaseinlass-System sowie ein Auger-Elektronen-Spektroskopie-System erweitert. Zusätzlich wurden die Sonden-Präparation erweitert, dies umfasst die Fertigung von Wolfram-STM-Sonden inklusive eines neu entwickelten Reinigungsverfahrens, ein Reinigungsverfahren für NSThM-Sonden sowie den Einsatz eines neuen Materials (Chrom) für die äußere Schicht der NSThM-Sonden, welches dem bisher verwendeten Gold überlegen ist.

Die Auswahl der Adsorbate beruhte sowohl auf deren theoretisch erwarteten Einfluss auf den Nahfeld-Wärmeübertrag als auch auf dem möglichen Auftreten als unerwünschtes Adsorbat im NSThM. Untersucht wurden Sub-Monolagen aus Eisen, Eisen(II)-Oxid, Wasser, Natriumchlorid und 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA), als Substrat dienten Goldoberflächen (Au(111)).

Bei Natriumchlorid war der Einfluss auf den Wärmeübertrag mit dem NSThM nachweisbar, bereits eine Monolage führte zu einer Verdopplung des Wärmestroms. Die Ergebnisse an Wasser und PTCDA erlauben die Interpretation früherer Ergebnisse in Bezug auf Artefakte aufgrund des auf dem Elektronen-Tunneleffekt basierenden Regelungsprinzips des NSThM.

Abstract

This thesis presents studies of the near-field heat transfer of adsorbate covered surfaces measured with the Nearfield Scanning Thermal Microscope (NSThM). The NSThM is a microscope, based on an ultra-high vacuum scanning tunneling microscope, with the capability to measure the heat transfer between a probe and a sample with nano-scale spatial resolution. During previous NSThM measurements spots with an inexplicable enhanced heat transfer were observed. Such experiments raised the question whether adsorbate covers, with a thickness in the range of atomic monolayers, influence the heat transfer.

To perform such experiments, the preparation and analysis capabilities of the NSThM setup were enhanced by a preparation chamber with a thermal evaporator, a gas inlet system and an Auger electron spectroscopy system. In addition, the probe preparation capabilities were improved by the preparation of tungsten STM probes, including a newly developed cleaning method, a cleaning method for NSThM probes and the use of a new material (chromium) for the outer layer of NSThM probes, which is superior to gold used so far.

The selection of the adsorbates is based both on the theoretically expected influence on the near-field heat transfer as well as the possible occurrence as an undesirable adsorbate in the NSThM setup. The experiments cover sub-monolayers of iron, iron(II)-oxide, water, sodium chloride and perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) deposited on top of a gold surface (Au(111)).

NSThM measurements above sodium chloride islands exhibited a distinct enhancement in heat transfer, the heat transfer above a monolayer of sodium chloride was doubled compared to the bare gold surface. The results of water and PTCDA allow the interpretation of previous results in terms of artifacts due to the tunneling current-based control principle of the NSThM.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	NSThM: Mikroskop und Theorie	5
2.1	Rastersondenmikroskopie	6
2.1.1	NSThM	7
	NSThM-Sonde	8
2.2	Theorie	11
2.2.1	STM-Theorie	11
	2.2.1.1 STM an Adatomen	14
	Adatome und Zustandsdichte	14
	Adatome und Austrittsarbeit	16
2.2.2	Nahfeldwärmeübertrag	17
	Wärmeübertrags-Mechanismen	17
	2.2.2.1 Evaneszente Wärmestrahlung	18
	Felder	19
	Ströme	19
	Energiedichte	20
	Sensormodell	21
	2.2.2.2 Materialspezifische Eigenschaften der evanes-	
	zenten Wärmestrahlung	22
	Einfluss des elektrischen Widerstandes	22
	Oberflächen-Polaritonen	22
	Adsorbat-Schwingungszustände	24
	2.2.2.3 Weitere Wärmeübertrags-Mechanismen auf Na-	
	noskalen	27
	Wärmeübertrag durch Spiegel-Ladung	27
	Wärmeübertrag durch piezoelektrische Materialien	28
	Wärmeübertrag durch interatomare Kräfte	28
3	UHV-Infrastruktur: Probenpräparation und Analytik	31
3.1	Erweiterte Präparation / Analytik	32
3.1.1	Präparationsmöglichkeiten	32
	3.1.1.1 Präparationskammer	34
	3.1.1.2 Gaseinlass-System	37
3.1.2	Auger-Elektronen-Spektroskopie	39

3.2	Einkristall-Proben	41
4	Experiment: Grundlagen und Definitionen	45
4.1	Technische Details und Definitionen	46
	Verwendete Messmodi	46
	Abbildungen: Interpretation der Thermobilder	47
	Abbildungen: Interpretation der z-Spektroskopien	48
	Abbildungen: Technische Details	48
	Verwendete Messgeräte	50
	Verwendete Proben und Sonden	50
4.2	Vorstellung Substrat	52
	Au(111)	52
5	Experiment: NSThM an Adsorbaten	57
5.1	Einleitung: Bekannte Phänomene	58
5.2	Fe	64
	Einleitung	64
	Probensystem	64
	Präparation von Fe-Inseln	66
	Präparation von FeO-Inseln	66
	NSThM an Fe-Inseln	68
	NSThM an FeO-Inseln	70
	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	71
	Datenbasis	71
	Technische Bewertung	71
5.3	H ₂ O	74
	Einleitung	74
	Probensystem	74
	Präparation	76
	STM an H ₂ O	77
	NSThM an H ₂ O	82
	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	85
	Datenbasis	85
	Technische Bewertung	85
5.4	NaCl	88
	Einleitung	88
	Probensystem	88
	Präparation	90
	STM an NaCl	92
	NSThM an NaCl	96
	Relevanz	98
	Relative Änderung des Wärmeübertrags	103
	Ortsauflösung des Wärmeübertrags	104

	Änderungen an Sonde / Probensystem	106
	Datenbasis	108
	Weitere Phänomene	109
	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	111
5.5	PTCDA	114
	Einleitung	114
	Probensystem	114
	Präparation	115
	STM an PTCDA	116
	NSThM an PTCDA	120
	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	128
	Datenbasis	128
6	Zusammenfassung	129
6.1	Fazit: Aufbau	130
6.2	Fazit: Experimente	135
6.3	Perspektive	139
A	Sondenentwicklung	143
A.1	Wolfram-Sonden	144
	Motivation	144
	Präparation	144
	Fein-Präparation	146
	In-vacuo-Präparation	150
	Technische Bewertung	150
A.2	Nasschemische Reinigung der NSThM-Sonden	152
	Motivation	152
	SC-1 Reinigung	153
	Technische Bewertung	155
A.3	Chrom-NSThM-Sonden	158
	Motivation	158
	Vorversuche mit neuen Materialien	163
	Materialwahl Chrom	165
	Reinigung	165
	Struktur	165
	Seebeckkoeffizient	168
	Technische Bewertung	168
	In-vacuo-Fertigung	169
A.4	Zusammenfassung Sondenentwicklung	170
B	Technische Besonderheiten des NSThM	171
B.1	Verschaltung des NSThM und resultierende Anforderungen an die Probenkonstruktion	172

Inhaltsverzeichnis

B.2 Konstruktion der Probenkühlung	175
C Daten	177
C.1 Daten NaCl	178
Literaturverzeichnis	183

Publikationsliste

- **Enhanced Near-Field Heat Flow of a Monolayer Dielectric Island**
L. Worbes, D. Hellmann und A. Kittel
Phys. Rev. Lett. 110, 134302 (2013)
- **Investigation of the time evolution of STM-tip temperature during electron bombardment**
D. Hellmann, L. Worbes, K. Kloppstech, N. Köhne und A. Kittel
J. Vac. Sci. Technol. A 31, 031602 (2013)
- **Compact device for cleaning scanner-mounted scanning tunneling microscope tips using electron bombardment**
D. Hellmann, L. Worbes und A. Kittel
Rev. Sci. Instrum. 82, 083701 (2011)
- **Das Nahfeld-Rasterwärmemikroskop**
A. Kittel, D. Hellmann, L. Worbes und M. Holthaus
Physik in unserer Zeit 42, 10 (2011)

1 Einleitung

Einleitung

Der strahlende Wärmeübertrag ist ein seit Jahrhunderten immer wieder aktuelles Forschungsgebiet der Physik. Erste Untersuchungen stammen aus dem 18. Jahrhundert, einer Zeit, in der beachtete Physiker dieses Forschungsgebietes wissenschaftliche Veröffentlichungen über den Kaminbau schrieben¹. Ein Jahrhundert später begann mit dem Planck'schen Strahlungsgesetz die Entwicklung der modernen Physik.

Verglichen mit dieser Vorgeschichte ist der Nahfeld-Wärmeübertrag ein zwar kleines, aber aktuell wachsendes Forschungsgebiet. Betrachtet wird der Wärmeübertrag auf Längenskalen, die klein im Vergleich zur thermischen Wellenlänge sind. In diesem Bereich dominieren Nahfeld-Effekte, wie evaneszente Wellen, den Wärmeübertrag, welcher die Schwarzkörperstrahlung übersteigt. Dabei liegt die Priorität immer noch auf theoretischen Arbeiten, während im experimentellen Bereich relativ wenige Gruppen mit unterschiedlichsten Ansätzen arbeiten. Unter den aktuellen Experimenten besitzt das in Oldenburg entwickelte *Near-Field-Scanning-Thermal-Microscope* (NSThM) als einziges Instrument die Fähigkeit, den Wärmeübertrag auf Nanoskalen mit der Ortsauflösung, den Präparationsmöglichkeiten und den Reinheitsmaßstäben moderner Mikroskopieverfahren der Oberflächenphysik zu untersuchen.

Die Oberflächenphysik hat sich in den vergangenen Jahrzehnten von der „Physik der Dreckeffekte“ zu einer beachteten Sparte der Festkörperphysik entwickelt, wobei die Grenzen zu Oberflächenchemie, Materialwissenschaften und Optik unter dem Oberbegriff Nanoscience immer stärker verwischen. Neben wichtigen technischen Fortschritten in der Vakuumtechnik – welche es erlaubten, Oberflächen ohne die in der freien Natur allgegenwärtige Adsorbatschicht zu präparieren und experimentell zu untersuchen – ist die Erfindung des Raster-Tunnel-Mikroskops (STM)² ein Meilenstein der Oberflächenphysik. Ein Teil dieses Erfolges ist sicherlich darin begründet, dass eine Abbildung im Realraum – zum Beispiel die einzelnen Atome einer rekonstruierten Goldoberfläche mit einigen atomaren Stufen und vielleicht einigen adsorbierten Molekülen – für die meisten Betrachter ungleich attraktiver und verständlicher ist als das entsprechende Beugungsbild im *Low-Energy-Electron-Diffraction*-Experiment (LEED). Daneben ist der streng wissenschaftliche Beitrag der Rastersondenmikroskopie unbestritten und zeigt sich in der Anwendung des grundlegenden Messprinzips auf immer neue Bereiche. Nach dem STM erweiterte das Raster-Kraft-Mikroskop (AFM)³ den zu untersuchenden Materialbereich, darauf aufbauende Mikroskope erfassten zusätzliche physikalische Größen⁴ oder

¹Sir Benjamin Thompson, Graf Rumford, *On Chimney Fireplaces*, 1796.

²*Scanning-Tunnelling-Microscope*

³*Atomic-Force-Microscope*

⁴*Kelvin-Probe-Force-Microscope, Magnetic-Force-Microscope,..*

nutzten die Möglichkeit eine Sonde für eine weitere Messgröße mit einer großen räumlichen Präzision zu positionieren⁵.

Dieses Prinzip nutzt auch das NSThM, welches basierend auf einem Ultrahochvakuum-Raster-Tunnel-Mikroskop (UHV-STM) mit einem in die Tunnelsonde integrierten Thermoelement in der Lage ist, den Wärmeübertrag zwischen der Sonde und einer Probe zu messen. Dabei bleibt die Fähigkeit eines STM erhalten, eine Oberfläche mit atomarer Auflösung abzutasten, und ermöglicht somit eine räumliche Messung des Wärmeübertrags mit entsprechender Auflösung. Dies setzt voraus, Proben und Sonden nach den in der Oberflächenphysik unter Ultrahochvakuum üblichen Maßstäben zu reinigen. In früheren NSThM-Experimenten traten trotzdem immer wieder Zweifel an Messergebnissen auf: In der orts aufgelösten Messung des Wärmeübertrags zeigten sich unerklärliche Phänomene, wie lokal massiv erhöhte Wärmeströme oder es wurden an verschiedenen Tagen unterschiedliche, aber über Stunden reproduzierbare Abklinglängen des Wärmeübertrags gemessen.

Dies führte zu der in dieser Arbeit untersuchten Fragestellung, ob noch minimale Mengen an Adsorbaten einen signifikanten Einfluss auf den Wärmeübertrag auf Nanoskalen haben.

Aufbauend auf einer sauberen Oberfläche ist es mit dem Aufdampfen von Adsorbaten im Vakuum möglich Modellsysteme für katalytische Reaktionen, dimensionsreduzierte Systeme, Nanostrukturen und Wachstumsprozesse zu untersuchen. Die Untersuchung von Adsorbaten ist allgemein ein aktuelles Thema in der Oberflächenphysik. Unter den Experimenten zum Nahfeld-Wärmeübertrag ist dieses Untersuchungsgebiet ausschließlich dem NSThM zugänglich. So ist es nur mit dem NSThM möglich, adsorbatbelegte Oberflächen mit der Auflösung eines STM abzutasten und den Wärmeübertrag direkt der Topographie zuzuordnen. Auch ist im Vergleich zu anderen Experimenten nur das NSThM in eine UHV-Anlage mit den üblichen Präparationsmöglichkeiten integriert, womit sich überhaupt erst die Möglichkeit bietet, Adsorbatschichten mit Flächenbelegungen von einem Bruchteil einer Monolage⁶ definiert zu erzeugen. Diese Sonderstellung, im Vergleich zu anderen Experimenten am Nahfeld-Wärmeübertrag, verhindert allerdings auch einen direkten Vergleich mit bekannten Experimenten und Messergebnissen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Auswahl an verschiedenen Adsorbaten auf Au(111)-Oberflächen untersucht. Auf technischer Seite wurde die Möglichkeit geschaffen, Proben durch ein Gaseinlass-System sowie thermisches Bedampfen *in-vacuo* zu präparieren, zusätzlich wurde Oberflächenanalytik in Form von Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) in die Anlage integriert. Dane-

⁵*Scanning-Hall-Microscope, Scanning-Near-Field-Optical-Microscope, Scanning-Thermal-Microscope,..*

⁶Im Folgenden werde nicht-geschlossene Schichten aus einer Atomlage, wie allgemein in der Oberflächenphysik üblich, als Sub-Monolagen bezeichnet.

1 Einleitung

ben wurden neue Methoden zur Präparation von NSThM-Sonden entwickelt. Die gewählten Adsorbate wurden nach verschiedenen Kriterien ausgewählt, zum einen wurden gezielt Adsorbate untersucht, die bei einer unbeabsichtigten Verschmutzung der Probe vorliegen würden. Aus diesem Grund wurden beispielsweise Wasser und 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) ausgewählt. Wasser liegt auch im UHV noch im geringen Maßstab vor und kann bei den im Experiment vorliegenden Temperaturen an Oberflächen kondensieren. PTCDA kann als aromatische Kohlenwasserstoffverbindung als Modellsystem für eine typische Verunreinigung im Laborbetrieb dienen. Zum anderen ist für diese beiden Probensysteme theoretisch ein erhöhter Wärmeübertrag zu erwarten, was das zweite Kriterium für die Auswahl der Adsorbate darstellte. Diese beiden Adsorbate, sowie auch Natriumchlorid und Eisen, verfügen über größere spezifische elektrische Widerstände als das Substrat, was zu einem erhöhten Nahfeld-Wärmeübertrag führen sollte. Natriumchlorid wiederum verfügt als Ionenkristall im Vergleich zu den anderen Adsorbaten über eine völlig andere Ladungsverteilung, was sich ebenfalls auf den Wärmeübertrag auswirken sollte. Eisen bietet, durch sein spezielles Wachstum auf dem verwendeten Au(111)-Substrat, die Möglichkeit, eine geordnete Struktur aus Adsorbat-Inseln zu schaffen. Auch zeigt das Oberflächen-Phononen-Polaritonen-Spektrum einiger der genannten Adsorbate Anregungen im zugänglichen Temperaturbereich, welche zum Wärmeübertrag beitragen sollten. Bei einem der Probensysteme konnte erstmals der Einfluss einer atomaren Monolage auf den Wärmeübertrag auf Nanoskalen nachgewiesen werden: Über einer Monolage Natriumchlorid war eine Verdopplung des Wärmeübertrags zu beobachten. Diese Ergebnisse wurden in [1] veröffentlicht.

Im folgenden Kapitel 2 wird zuerst das NSThM mit einer kurzen Zusammenfassung der theoretischen Beschreibung der STM-Abbildung sowie des Nahfeld-Wärmeübertrags vorgestellt. Im nächsten Kapitel 3 werden die Erweiterungen der UHV-Anlage, welche für die Präparation und Analytik dünnster Schichten notwendig waren, vorgestellt. Den Übergang zur Beschreibung der Experimente bildet Kapitel 4, in dem neben einer Vorstellung des verwendeten Substrates diverse technische Informationen zu den durchgeführten Experimenten zusammengefasst sind. Kapitel 5 enthält schließlich die Beschreibung der durchgeführten Experimente. Kapitel 6 fasst die Ergebnisse zusammen und versucht eine Perspektive für weitere Experimente vorzustellen. Der Anhang A beschreibt umfangreiche Entwicklungen in der Fertigung von STM- und NSThM-Sonden. Außerdem sind im Anhang in Kapitel B weitere technische Details zum NSThM sowie in Kapitel C weitere Daten zu den durchgeführten Experimenten zu finden.

2 NSThM: Mikroskop und Theorie

In diesem Kapitel wird das NSThM vorgestellt. Neben dem Aufbau und Funktionsprinzip wird dazu ein Überblick über die zugrundeliegende Theorie des quantenmechanischen Tunnelprozesses sowie des Wärmeübertrags auf Nanoskalen dargestellt. Der besondere Schwerpunkt liegt dabei auf adsorbatbelegten Oberflächen.

2.1 Rastersondenmikroskopie

Das NSThM ist ein Rastersondenmikroskop mit der Fähigkeit simultan zu der Topographiemessung auch den Wärmeübertrag zwischen Sonde und Probe im Ultrahochvakuum orts aufgelöst zu messen. Das Grundprinzip aller Rastersondenmikroskope besteht darin, eine Oberfläche abzutasten, indem eine beliebige abstandsabhängige Wechselwirkung, und damit der Abstand zwischen Sonde und Probe, durch Nachführen der Sonde in einer Raumrichtung konstant gehalten wird. Wird die Sonde dabei entlang einer Ebene senkrecht zur geregelten Raumrichtung verfahren, so ergibt dies die Topographie, also die Oberfläche parametrisiert durch Punkt-Koordinaten in allen drei Raumrichtungen⁷. Dieses einfache Messverfahren wurde bereits lange vor der Erfindung der hier beschriebenen Rastersondenmikroskope zum Beispiel in Form von taktilen Profilometern genutzt⁸, welche eine Nadel mit konstanter Kraft auf die zu untersuchende Oberfläche drücken und eine Auflösung von einigen 100 nm horizontal beziehungsweise einigen nm vertikal erreichen [2, 3].

Technisch grundlegend für die Implementierung dieses Prinzips in ein räumlich höher auflösendes Mikroskop ist die Fähigkeit, die Sonde mit hoher räumlicher Genauigkeit zu bewegen. Dies wurde prinzipiell mit der technischen Nutzung des seit 1881 durch Lippmann bekannten inversen Piezoelektrischen Effektes in Form von Piezoaktoren möglich, welche Bewegungen im Sub-nm-Bereich technisch relativ einfach ermöglichen⁹. Bei Rastersondenmikroskopen kombiniert man piezogetriebene Motoren für die makroskopische Positionierung von Sonde und Probe mit reinen Piezoelementen, typischerweise Piezoröhrchen, welche die Rasterbewegung der Sonde über einige μm mit einer Schrittweite im pm-Bereich erlauben.

Für die Abstandsregelung zwischen Sonde und Probe wird eine Wechselwirkung benötigt, deren Änderung auf der Längenskala der zu erzielenden Auflösung messtechnisch zugänglich ist. Diese Bedingung erfüllt der quantenmechanische Tunneleffekt für leitfähige Proben und Sonden ideal. Teilchen werden in der Quantenmechanik in klassisch verbotenen Bereichen durch eine exponentiell abklingende Aufenthaltswahrscheinlichkeit beschrieben, somit haben sie eine endliche, abstandsabhängige Wahrscheinlichkeit diese Bereiche zu durchdringen, was als Tunneln bezeichnet wird. Beim Tunneln von Elektronen zwischen zwei voneinander getrennten Leitern mit typischen Tunnelspannungen um ~ 1 V variiert der Tunnelstrom auf einer Abklinglänge von ~ 500 pm um einige nA. Stromänderungen im Bereich 0,5–50 pA sind mit einfach aufzubau-

⁷Im Gegensatz dazu liefern alle abbildenden Mikroskopieverfahren wie Lichtmikroskopie, REM, TEM die Projektion auf eine Ebene, die dritte Raumrichtung ist letztlich nicht quantitativ messbar.

⁸z.B. 1968 DEKTAK (Sloan Technology Corporation)

⁹Der erste Piezoaktor wurde 1889 von J. Curie zur Beobachtung des inversen Piezoelektrischen Effektes gebaut, siehe [2].

enden Transimpedanzverstärkern und kommerziellen Analog-Digital-Wandlern auflösbar. Daraus folgt eine Auflösung des Abstandes von wenigen pm. Das kurzreichweitige räumliche Abklingen der Wechselwirkung ist auch für die laterale Auflösung entscheidend. Betrachtet man die Sonde idealisiert als pyramidenförmige, durch ein vorderstes Atom abgeschlossene, kristalline Struktur mit einem Abstand zwischen dem vordersten Atom und der folgenden Lage von 0,3 nm, so fließen 99,9 % des Tunnelstroms durch das erste Atom [4]. Somit ist der Wechselwirkungsbereich auch lateral extrem klein. Sonden mit einer entsprechenden Geometrie sind durch Ätzen technisch einfach zu fertigen.

Binning und Rohrer kombinierten die geschilderten Techniken 1982 im Raster-Tunnel-Mikroskop [5] zur ersten mikroskopischen Methode, welche die Abbildung von Oberflächen mit atomarer Auflösung ermöglichte, 1985 folgten Binning und Gerber mit dem Raster-Kraft-Mikroskop [3].

Neben der Oberflächen-Abbildung ist es möglich, die Sonde mit einer der Auflösung entsprechenden Positioniergenauigkeit oberhalb der Probe im Raum zu bewegen und damit Messgrößen in drei Dimensionen mit hoher Genauigkeit relativ zur Oberfläche aufzunehmen. Dies können im STM oder AFM – ohne die Erfassung weiterer Messgrößen – Strom-Abstands- oder Kraft-Abstands-Kurven sein. Eine Erweiterung der Rastersondenmikroskope stellt die Integration von Sensoren in die Sonde dar, um die AFM/STM Funktionalität zu deren Positionierung zu nutzen. Als Beispiele seien das *Scanning-Hall-Microscope* oder das *Scanning-Near-Field-Optical-Microscope* genannt. Auch das NSThM beruht auf diesem Prinzip.

2.1.1 NSThM

Das in dieser Forschungsgruppe entwickelte NSThM beruht auf einem kommerziellen *Variable-Temperature-STM* (VT-STM), Typ *Omicron VT-STM*¹⁰ mit einer *Specs/Nanonis*¹¹ Steuerung. Die Probe kann mit einem Durchflusskryostaten gekühlt werden, während die Sonde auf Raumtemperatur bleibt¹². Somit ist die notwendige Temperaturdifferenz für einen Wärmefluss zwischen Probe und Sonde bereits gegeben. Der entscheidende Unterschied zwischen dem STM und dem NSThM besteht in der Fähigkeit, diesen Wärmefluss zu messen. Dazu wurde ein spezieller Sondentyp entwickelt [7], bei welchem ein miniaturisiertes Thermoelement in eine STM-Sonde integriert ist, mit dem der

¹⁰Omicron NanoTechnology GmbH, 65232 Taunusstein, Deutschland.

¹¹SPECS Surface Nano Analysis GmbH, 13355 Berlin, Deutschland. SPECS Zurich GmbH (Nanonis), 8005 Zürich, Schweiz.

¹²Mit den bereits in [6] entwickelten beheizbaren Probenhaltern ist es ebenfalls möglich, die Probe gegenüber der Sonde auf höhere Temperaturen zu erwärmen. Dies wurde im Rahmen der hier beschriebenen Experimente nicht genutzt, da es kontraproduktiv für die Abbildung von Adsorbaten ist.

Temperaturabfall über der Sonde messbar ist. Das NSThM-Experiment ist an kurzreichweitigen Anteilen des Wärmeübertrags interessiert, somit stellt das vordere Ende der Sonde den Emitter beziehungsweise Absorber für den betrachteten Wärmefluss dar. Der langreichweitige Anteil des Wärmeübertrags koppelt großflächig an die Sonde, kann aber auf den betrachteten Längenskalen als konstant angesehen werden.

Technisch handelt es sich somit bei der NSThM-Sonde um ein miniaturisiertes Bolometer, wie schematisch in Abb. 2.1 dargestellt. Das vordere Ende der Sonde stellt den Emitter (bei gekühlter Probe) dar. Der Wärmestrom vom thermischen Reservoir, hier dem Sondenhalter im Mikroskop, entspricht einem Temperaturabfall über dem thermischen Widerstand der Sonde. Idealisiert entspricht die gemessene Thermospannung $V_{Th, Id}$ dieser Temperaturdifferenz ΔT_{Id} und ist damit über

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T_{Id}}{R_{Th}} = \frac{V_{Th, Id}}{SR_{Th}} \quad (2.1)$$

mittels des Seebeckkoeffizienten S des Thermoelements und dem Wärmewiderstand R_{Th} der Sonde proportional zu dem eingekoppelten Wärmefluss \dot{Q} .

Zusammengefasst benutzt das NSThM die Fähigkeiten des STM, um mit einem miniaturisierten Bolometer den Wärmestrom mit einer Positioniergenauigkeit im Sub-Nanometer-Bereich – relativ zu einer mit der gleichen Auflösung abgebildeten Oberfläche – zu messen.

NSThM-Sonde An dieser Stelle wird in Kürze der Aufbau einer NSThM-Sonde geschildert, umfangreichere Beschreibungen sind [6–8] zu entnehmen. Abbildung 2.2 zeigt eine Photographie einer NSThM-Sonde in einem Omicron-kompatiblen Sondenhalter, das vordere Ende ist schematisch als Schnitt dargestellt. Der Korpus der Sonde aus Borosilikatglas umschließt einen Draht aus Pt, welcher an der Spitze einige 100 nm aus dem Glaskörper hervorragt und einen Spitzenradius von einigen 10 nm aufweist, wie in der REM-Aufnahme in Abb. 2.3 zu erkennen ist. Die Glas-Rohlinge werden mit einem Mikropipettenzieher¹³ aus einem Borosilikatglasröhrchen¹⁴ mit 1,25 mm Außen- und 0,3 mm Innendurchmesser und einem darin enthaltenen 25 μm dicken Pt-Draht¹⁵ gezogen. Dieser Rohling wird mit Epoxidharz¹⁶ im Sondenhalter eingeklebt. Der

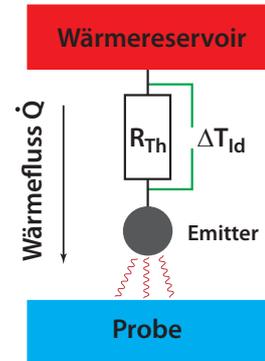


Abbildung 2.1:
Schema der NSThM-Sonde als Bolometer.

¹³Typ P2000, Sutter Instrument Company, Novato, USA.

¹⁴Hilgenberg GmbH, 34323 Malsfeld, Deutschland.

¹⁵Goodfellow GmbH, 61213 Bad Nauheim, Deutschland.

¹⁶Stycast 2850 FT/ Katalyst 9, Emerson and Cuming / Henkel AG & Co. KGaA, 40191 Düsseldorf, Deutschland

Innenleiter wird auf der Rückseite durch Einpressen eines hervorstehenden 250 μm dicken Pt-Drahtes mit einer mechanisch belastbaren Kontaktfläche versehen¹⁷.

Als äußere Schicht werden 20-200 nm Au aufgedampft¹⁸. Dabei stellte es sich als notwendig heraus, die Sonde während der Beschichtung zu rotieren. Versuche, ohne Rotation zu bedampfen, führten nicht zu elektrisch durchgängigen Sonden¹⁹. Daher wurden alle verwendeten NSThM-Sonden in einer Bedampfungsanlage Typ *PLS 500* von *Pfeiffer*²⁰ beschichtet, die Oberfläche war somit zwangsläufig der Atmosphäre ausgesetzt. Es wurde Au (Reinheit 99,99 %) beziehungsweise Cr (Reinheit 99,6 %) von *Umicore*²¹ verwendet.

Der Übergang Au/Pt am vorderen Ende der Sonde stellt den Messpunkt des Thermoelements dar, der Referenzpunkt wird durch die Kontaktierung des Drahtes beziehungsweise der Au-Schicht mit dem Sondenhalter im Raster-Piezorohr gebildet.

Nach Gl. (2.1) werden für die Umrechnung der gemessenen Thermospannung in einen Wärmefluss der Seebeckkoeffizient sowie der Wärmewiderstand der Son-

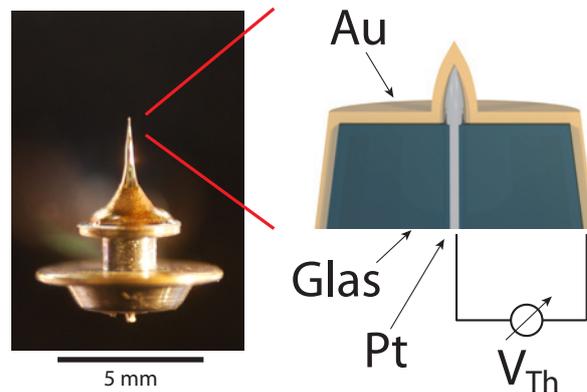


Abbildung 2.2: Photographie einer NSThM-Sonde sowie schematischer Schnitt durch das vordere Ende. Der Sondenkörper besteht aus Borosilikatglas, darin befindet sich ein am vorderen Ende zu einer Spitze ausgezogener Pt-Draht. Durch Bedampfen mit Au bildet sich am Verbindungspunkt der Metalle ein Kontaktpunkt eines Thermoelements.

¹⁷Im Gegensatz zur früheren Vorgehensweise in [6] wurde dieser Schritt vor das Bedampfen gelegt, da zu diesem Zeitpunkt die ESD-Sensitivität der Sonden geringer sein sollte. Trotzdem ist das Einpressen des Rückkontaktes unzuverlässig und führt zu Verlusten bei der Sondenfertigung. Langfristig sollte über eine andere Kontaktierung nachgedacht werden.

¹⁸Später Cr, siehe Kapitel A.3

¹⁹Dies wurde beim Versuch beobachtet, Sonden in der Präparationskammer zu beschichten, in der aus technischen Gründen keine Rotation möglich ist.

²⁰Pfeiffer Vacuum GmbH, 35614 Asslar, Deutschland.

²¹Umicore AG & Co. KG, Hanau-Wolfgang, Deutschland.

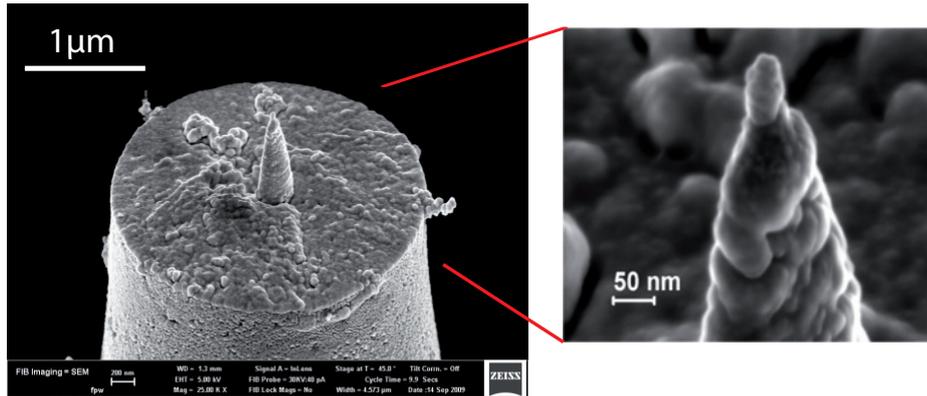


Abbildung 2.3: REM-Aufnahme des vorderen Endes einer NSThM-Sonde. Bilder wurden bei *Carl Zeiss* (Oberkochen) aufgenommen. Veröffentlicht in [1].

den benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Seebeckkoeffizient für die Materialkombination Au/Pt ein Wert von $10 \mu\text{V}/\text{K}$ angenommen, basierend auf den in [6] zusammengefassten Untersuchungen. Der Wärmewiderstand der Sonden wurde mit verschiedenen Methoden, welche ebenfalls in [6] zusammengefasst sind, auf den Bereich von $1 - 20 \cdot 10^6 \text{ K}/\text{W}$ eingegrenzt. Da in den hier geschilderten Experimenten primär die relativen Änderungen des Wärmeflusses durch Adsorbate untersucht werden, ist für die entscheidenden Ergebnisse eine Umrechnung der Thermospannung in einen Wärmestrom nicht erforderlich. Zur Konsistenz mit früheren Arbeiten werden die gemessenen Thermospannungen in Temperaturdifferenzen umgerechnet. Zurzeit werden Messungen durchgeführt [9], welche eine direkte Zuordnung der Thermospannung zum Wärmestrom unter den im Experiment herrschenden Bedingungen erlauben, was eine erhebliche Verbesserung im Vergleich zu den bisher genutzten Umrechnungswerten darstellt.

Ein grundlegendes Problem im vorliegenden Aufbau ist die Nutzung eines Zweigs des Thermoelements als Ableitung für den Tunnelstrom, siehe dazu das Schaltbild in Abb. B.2. Die aufgrund des Tunnelstroms I_T über dem Zweig mit dem Widerstand R abfallende Spannung wird als Artefakt in der gemessenen Thermospannung V_{Th} zusätzlich zu der aufgrund der Temperaturdifferenz vorliegenden Thermospannung $V_{\text{Th, Id}}$ detektiert:

$$V_{\text{Th}} = V_{\text{Th, Id}} + RI_T \quad . \quad (2.2)$$

Der Einfluss des Tunnelstrom-Artefakts hängt von der Widerstandsverteilung in der jeweiligen Sonde sowie den Fluktuationen im Tunnelstrom ab. Insbesondere an Stufen und an Adsorbaten treten durch Regelungsfehler stärkere Fluktuationen im – eigentlich konstanten – Tunnelstrom und damit ein verstärktes Übersprechen auf die Thermospannung auf.

2.2 Theorie

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die für die NSThM-Abbildung notwendigen theoretischen Grundlagen dargestellt. Dies ist zum einen die Theorie des Tunneleffektes und der STM-Abbildung, basierend auf [2] und [4], auf welcher die Topographie-Abbildung des NSThM beruht. Zum anderen wird ein Überblick über den Wärmeübertrag auf Nanoskalen, das eigentliche Ziel der NSThM-Experimente, dargestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den theoretisch zu erwartenden Effekten durch Adsorbate.

2.2.1 STM-Theorie

Der Ansatz zur Beschreibung des Tunneleffektes nach Bardeen – in einer Dimension z – startet mit zwei unabhängigen, durch eine Vakuumbarriere getrennten Körpern A und B, in denen ein Elektron durch die folgenden Wellenfunktionen beschrieben wird:

$$\mathbf{A:} \quad \Psi_\mu = \psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} \quad \mathbf{B:} \quad X_\nu = \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} \quad . \quad (2.3)$$

Dabei erfüllen die räumlichen Wellenfunktionen ψ_μ bzw. χ_μ und die Energieeigenwerte E_μ bzw. E_ν die jeweilige stationäre Schrödingergleichung der einzelnen Körper. Für beide Körper zusammen gilt die folgende Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_A + U_B \right] \Psi \quad , \quad (2.4)$$

wobei U_A und U_B das Potential in Körper A und B sind. Es existiere nun eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit von A nach B für das Elektron. Ein Elektron in A im Anfangszustand ψ_μ kann dann durch folgende Wellenfunktion beschrieben werden, welche eine Überlagerung aus dem Anfangszustand und den Zuständen in B ist:

$$\Psi = \psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} + \sum_{\nu=1}^{\infty} c_\nu(t) \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} \quad \text{mit} \quad c_\nu(0) = 0 \quad . \quad (2.5)$$

Das Interesse richtet sich auf die Wahrscheinlichkeit, in einen Zustand χ_ν zu tunneln, also auf den zeitlichen Verlauf der Aufenthaltamplituden $c_\nu(t)$. Unter der Bedingung, dass die ungestörten Wellenfunktionen normiert und orthogonal sind, führt Einsetzen von Gl. (2.5) in Gl. (2.4) und Multiplikation mit χ_ν^* zu:

$$i\hbar \frac{dc_\nu(t)}{dt} = \underbrace{\int_{z>z_0} \psi_\mu U_B \chi_\nu^* d^3\mathbf{r}}_{M_{\mu\nu}} e^{-i(E_\mu - E_\nu)t/\hbar} \quad . \quad (2.6)$$

2 NSThM: Mikroskop und Theorie

Dabei wird $M_{\mu\nu}$ als Tunnelmatrixelement bezeichnet. Die Integration konnte unter der Annahme vereinfacht werden, dass $U_B = 0$ im Bereich $z < z_0$ gilt, wobei z_0 innerhalb der Tunnelbarriere liegt. Durch zeitliche Integration folgt:

$$c_\nu(t) = M_{\mu\nu} \frac{e^{-i(E_\mu - E_\nu)t/\hbar} - 1}{E_\mu - E_\nu} . \quad (2.7)$$

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ergibt dies:

$$p_{\mu\nu} := |c_\nu(t)|^2 = |M_{\mu\nu}(t)|^2 \frac{4 \sin^2[(E_\mu - E_\nu)t/2\hbar]}{(E_\mu - E_\nu)^2} . \quad (2.8)$$

Wechselt man von diskreten Zuständen zu einer kontinuierlichen elektronischen Zustandsdichte $\rho_B(E)$, so wird aus Gl. (2.8) nach Integration über die Energie:

$$p_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}(t)|^2 \rho_B(E_\mu) t . \quad (2.9)$$

Diese Gleichung beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron in der Zeit t aus dem Zustand μ in den Körper B getunnelt ist. Im Weiteren wird auch A durch eine kontinuierliche elektronische Zustandsdichte ρ_A beschrieben.

Um einen Stromfluss über den Tunnelkontakt – im STM – zu erzeugen, werden durch Anlegen einer infinitesimalen Tunnelspannung V die Fermi-Niveaus E_F der beiden Materialien um eV gegeneinander verschoben. Innerhalb dieses Energieintervalls eV stehen besetzte Zustände in A unbesetzte Zustände in B gegenüber, damit können Elektronen von A nach B tunneln. Dies ist schematisch im Banddiagramm in Abb. 2.4 dargestellt. Für den elektrischen Strom I gilt:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \rho_B(E_F) \rho_A(E_F) eV . \quad (2.10)$$

Für größere Tunnelspannungen wird Gl. (2.10) über die beteiligten Zustände integriert, wobei $T = 0$ angenommen wird. Damit gilt:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_A(E_F - eV + \epsilon) \rho_B(E_F + \epsilon) |M(\epsilon)|^2 d\epsilon . \quad (2.11)$$

Der Tunnelstrom entspricht somit der Faltung der elektronischen Zustandsdichten, moduliert mit dem Betragsquadrat des Tunnelmatrixelements. Es ist

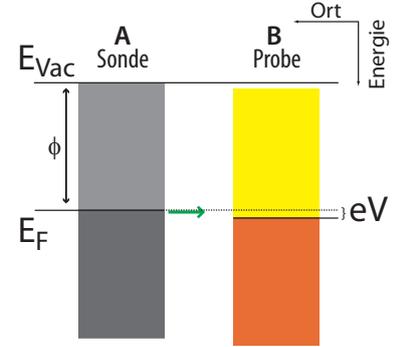


Abbildung 2.4: Schematische Bandstruktur beim Tunneln.

somit notwendig, das Tunnelmatrixelement der gegebenen Situation zu analysieren. Dazu wird das Tunnelmatrixelement umgeformt in:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{z=z_0} \left[\psi_\mu \frac{\partial \chi_\nu^*}{\partial z} - \chi_\nu^* \frac{\partial \psi_\mu}{\partial z} \right] dx dy \quad . \quad (2.12)$$

Damit kann das Tunnelmatrixelement durch Integration der beiden Wellenfunktionen über eine Fläche zwischen den beiden Körpern bestimmt werden. Setzt man voraus, dass die Wellenfunktionen im Vakuum exponentiell mit der Abklingkonstanten

$$\kappa_\nu = \kappa_\mu = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.13)$$

abnehmen, wobei E die Energie relativ zum Vakuumniveau ist, so folgt aus Gl. (2.12) direkt:

$$M_{\mu\nu} \propto e^{-\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} s} \quad . \quad (2.14)$$

Somit führt das Matrixelement zu einem exponentiell mit dem Abstand s der beiden Körper abklingenden Tunnelstrom. Das Matrixelement wird außerdem für die Zustände mit der kleinsten Energie E maximal. Dies sind Zustände direkt an der Fermikante. Somit tragen die von der Fermikante aus der negativen Elektrode tunnelnden Elektronen am meisten zum Tunnelstrom bei. Für Metalle gilt bei kleiner Tunnelspannung $E \approx \phi$, wobei ϕ die Austrittsarbeit ist. Das Matrixelement wird daher größer bei kleinerer Austrittsarbeit.

Der einfachste Ansatz, das Tunnelmatrixelement für den Tunnelkontakt im STM zwischen einer ebenen Probe und einer Sonde zu beschreiben, ist nach Tersoff und Hamann für die Sonde eine kugelsymmetrische Wellenfunktion zu wählen [2]:

$$\chi(r) = \frac{1}{r} e^{-\frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} r} \quad . \quad (2.15)$$

Mit einer Wellenfunktion ψ der Probe führt Gl. (2.12) damit auf

$$M \propto \psi(\mathbf{r}_0) \quad . \quad (2.16)$$

wobei \mathbf{r}_0 der Ort der Sonde ist. Damit folgt für den Tunnelstrom aus Gl. (2.11):

$$I \propto \int_0^{eV} |\psi(\mathbf{r}_0)|^2 \rho_P(E_F + \epsilon) d\epsilon := \int_0^{eV} \rho_P(E_F + \epsilon, \mathbf{r}_0) d\epsilon \quad . \quad (2.17)$$

Dabei ist $\rho_P(E, \mathbf{r}_0)$ die lokale elektronische Zustandsdichte der Probe bei der Energie E am Ort der Sonde. Somit ist der Tunnelstrom proportional zur elektronischen Zustandsdichte der Probe am Ort der Sonde, integriert über das Energieintervall eV .

Zusammenfassung Daraus folgt für das Verhalten des Tunnelstroms:

- Tunnelprozesse an der Fermikante dominieren den Tunnelstrom.
- Der Tunnelstrom steigt mit sinkender Austrittsarbeit.
- Der Tunnelstrom steigt mit der elektronischen Zustandsdichte von Sonde und Probe.
- Im Tersoff/Hamann Modell ist der Tunnelstrom bei kleiner Tunnelspannung proportional zur elektronischen Zustandsdichte der Probe am Ort der Sonde.

Die bisher beschriebene Theorie ist ausreichend um die Abbildung von Oberflächen, Oberflächenrekonstruktionen und Adsorbaten zu erklären: Im *constant-current*-Modus wird der Tunnelstrom als Regelgröße durch Änderung des Abstandes Sonde-Probe als Stellgröße konstant gehalten. Damit folgt die Sonde einer Fläche konstanter lokaler elektronischer Zustandsdichte der Probe. Bei Metallen entsprechen Flächen gleicher lokaler elektronischer Zustandsdichte weitgehend der Vorstellung von einer „Metalloberfläche“ mit homogener Elektronenverteilung (*jellium*-Modell). Eine Abbildung mit atomarer Auflösung der Oberfläche ist in diesem Modell nicht erklärbar, dazu sei auf [2] verwiesen.

2.2.1.1 STM an Adatomen

Die STM-Abbildung von Adatomen unterscheidet sich zum Teil signifikant von dem, was umgangssprachlich als Abbildung einer Oberfläche bezeichnet werden würde. Betrachtet man den Abstand zwischen dem ersten Atomkern der Sonde und dem der Oberfläche beziehungsweise des Adsorbats – der im Folgenden als Kern-Abstand von Sonde und Probe bezeichnet wird – so ist dieser im Gegensatz zu homogenen Oberflächen auf einer heterogenen Oberfläche bei einem konstanten Tunnelstrom nicht konstant. Dies beruht auf der Veränderung der lokalen elektronischen Zustandsdichte und der Austrittsarbeit durch die Adatome.

Adatome und Zustandsdichte In [10] wurde erstmals die theoretische Abbildung eines Adatoms auf einer Metalloberfläche diskutiert. Der Tunnelstrom in ein Adatom wird – für kleine Tunnelspannungen – durch die elektronische Zustandsdichte des Adatoms an der Fermikante des Substrates bestimmt. Adatome mit einer hohen elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante, wie Na und S, schematisch in Abb. 2.5 dargestellt, vergrößern den Tunnelstrom nach Gl. (2.17) und erscheinen im *constant-current*-Modus als Erhebung. Adatome mit verschwindender elektronischer Zustandsdichte sollten mit einer minimalen Höhe von 0 unsichtbar sein, da der Tunnelstrom in das Substrat unverändert bleibt.

Betrachtet man allerdings zusätzlich die Polarisation des Substrates durch das Adatom, so kann das Adatom die lokale elektronische Zustandsdichte der Kombination Adatom-Substrat unter den Wert für das unbedeckte Substrat senken. Dadurch werden geometrisch auf der Oberfläche liegende Adatome wie He [2], O und C [11] als Vertiefung in der Oberfläche dargestellt. Auch eine Erhöhung der lokalen elektronischen Zustandsdichte des Substrates durch Wechselwirkung mit dem Adatom ist möglich, so dass die Umgebung des Adatoms erhöht erscheint [12]. NaCl-Schichten auf Metallen können durch Tunneln in einen Grenzflächenzustand aus einem Oberflächenzustand des Metalls sowie einem Zustand des Cl^- -Ions abgebildet werden [13–15].

Bei größeren Tunnelspannungen ist auch Tunneln in energetisch höhere, unbesetzte Zustände des Adatoms möglich, wie in Abb. 2.6 schematisch dargestellt. Dies bedeutet, dass die Möglichkeit Adatome abzubilden, abhängig von der Tunnelspannung ist. Bei unpassenden Tunnelspannungen sind die Adatome unsichtbar, bei dickeren Schichten ist auch ein mechanischer Kontakt zwischen Adsorbat und Sonde möglich. Auch die scheinbare Höhe der Adatome in der Abbildung ist abhängig von der Tunnelspannung. Die Unterschiede zwischen der scheinbaren Höhe in der STM-Abbildung und der Höhe der Adsorbate – als Position der Atomkerne relativ zu denen des Substrates – entsprechen veränderten Kern-Abständen von Sonde und Probe über den Adsorbaten im Vergleich zum Substrat.

Zum Teil sind, abhängig von der Tunnelspannung, unterschiedliche Zustände zugänglich. Bei komplexeren Molekülen, wie zum Beispiel Pentacen, zeigt die Abbildung bei unterschiedlichen Spannungen die verschiedenen räumlichen Strukturen von HOMO und LUMO [16].

Neben der Existenz von elektronischen Zuständen des Adatoms ist auch deren räumliche Ausdehnung bei der Fermi-Energie entscheidend für die Abbildung. So beschreibt [17] die experimentelle Abbildung von Xe-Adatomen auf Ni(111). Die elektronische Zustandsdichte von Xe bei der Fermi-Energie ist gering, daher sollte Xe im STM nicht beobachtbar sein. Unter Berücksichtigung der Ausdehnung der im Xe-Atom beteiligten Orbitale ergibt sich eine erhöhte lokale elektronische

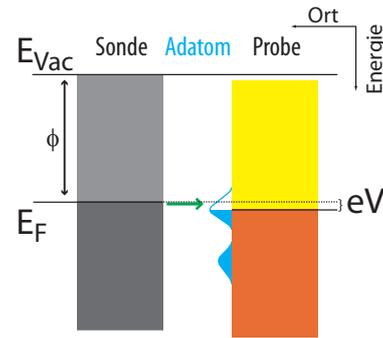


Abbildung 2.5: Schematische Bandstruktur beim Tunneln in Adatome.

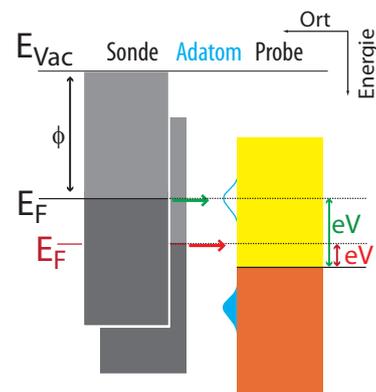


Abbildung 2.6: Schematische Bandstruktur beim Tunneln in Adatome, Spannungsabhängigkeit.

Zustandsdichte, welche die Beobachtung erklärt.

Adatome und Austrittsarbeit Adsorbate können die Austrittsarbeit des Substrates ändern. Ein Teil der Austrittsarbeit bei Metallen beruht auf dem Modell einer Dipolschicht an Oberflächen. Diese entsteht durch die Ausdehnung der Elektronenwellenfunktionen über die Ränder des räumlich schärfer begrenzten Atomgitters aus positiv geladenen Atomrümpfen hinaus [18]. Die positive oberste Atomlage und die negative Elektronendichte im Vakuum bilden so eine Dipolschicht. Ein Elektron muss Energie aufbringen, um die Potentialbarriere aufgrund des elektrischen Feldes dieser Schicht zu überwinden. Die Adsorption von Adatomen bewirkt über eine Ladungsverschiebung – durch chemische Bindung bei Chemisorption, durch Polarisation bei Physisorption oder durch das Dipolmoment adsorbierter Moleküle – eine Veränderung der lokalen Dipolschicht, welche das austretende Elektron durchdringen muss. Somit führen Adatome zu einer lokalen Veränderung der Austrittsarbeit, was zu einem veränderten Tunnelstrom führt. Bei einigen Molekülen wird dieser Kontrastmechanismus als Ursache für die Abbildung angenommen [4].

Die Veränderung der Austrittsarbeit führt damit auch zu einer Veränderung des Kern-Abstands zwischen Sonde und Probe.

Zusammenfassung Aus diesen Effekten lässt sich für STM/NSThM-Untersuchungen an adsorbatbelegten Oberflächen zusammenfassen:

- Um Adatome abbilden zu können, müssen elektronische Zustände des Adatoms, Bindungszustände oder veränderte Substratzustände zum Tunnelstrom beitragen. Dazu muss die Tunnelspannung V so gewählt werden, dass – bei positiv geladener Probe – unbesetzte Zustände bei der Energie eV vorhanden sind. Bei umgedrehter Polarität von Sonde und Probe müssen dementsprechend besetzte Zustände der Probe zum Tunnelstrom beitragen.
- Bei chemisch heterogenen Oberflächen ändert sich der Kern-Abstand zwischen Sonde und Probe über Bereichen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung durch Änderungen in der Austrittsarbeit oder der lokalen elektronischen Zustandsdichte.

Dies bewirkt im NSThM eine Änderung des – abstandsabhängigen – Wärmestroms, welche als Artefakt von einer Änderung des Wärmestroms durch Materialeigenschaften unterschieden werden muss.

2.2.2 Nahfeldwärmeübertrag

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über den Wärmeübertrag auf Nanoskalen gegeben. Zuerst werden alle möglichen Wärmeübertragskanäle beschrieben und deren Relevanz in NSThM-Experimenten bewertet. Im Folgenden wird eine kurze Einführung in die theoretische Beschreibung des Nahfeld-Wärmeübertrags mittels fluktuierender Elektrodynamik gegeben, unter besonderer Berücksichtigung von Effekten, welche bei den untersuchten Schichtsystemen den Wärmeübertrag beeinflussen könnten. Im Anschluss werden einige andere theoretische Ansätze erwähnt, welche von Interesse bei den gewählten Probensystemen sein könnten.

Wärmeübertrags-Mechanismen Der Wärmeübertrag zwischen der Sonde und der Probe im NSThM, oder allgemein zwischen zwei Körpern mit einer Temperaturdifferenz, ist grundsätzlich über folgende Mechanismen möglich:

- Wärmeleitung
- Konvektion
- Elektromagnetische Fernfeld-Strahlung
- Evaneszente elektromagnetische Strahlung

Ziel der NSThM-Experimente ist die Untersuchung des Nahfeld-Wärmeübertrags durch evaneszente elektromagnetische Strahlung, daher sollten die anderen Mechanismen keinen Einfluss auf die Messungen haben:

Wärmeleitung kann sowohl durch Elektronenfluss als auch durch Phononen in Materie stattfinden. Ein Elektronenfluss ist im NSThM nachweisbar und hat einen geringen Einfluss auf den Wärmeübertrag. Wärmeleitung durch Materie ist nicht grundsätzlich auszuschließen und muss im Experiment in Betracht gezogen werden. Einige der durchgeführten Experimente zielten darauf ab, mögliche Wärmeleitung über Adsorbate zu untersuchen. Einige neuere Theorien, welche am Ende dieses Abschnitts vorgestellt werden, gehen von „Phononen-Tunneln“ aus, was auch als Wärmeleitung interpretiert werden kann.

Konvektion ist im UHV auszuschließen.

Fernfeld-Strahlung dominiert den Wärmeübertrag durch elektromagnetische Wellen für Abstände $\gg \lambda_{\text{th}}$, wobei λ_{th} die thermische Wellenlänge nach dem Wien'schen Gesetz ist. In [19] wurde gezeigt, dass Fernfeld-Strahlung in NSThM-Experimenten zu einem auf den untersuchten Längenskalen praktisch nicht abstandsabhängigen Wärmeübertrag führt.

2.2.2.1 Evaneszente Wärmestrahlung

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Theorie des Wärmeübertrags durch evaneszente Felder gegeben, entsprechend der Zusammenfassung in [6], basierend auf theoretischen Arbeiten der AG CondMat [20–22], sowie [23, 24].

Die Ursache von Wärmestrahlung sowohl in Form von propagierenden als auch evaneszenten elektromagnetischen Feldern sind die thermischen und quantenmechanischen Fluktuationen von Ladungen in Materie. Elektromagnetische Strahlung lässt sich in Form von ebenen Wellen ausdrücken. Bei Transmission durch eine Grenzfläche zweier Materialien – hier aus Materie ins Vakuum – ist die Komponente q des Wellenvektors parallel zur Oberfläche eine Erhaltungsgröße. Die Komponente $k_{z,V}$ des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche im Vakuum beträgt bei einer Kreisfrequenz ω dementsprechend:

$$k_{z,V} = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - q^2} = \begin{cases} \text{reell für} & |q| < \frac{\omega}{c} \\ \text{komplex für} & |q| > \frac{\omega}{c} \end{cases} . \quad (2.18)$$

Reelle Wellenzahlen $k_{z,V}$ ergeben ins Vakuum propagierende Wellen. Diese Wellen sind die klassische Wärmestrahlung des Körpers, beschrieben mit dem Kirchhoff-Planckschen Strahlungsgesetz. Bei großen Wellenvektoren q parallel zur Oberfläche wird die Komponente $k_{z,V}$ komplex. Diese Wellen sind im Vakuum in z -Richtung exponentiell gedämpft, und bilden das evaneszente Nahfeld des Körpers. Der Poynting-Vektor des Nahfelds in das Vakuum ist Null, daher liefert es keinen Beitrag zur klassischen Wärmestrahlung. Erst wenn sich ein zweiter Körper im Abstand $d \ll \lambda_{\text{th}}$ befindet, tritt ein Energiefluss durch Wechselwirkung des Nahfelds mit Materie auf. Der Nahfeld-Wärmeübertrag im NSThM lässt sich durch die Ankopplung der Sonde an das Nahfeld der Probe, charakterisiert durch dessen Energiedichte, beschreiben. Im Folgenden wird skizziert, wie die Energiedichte des elektrischen und magnetischen Felds über einer Oberfläche, hervorgerufen durch Fluktuation von Ladungsträgern, berechnet werden kann. Dazu wird ein Sensormodell für die Messung der Energiedichte durch die NSThM-Sonde vorgestellt. Es gelten die Annahmen, dass die Probe aus einem nicht magnetischen, homogenen, isotropen, lokalen und dispersiven Material besteht.

Felder Die Felder E und H können über die dyadischen Greenschen Funktionen \mathbb{G} als Funktion von Quellströmen \mathbf{j} beschrieben werden:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega) = i\omega\mu_0 \int d^3r' \mathbb{G}^E(\mathbf{r},\mathbf{r}')\mathbf{j}(\mathbf{r}',\omega) \quad , \quad (2.19)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r},\omega) = i\omega\mu_0 \int d^3r' \mathbb{G}^H(\mathbf{r},\mathbf{r}')\mathbf{j}(\mathbf{r}',\omega) \quad , \quad (2.20)$$

wobei das Integral das die Ströme enthaltende Volumen umfasst, μ_0 ist die Permeabilität des Vakuums. Die Greensche Funktion $\mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ entspricht dem Feld am Ort \mathbf{r} , das durch einen deltaförmigen Strom $\mathbf{j} = \mathbf{j}_0\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_0)$ am Ort \mathbf{r}_0 verursacht wird. Die elektrische dyadische Funktion $\mathbb{G}^E(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ erfüllt die Helmholtz-Gleichung:

$$(\nabla \times \nabla \times - k^2)\mathbb{G}^E(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \mathbb{1}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad . \quad (2.21)$$

Die magnetische dyadische Funktion $\mathbb{G}^H(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ folgt aus der elektrischen:

$$\mathbb{G}^H(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{i}{\omega\mu_0} \nabla \times \mathbb{G}^E(\mathbf{r},\mathbf{r}') \quad . \quad (2.22)$$

Die gegebene Geometrie bestimmt über die Randbedingungen für die elektrischen und magnetischen Felder die Form der dyadischen Greenschen Funktionen. Grundlegend für die Berechnung der Felder ist damit die Berechnung der Greenschen Funktionen für eine gegebene Geometrie.

Ströme Die Greenschen Funktionen verknüpfen Felder und Ströme. Den Zugang zu den Strömen, welche durch thermische und quantenmechanische Fluktuationen von Ladungsträgern im Material verursacht werden, stellt in der fluktuierenden Elektrodynamik nach Rytov das Fluktuations-Dissipationstheorem in Gl. (2.23) dar. Dabei ist $E_0(\omega,T)$ die Bose-Einstein-Funktion, α und β bezeichnen die unterschiedlichen räumlichen Komponenten. Es gelten die Annahmen $\langle \mathbf{j} \rangle = 0$ und $\langle \mathbf{j}\mathbf{j} \rangle \neq 0$. Damit folgt $\langle \mathbf{E} \rangle = 0$ und $\langle \mathbf{H} \rangle = 0$, was notwendig ist, da die thermischen Fluktuationen ansonsten Arbeit an Ladungsträgern verrichten würden.

$$\begin{aligned} \langle j_\alpha(\mathbf{r},\omega)\bar{j}_\beta(\mathbf{r}',\omega') \rangle &= 4\pi\omega E_0(\omega,T) \Im(\epsilon(\omega)) \delta_{\alpha\beta}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(\omega - \omega') \\ \langle \bar{j}_\alpha(\mathbf{r},\omega)\bar{j}_\beta(\mathbf{r}',\omega') \rangle &= \langle j_\alpha(\mathbf{r},\omega)j_\beta(\mathbf{r}',\omega') \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Die Materialeigenschaften der Materie gehen in Form des Imaginärteils der elektrischen Permittivität ϵ , welche die Dissipation beschreibt, in die Korrelationsfunktionen der Ströme ein.

Energiedichte Aus der Korrelationsfunktion $\langle \mathbf{j}\mathbf{j} \rangle$ werden mit Gl. (2.19) und (2.20) die Korrelationsfunktionen $\langle \mathbf{E}\bar{\mathbf{E}} \rangle$ und $\langle \mathbf{H}\bar{\mathbf{H}} \rangle$ berechnet, woraus die mittleren spektralen elektrischen und magnetischen Energiedichten u_E und u_H berechnet werden:

$$\langle u_E(\mathbf{r},\omega) \rangle = \frac{\epsilon_0}{(2\pi)^2} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r},\omega)\bar{\mathbf{E}}(\mathbf{r},\omega) \rangle \quad , \quad (2.24)$$

$$\langle u_H(\mathbf{r},\omega) \rangle = \frac{\mu_0}{(2\pi)^2} \langle \mathbf{H}(\mathbf{r},\omega)\bar{\mathbf{H}}(\mathbf{r},\omega) \rangle \quad . \quad (2.25)$$

Eine andere Darstellung der jeweiligen Energiedichten ist die folgende Form:

$$\langle u_{E,H}(\mathbf{r},\omega) \rangle = D^{E,H}(\mathbf{r},\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad , \quad (2.26)$$

wobei die elektrische und magnetische Zustandsdichte $D^E(\mathbf{r},\omega)$ und $D^H(\mathbf{r},\omega)$ verwendet werden²². Setzt man die Korrelationsfunktionen für die Felder in Gl. (2.24) und (2.25) ein, so führt der Vergleich mit Gl. (2.26) zu folgenden Zustandsdichten:

$$D^E(\mathbf{r},\omega) = \frac{\omega}{\pi c^2 \epsilon_0} \Im(\epsilon(\omega)) \int d^3 r' \text{Tr} \left[\mathbb{G}^E(\mathbf{r},\mathbf{r}') \mathbb{G}^E(\mathbf{r},\mathbf{r}')^\dagger \right] \quad , \quad (2.27)$$

$$D^H(\mathbf{r},\omega) = \frac{\omega}{\pi c^2 \epsilon_0} \frac{\Im\epsilon(\omega)}{\omega^2 \mu_0^2} \int d^3 r' \text{Tr} \left[(\nabla \times \mathbb{G}^E(\mathbf{r},\mathbf{r}')) (\nabla \times \mathbb{G}^E(\mathbf{r},\mathbf{r}'))^\dagger \right] \quad . \quad (2.28)$$

Diese Gleichungen beschreiben den propagierenden und den evaneszenten Anteil des elektromagnetischen Feldes. Für die Nahfelder allein vereinfachen sich die Gleichungen zu:

$$D_{ev}^E(\mathbf{r},\omega) = \frac{\omega}{\pi c^2} \Im \left(\text{Tr} \mathbb{G}_R^E(\mathbf{r},\mathbf{r}') \right) \quad , \quad (2.29)$$

$$D_{ev}^H(\mathbf{r},\omega) = \frac{\omega}{\pi c^2} \Im \left(\text{Tr} \mathbb{G}_R^H(\mathbf{r},\mathbf{r}') \right) \quad , \quad (2.30)$$

mit

$$\mathbb{G}_R^{E,H}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \left(\mathbb{G}^{E,H}(\mathbf{r},\mathbf{r}') - \mathbb{G}_0^{E,H}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \right) \quad . \quad (2.31)$$

Dabei ist $\mathbb{G}_0^{E,H}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ die Greensche Funktion des Vakuums. Damit lassen sich prinzipiell die Nahfeld-Energiedichten einer Oberfläche durch die Greenschen Funktionen des Körpers sowie durch Materialeigenschaften der Materie in Form der elektrischen Permittivität ϵ bestimmen.

²²Diese werden in der Literatur als LDOS bezeichnet, was hier zur Unterscheidung von der elektronischen Zustandsdichte in der STM-Theorie nicht verwendet wird.

Sensormodell Als Modell zur Messung der Nahfeld-Energiedichte mit einer NSThM-Sonde wird die Ankopplung des Nahfelds an einen kugelförmigen Nanopartikel mit Radius R – entsprechend dem Spitzenradius – betrachtet. In der Dipolnäherung verrichten die Felder am Nanopartikel die Leistung:

$$P^E(\mathbf{r},\omega) = 2\omega \Im(\alpha_S(\omega)) \epsilon_0 \frac{\langle \mathbf{E}\mathbf{E} \rangle}{2} , \quad (2.32)$$

$$P^H(\mathbf{r},\omega) = 2\omega \Im(\mu_S(\omega)) \mu_0 \frac{\langle \mathbf{H}\mathbf{H} \rangle}{2} . \quad (2.33)$$

Dabei ist α_S die elektrische und μ_S die magnetische Polarisierbarkeit des Nanopartikels beziehungsweise der Sonde. Werden die Energiedichten durch die Zustandsdichten multipliziert mit der Bose-Einstein-Funktion ausgedrückt, so ist die dissipierte Leistung des elektrischen Feldes:

$$P_E(\mathbf{r}) = \int_0^\infty d\omega \, 2\omega \Im(\alpha_S(\omega)) E(\omega, T_P) D^E(\mathbf{r}, \omega) . \quad (2.34)$$

Dabei ist T_P die Temperatur der Probe. Diese Gleichung beschreibt nur den Energiefluss von der Probe in die Sonde. Bei einer endlichen Temperatur der Sonde T_S muss zusätzlich der Energiefluss in die entgegengesetzte Richtung betrachtet werden. Wäre die Temperatur der Sonde $T_S = T_P$, so muss dieser – ebenfalls unidirektionale – Energiefluss genau Gl. (2.34) mit negativem Vorzeichen bei der Temperatur T_P entsprechen. Daher folgt für den gesamten Energiefluss, inklusive des magnetischen Feldes:

$$P(\mathbf{r}) = \int_0^\infty d\omega \left(E(\omega, T_P) - E(\omega, T_S) \right) 2\omega \left(\Im(\alpha_S(\omega)) D^E(\mathbf{r}, \omega) + \Im(\mu_S(\omega)) D^H(\mathbf{r}, \omega) \right) . \quad (2.35)$$

Für das ursprünglich als Probe und Sonde verwendete Material Au überwiegt bei den im Experiment auftretenden Abständen die magnetische Zustandsdichte die elektrische [25]. Indem zusätzlich nur die Zustandsdichte bei der thermischen Frequenz betrachtet wird, vereinfacht sich Gl. (2.35) zu:

$$P(\mathbf{r}) \propto \left(E(T_P) - E(T_S) \right) \Im(\mu_S) D^H(\mathbf{r}, \omega_{\text{th}}) . \quad (2.36)$$

Diese Darstellung zeigt die Analogie der Abbildung im NSThM zum STM. Ein STM im *constant-current*-Modus bildet Flächen konstanter elektronischer Zustandsdichte bei der Fermi-Energie ab. Ein NSThM im *constant-thermovoltage*-Modus bildet Flächen konstanter magnetischer Nahfeld-Zustandsdichte bei der thermischen Frequenz ab.

2.2.2.2 Materialspezifische Eigenschaften der evaneszenten Wärmestrahlung

Einfluss des elektrischen Widerstandes In [20], beziehungsweise [26] wird gezeigt, dass sich Gl. (2.35), welche den Wärmefluss zwischen Sonde und Probe beschreibt, in der Form

$$P(\mathbf{r}) \approx \frac{2\pi^3}{5} \left(\frac{R}{\mathbf{r}}\right)^3 \underbrace{\frac{1}{\omega_{p1}^2 \tau_1}}_{\sigma_1} \underbrace{\frac{1}{\omega_{p2}^2 \tau_2}}_{\sigma_2} \frac{k_B^4}{\hbar^3} (T_P^4 - T_S^4) \quad (2.37)$$

darstellen lässt, wobei ω_p die Plasmafrequenz und τ die Relaxationszeit von Sonde beziehungsweise Oberfläche sind. Mit

$$\sigma = \omega_p^2 \tau \quad (2.38)$$

wird die Abhängigkeit des Wärmeübertrags von der elektrischen Leitfähigkeit σ deutlich. Bei Materialien mit kleinerer elektrischer Leitfähigkeit ist somit ein erhöhter Wärmeübertrag zu erwarten.

Oberflächen-Polaritonen Neben Wellen, welche sich im Material ausbreiten, aber oberhalb der Oberfläche (durch Totalreflexion) evaneszent abklingen, existieren auch an der Oberfläche lokalisierte Moden, bei denen die elektromagnetischen Felder sowohl im Vakuum als auch im Material exponentiell abklingen. Bei diesen Moden ist das elektromagnetische Feld an einen optisch aktiven Anregungszustand der Oberfläche gekoppelt, wobei die quantisierte Anregung des gekoppelten Systems als Oberflächen-Polariton bezeichnet wird. Diese Moden können einen signifikanten Beitrag zu der Zustandsdichte des Nahfeldes liefern [20].

Bei Metallen und dotierte Halbleitern treten Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (SPP) auf. Die optisch aktiven Anregungszustände sind in diesem Fall Dichteschwingungen der freien Elektronen (Plasmonen) an der Oberfläche. Bei polaren Materialien existieren Oberflächen-Phonon-Polaritonen (SPhP), in diesem Fall koppeln optische (Oberflächen-)Phononen mit elektromagnetischen Schwingungen. Allgemein können Polaritonen an der Grenzfläche von zwei Materialien mit den relativen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_i(\omega)$ existieren, wenn $\epsilon_1(\omega)$ oder $\epsilon_2(\omega)$ negativ ist. Polaritonen erfüllen, unabhängig von der Natur des beteiligten Anregungszustandes der Materie, die folgende Dispersionsrelation [27–29]:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\left(\frac{\epsilon_1(\omega) \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)}\right)} = \frac{\omega}{c} \underbrace{\sqrt{\left(\frac{\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_1(\omega) - 1}\right)}}_{\text{Materie und Vakuum}} \quad (2.39)$$

Dabei ist k_x der Wellenvektor parallel zur Oberfläche. Bei einer Oberfläche zwischen Materie ($i = 1$) und Vakuum ($i = 2$) vereinfacht sich die Gleichung entsprechend $\epsilon_2 = 1$. Bei Metallen, also für SPP, gilt für die relative Dielektrizitätskonstante [28, 30]:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{\omega^2} . \quad (2.40)$$

In der graphischen Darstellung der Dispersionsrelation für SPP nach Gl. (2.39) in Abb. 2.7, ist zu erkennen, dass für $k_x \rightarrow \infty$ die Dispersionsrelation gegen die Oberflächenplasmonenfrequenz

$$\omega_{\text{sp}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_2}} = \underbrace{\frac{\omega_p}{\sqrt{2}}}_{\text{im Vakuum}} \quad (2.41)$$

konvergiert, woraus eine stark erhöhte Zustandsdichte für $\omega \approx \omega_{\text{sp}}$ resultiert, was auch als Oberflächenplasmonenresonanz bezeichnet wird. Die Oberflächenplasmonenresonanz bei SPP ist allerdings mit einer Energie von 2–11 eV [28] in dem bei NSThM-Experimenten relevanten Temperaturbereich thermisch nicht anregbar. Die Anregungsenergien entsprechen der Energie von Licht im sichtbaren Bereich. Allerdings können Adsorbate mit $\epsilon_2 > 1$ auf einer Metalloberfläche die Oberflächenplasmonenresonanz zu kleineren Energien verschieben, was zu einer Vergrößerung der Zustandsdichte im thermisch anregbaren Energiebereich führen würde.

Bei ionischen Materialien lässt sich die relative Dielektrizitätskonstante wie folgt beschreiben [28–30]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2} . \quad (2.42)$$

Dabei ist ϵ_∞ die relative Dielektrizitätskonstante für $\omega > \omega_{\text{LO}}$, ω_{LO} beziehungsweise ω_{TO} sind die Grenzfrequenzen von longitudinal beziehungsweise transversal optischen Phononen. Im Bereich $\omega_{\text{TO}} < \omega < \omega_{\text{LO}}$, als Reststrahlen-Band bezeichnet, ist keine Ausbreitung von Licht in dem Kristall möglich. Qualitativ zeigt die Dispersionsrelation für SPhP das gleiche Verhalten wie bei SPP, allerdings existieren nur Zustände mit $\omega > \omega_{\text{TO}}$. Für $k_x \rightarrow \infty$ konvergiert die Dispersionsrelation für Oberflächen im Vakuum gegen die Resonanzfrequenz ω_{sph} :

$$\omega_{\text{sph}} = \sqrt{\frac{\omega_{\text{TO}}^2 + \omega_{\text{LO}}^2 \epsilon_\infty}{1 + \epsilon_\infty}} . \quad (2.43)$$

Typische Resonanzfrequenzen für SPhP liegen im Bereich von 10–150 meV [31]. Damit kann die SPhP-Resonanz im experimentell relevanten Temperaturbereich thermisch angeregt werden, wodurch ein erhöhter Wärmeübertrag ver-

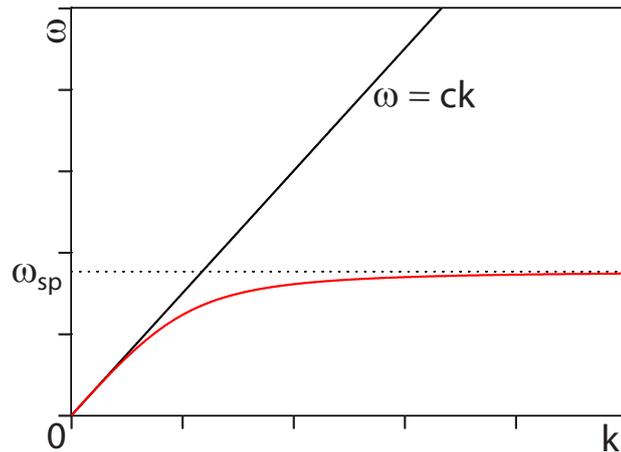


Abbildung 2.7: Dispersionsrelation für Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (rot), mit Photonen-Dispersionsrelation (schwarz) sowie Oberflächenplasmonenfrequenz ω_{sp} (gestrichelt).

ursacht wird. Dies wurde sowohl theoretisch zum Beispiel in [20] als auch experimentell [32–36] gezeigt. Dabei wird zum Teil als Oberfläche Glas benutzt, welches ähnlich wie kristallines SiO_2 SPhP aufweist.

Adsorbat-Schwingungszustände Bisher wurde die Beschreibung des Wärmeübertrags an Oberflächen aus homogenem Material mit Volumenkörpereigenschaften und durch eine semi-klassische Theorie gezeigt. Im Folgenden werden Erweiterungen dieser Theorie für dünne Adsorbatschichten bis hin zu einzelnen Adatomen vorgestellt.

Betrachtet man adsorbatbelegte Oberflächen, mit Adsorbatdichten unter einer Monolage, so treten als mögliche Anregung zusätzlich Schwingungen der Adsorbate relativ zur Oberfläche auf [28]. Typische Anregungsenergien liegen bei 20-100 meV [37], damit zum Teil in einem im vorliegenden Experiment thermisch anregbaren Bereich. Sofern die Schwingungen eine Änderung des Dipolmoments bewirken, zum Beispiel durch Ladungsverschiebung aufgrund der Bindung zum Substrat, können sie elektromagnetische Strahlung absorbieren beziehungsweise emittieren²³. Daneben existieren bei Molekülen zusätzlich vibronische Zustände innerhalb des Moleküls mit Anregungsenergien im Bereich 10 – 500 meV [38]. Die Adsorption von evaneszenter Infrarot-Strahlung durch auf einer Oberfläche adsorbierte Atome beziehungsweise Moleküle wird in Form der *Attenuated Total Reflection Spectroscopy* (ATR) als Standardver-

²³In der IR-Spektroskopie nimmt man zusätzlich an, dass Dipolmomente parallel zur leitfähigen Oberfläche aufgrund von Abschirmeffekten durch Elektronen nicht optisch aktiv sind, dies wird als *surface-selection-rule* bezeichnet. Allerdings sind Ausnahmen von dieser Regel bekannt [28].

fahren der Chemie ausgenutzt.

In [23] wird die Verstärkung des Wärmeübertrags durch diese Schwingungsmoden untersucht. Dazu wird, über die thermischen Fluktuationen des Dipolmomentes, das resultierende fluktuierende elektromagnetische Feld eines Moleküls und daraus die Arbeit an einem weiteren Molekül berechnet. Als Obergrenze für den zusätzlichen Nahfeld-Wärmeübertrag durch Adsorbate zwischen zwei Oberflächen bei $T = 0$ und Raumtemperatur wird ein Wärmefluss von 10^{12} W/m² genannt, was annähernd zehn Größenordnungen über dem Wärmeübertrag durch Schwarzkörperstrahlung liegt. Bei einem konkreten Beispiel für zwei Cu(001)-Oberflächen bei $T = 0$ K und $T = 273$ K, welche mit jeweils 10^{18} m⁻² K-Atomen belegt sind, wird für einen Abstand von 1 nm eine Verstärkung des Nahfeld-Wärmeflusses um fünf Größenordnungen im Vergleich zu sauberen Oberflächen berechnet (entspricht sieben Größenordnungen im Vergleich zur Schwarzkörperstrahlung). Die Adsorbatdichte entspricht dabei ungefähr 0,1 Monolagen, ist somit nach experimentellen Maßstäben noch relativ gering. Allerdings soll nach [23] die Verstärkung des Wärmeübertrags verschwinden²⁴, wenn nur eine der beteiligten Oberflächen mit Adsorbaten belegt ist. Eine Verringerung des Wärmestroms erscheint schlüssig, aber Adsorbate, beispielsweise auf der Probe, sollten weiterhin zu einer vergrößerten Zustandsdichte des elektromagnetischen Feldes im anregbaren Energiebereich und damit zu einem erhöhten Wärmeübertrag führen. Darüber hinaus muss im Experiment von einem Transfer von Adsorbaten zwischen den beteiligten Oberflächen ausgegangen werden [39].

Wenn die Adsorbatbelegung über eine geschlossene Monolage zunimmt, treten gekoppelte Anregungen der Schicht in Form von Phononen oder Plasmonen auf. Im Grenzbereich dünner Schichten sind dabei die Besonderheiten im Vergleich zum Volumenkörper zu betrachten, wobei hier beispielhaft die thermisch anregbaren Phononen betrachtet werden. Die Phononen der Adsorbatschicht werden durch die Eigenschaften des unterliegenden Substrates sowie durch Größeneffekte beeinflusst [40]. Somit müsste letztlich die Dispersionsrelation als Funktion von Ausdehnung und Substrat berechnet werden. Wenn das Phonon zu einer veränderlichen Ladungsverteilung führt, koppelt diese über Polarisation des Elektronenplasmas an das Substrat, so dass ein gekoppeltes System aus phononischer Anregung des Adsorbats und plasmonischer Anregung des Substrates entsteht [29]. Dieses kann mit elektromagnetischen Anregungen zu Polaritonen koppeln. Daher ist eine Unterscheidung in Plasmon-Polaritonen und Phonon-Polaritonen nicht mehr möglich. Bei Schichtdicken von einer Monolage ist unübersehbar, dass zusätzlich auch eine Unterscheidung in Volumen- und Oberflächen-Phononen beziehungsweise Polaritonen unmöglich ist.

Die wenigen existierenden, experimentellen Untersuchungen zu phononischen

²⁴Zitat [23]: „However, this enhancement of the heat flux disappears if only one of the surfaces is covered by adsorbates“.

Anregungen derartig dünner Schichten weisen dementsprechend sowohl Ähnlichkeiten als auch deutliche Unterschiede zum Volumen-Festkörper auf. Eine Untersuchung an NaCl-Schichten auf Ge zeigt bei Schichtdicken unter 2,8 nm Anregungsenergien, welche genau der des SPhP auf dem Volumenkörper entsprechen [41]. Untersuchungen an dünneren Schichten aus NaCl, wie in dieser Arbeit verwendet, sind nicht bekannt. In [42] wird eine Doppellage (0,56 nm) Al_2O_3 auf NiAl(110) untersucht. Dabei werden sowohl 4 Anregungszustände welche den Volumeneigenschaften entsprechen als auch 10 weitere Anregungszustände nachgewiesen, welche keine Entsprechung im makroskopischen Festkörper haben.

Geht man nun zu größeren Schichtdicken über, so konvergieren die Anregungszustände selbstverständlich zu denen des Volumenkörpers. Dabei können sich ebenfalls „Oberflächen“-Polaritonen an der Grenzfläche zwischen Adsorbat und Substrat ausbilden. In einem Zwischenbereich, in dem die Schichtdicke kleiner als die Abklinglänge der Polaritonen ist, ist daher die Kopplung der Oberflächen-Polaritonen beider Grenzflächen, also Adsorbat/Vakuum und Adsorbat/Substrat, zu berücksichtigen [20, 43, 44].

2.2.2.3 Weitere Wärmeübertrags-Mechanismen auf Nanoskalen

Neben der etablierten Theorie auf Basis der fluktuierenden Elektrodynamik gibt es weitere theoretische Ansätze, welche zusätzliche Wärmeübertragsmechanismen auf Nanoskalen beschreiben. Unter dem Schlagwort „Phononen-Tunneln“ zusammengefasst, beschreiben diese Theorien die Transmission von Phononen über eine Vakuumlücke beziehungsweise die Kopplung von Phononen und plasmonischen Anregungen über eine Vakuumlücke. Dies wird explizit auch für akustische Phononen beschrieben, somit kann hier zusätzlich zu optisch aktiven Anregungen wie SPhP eine weitere Klasse von Anregungen zum Wärmeübertrag beitragen. An dieser Stelle wird ein kurzer Überblick über die vorhandene Literatur zu diesen Theorien gegeben:

Wärmeübertrag durch Spiegel-Ladung Basierend auf dem Experiment [45], wurde in [45,46] eine Theorie zum Wärmeübertrag durch Kopplung von vibronischen Anregungen an Spiegel-Ladungen beschrieben. Das Experiment [45] benutzt ein VT-STM, verwendet also die gleiche Geometrie und vergleichbare Bedingungen wie das NSThM, allerdings ohne eine vergleichbare NSThM-Sonde. Stattdessen befindet sich eine PtIr-STM-Sonde, auf Raumtemperatur, im Tunnelkontakt mit einer gekühlten Au(111)-Oberfläche. Die Abkühlung der Spitze wird durch die Messung der temperaturabhängigen Verbreiterung des inelastischen Tunnel-Spektrums (IETS) eines adsorbierten CO-Moleküls auf der STM-Sonde bestimmt. Damit ist das Experiment darauf beschränkt, die Temperatur der Spitze im Tunnelkontakt zu messen. Zusätzlich ist offen, ob das CO-Molekül für die Dauer einer Spektroskopie von einer Stunde stabil auf einer Oberfläche verbleibt oder zwischen den Oberflächen von Sonde und Probe und damit deren Temperaturen wechselt.

Das zwischen Sonde und Probe angelegte elektrische Feld bewirkt eine Ladungsakkumulation – als Spiegelladung – in der Oberfläche gegenüber der Sonde. Dieser Effekt ist für die Beschreibung des Tunnelprozesses im STM bekannt [4]. Thermisch angeregte Vibrationen der Atome der Sonde übertragen sich auf Vibrationen der Spiegelladung. Dies führt zu einem Wärmeübertrag durch Kopplung einer vibronischen Anregung eines Körpers mit einer plasmonischen Anregung eines zweiten Körpers.

In [46] wird dieser Mechanismus auf den Wärmeübertrag zwischen einem Metall und einem ionischen Festkörper als Verursacher der Bildladungen verallgemeinert. Dabei wird unter anderem der Wärmefluss zwischen NaCl und einem Metall berechnet, wobei der Wärmeübertrag auf den Wärmeübertrag ohne Vakuumlücke normiert wird. Die Abklinglänge auf 10 % Prozent beträgt 2–3 nm. Leider sind die dargestellten Ergebnisse nicht direkt quantifizierbar, da nicht ersichtlich wird, welchen Wärmefluss die Autoren für die Berührungsfläche NaCl-Metall als Referenz annehmen. Ebenfalls wird nicht erwähnt, mit wel-

chen Temperaturen und mit welchem Metall gerechnet wurde, beziehungsweise ob dies bedeutend ist.

Zusammengefasst beschreiben diese Theorien einen erhöhten Wärmeübertrag sowohl im Tunnelkontakt eines STM als auch für zwei Oberflächen aus NaCl und Metall, allerdings sollte bei einem System Metall-Metall ohne angelegte Tunnelspannung keine Ursache für die Ausbildung einer Bildladung und damit kein erhöhter Wärmeübertrag vorhanden sein.

Wärmeübertrag durch piezoelektrische Materialien Eine ähnliche Theorie wird in [47] entwickelt, wobei hier akustische Phononen in einem piezoelektrischen Körper in evaneszente elektrische Felder umgewandelt werden, welche in einem zweiten ebenfalls piezoelektrischen Körper wieder an Phononen koppeln. Die Autoren vermuten ebenfalls einen erhöhten Wärmeübertrag im System Metall-Piezoelektrikum, beziehungsweise allgemein bei einer Kopplung von akustischen Phononen mit elektrischen Feldern. Somit handelt es sich vermutlich um denselben Mechanismus wie in [45, 46, 48].

Wärmeübertrag durch interatomare Kräfte In [49] wird der Wärmeübertrag zwischen zwei Oberflächen aus Si über interatomare Bindungskräfte berechnet. Dieser Effekt wird einfach verständlich, geht man gedanklich auf das Modell einer einatomigen Atom-Kette zurück um die Ausbreitung von Phononen zu betrachten. In diesem Modell entspricht ein – im Vergleich zur Reichweite der Bindung hinreichend kleiner – Vakuumpalt einer geänderten, abgeschwächten Federkonstante zwischen zwei Atomen. Die Kraftwechselwirkung ist in der Lage, Schwingungsanregungen über den Vakuumpalt zu übertragen, so dass die Phononensysteme der beiden Festkörper koppeln²⁵. Die Rechnungen verwenden für die interatomaren Kräfte ein Stillinger-Weber-Potential [50], welches ursprünglich verwendet wurde, um die Bindungen in kondensierten Phasen von Si zu beschreiben. Es hat eine Tiefe von 2,17 eV, als Reichweite werden 0,189 nm angenommen [49]. Ein Wärmeübertrag ist somit nur innerhalb dieser Reichweite möglich. Der berechnete Wärmefluss bei einer Temperaturdifferenz von 300 K für einen Abstand von 0,1 nm liegt in diesem Modell vier Größenordnungen über dem elektromagnetischen Nahfeld-Wärmefluss.

In und zwischen realen Festkörpern treten allerdings zusätzlich längerreichweitige atomare Wechselwirkungen in Form von van-der-Waals-Kräften auf, welche für die Beschreibung der realen Bindungen zu berücksichtigen sind [51]. Bei Si tragen van-der-Waals-Kräfte mit $\sim 0,4$ eV pro Bindung bei [52], bei Au mit $\sim 0,6$ eV [53, 54]. Eine Abschätzung der Reichweite erlaubt das van-

²⁵Wie in [49] ausgeführt, handelt es sich dabei nicht um einen Tunnelprozess, bei dem (Quasi-) Teilchen eine klassisch verbotene Barriere durchdringen, was für alle in diesem Abschnitt beschriebenen Modelle gilt.

der-Waals-Potential für eine Spitze mit Radius R über einer Ebene nach [32]:

$$U = -\frac{HR}{6z} \quad . \quad (2.44)$$

Dabei ist $H \approx 2 - 3$ eV die Hamakerkonstante. Für einen Spitzenradius von 10 nm folgt daraus eine Abklinglänge auf 10 % von 10 nm. AFM-Experimente wie [55–57] bestätigen diese Größenordnung. Damit sind die resultierenden Kräfte kleiner als die des Stillinger-Weber-Potentials, haben aber eine erhöhte Reichweite. Prinzipiell sollten diese Kräfte innerhalb des hier geschilderten Modells ebenfalls einen Wärmeübertrag ermöglichen, was auch von [58] beziehungsweise [59] angenommen wird. Weiterführende Rechnungen für den Wärmeübertrag durch van-der-Waals-Kräfte sind aus der Literatur nicht bekannt.

3 UHV-Infrastruktur: Probenpräparation und Analytik

In diesem Kapitel werden die Veränderungen im experimentellen Aufbau im Vergleich zu [6] geschildert. Dies umfasst Präparationsmöglichkeiten in Form eines Gaseinlass-Systems und einer Präparationskammer mit Aufdampf- und Ionen-Strahl-Ätzmöglichkeit. Dazu kommt neue Oberflächenanalytik in Form von Auger-Elektronen-Spektroskopie. Zuletzt werden neu entwickelte Einkristall-Probenhalter vorgestellt.

3.1 Erweiterte Präparation / Analytik

Das UHV-System beruht auf einer *Omicron Multiprobe Compact* Anlage²⁶. In diesem Abschnitt werden die Veränderungen am Gesamtaufbau im Vergleich zum Stand in [6] beschrieben. Ziel der Veränderungen war, die notwendige Technik für die *in-vacuo*-Präparation sowie die Analytik von dünnen Schichten zu integrieren. Der Umfang ist in Abb. 3.1 zu erkennen, die neu hinzugefügten Baugruppen wurden bunt eingefärbt:

Rot/Blau Auger-Elektronen-Spektroskopie mit Montagerahmen

Gelb Schnellere Schleuse mit Übergabe zur Präparationskammer

Grün Präparationskammer

Das Auger-Elektronen-Spektroskopie-System (AES) ist in die Hauptkammer integriert und erlaubt Analytik an fertig präparierten NSThM-Proben²⁷ und eingeschränkt Sonden ohne Kontakt mit der Umgebung. Die neue Schleuse erlaubt erheblich schnelleren ($\times 5$) Transfer in die UHV-Kammer, bei gleichzeitig niedrigeren Drücken im Bereich von 10^{-8} mbar bis 10^{-7} mbar, was sich positiv auf das UHV der Hauptkammer auswirkt. Außerdem stellt die Schleuse die Verbindung zur Präparationskammer dar.

Nicht sichtbar ist das Gaseinlass-System, welches direkt an der NSThM-Kammer – links in der Abbildung – angebracht wurde.

3.1.1 Präparationsmöglichkeiten

Für die gezielte Untersuchung von Adsorbaten ist es notwendig, saubere Substratoberflächen zu präparieren und diese mit dem Adsorbat zu beschichten. Dazu wurden unterschiedliche Präparationsmöglichkeiten durch thermisches Verdampfen in einer Präparationskammer sowie durch ein Gaseinlass-System direkt auf die gekühlte Probe im NSThM geschaffen. Anforderung war die Deposition von Schichten beziehungsweise Inseln mit Bedeckungen in der Größenordnung einer Monolage. Die bereits vorhandenen Präparationsmittel wie Ionen-Strahl-Ätzen und Heizen wurden ebenfalls in die Präparationskammer integriert, um Verschmutzungen in der Hauptkammer zu reduzieren.

²⁶Omicron NanoTechnology GmbH, 65232 Taunusstein, Deutschland.

²⁷Im Folgenden bezeichnet „Probe“ abstrakt das zu untersuchende Objekt oder konkret die zu untersuchende Oberfläche, im realen Experiment befindet sich die Probe fest auf dem „Probenhalter“ als Bauteil für Handhabung, Kontaktierung und Kühlung.

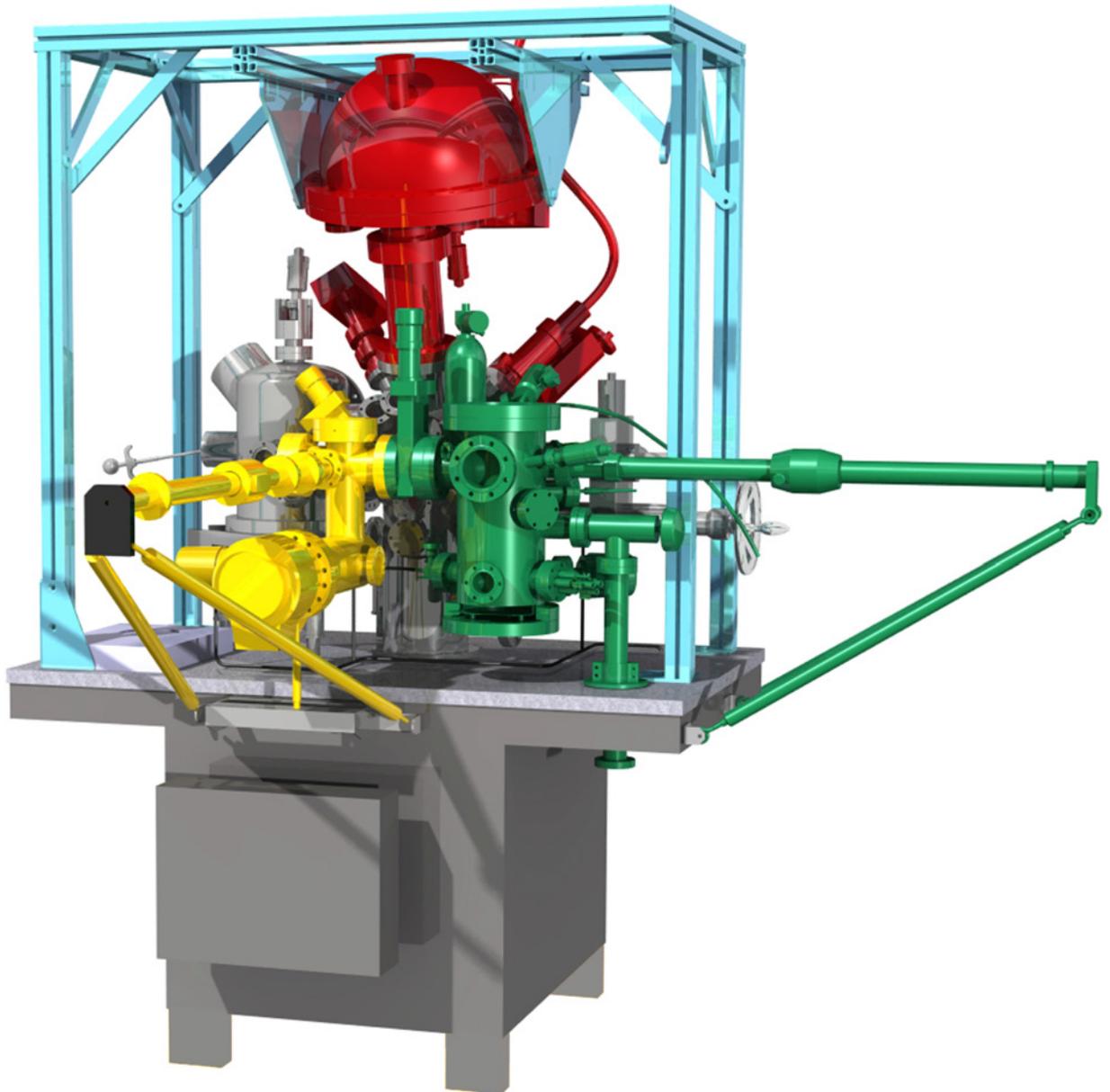


Abbildung 3.1: CAD-Darstellung der UHV-Anlage, Erweiterungen sind farbig dargestellt (Details siehe Text) [60].

3.1.1.1 Präparationskammer

Die Präparationskammer auf Basis eines 350 mm langen CF-150-Rohrkörpers ist über die neue Schleuse mit der Hauptkammer verbunden, wie in Abb. 3.1 zu erkennen. Der Probentransfer erfolgt über Lineartransferstäbe, die Präparationskammer ist über ein Plattenventil gegenüber der Schleuse abzudichten.

Abbildung 3.2 zeigt einen Schnitt durch die Präparationskammer, die einzelnen Baugruppen wurden zur Unterscheidung farblich kodiert. Im oberen Teil der Abbildung ist in **Orange** die **Probenaufnahme** zu sehen. Diese sitzt auf dem nach rechts aus dem Bild ragenden Lineartransferstab, der Probenhalter wird in dieser Probenaufnahme aus der Schleuse (montiert am Anschlussflansch auf der linken Seite) übernommen und ist um die Achse des Lineartransferstabs drehbar. Der Probenhalter sitzt zwecks thermischer Isolierung in keramischen Schienen und wird definiert elektrisch geerdet. Direkt über der Probeaufnahme befindet sich in **Dunkelgrün** ein **Strahlungsheizer**, welcher durch eine Rotationsdurchführung über den Probenhalter geschwenkt werden kann. Typischerweise nähert man das Heizelement bis auf 1 – 2 mm an die Rückseite des Probenhalters an, am Ort der Probe werden maximal 450 °C erreicht. Dahinter befindet sich in **Dunkelblau** eine **Ionen-Quelle**²⁸. Die Drehachse der Probenaufnahme befindet sich im Zentrum des Ionenstrahls, somit kann die Einfallsrichtung auf die Probe variiert werden. Dies ist insbesondere für das Ionen-Strahl-Ätzen von Sonden wichtig, welche im Vergleich zu Proben um 180° gedreht in der Probenaufnahme sitzen. Im Rahmen der hier geschilderten Experimente wurde die Ionen-Quelle mit Ar, O₂ und H₂ betrieben.

Unterhalb der Probenaufnahme befinden sich verschiedene Baugruppen für die Bedampfung der Proben. In **Violett** ist der Sensor eines **Schwingquarz-Schichtdickenmessgerätes**²⁹ dargestellt. Darunter befinden sich in **Hellgrün** die **Abschirmbleche**, welche die Bedampfung der eigentlichen Vakuumkammer sowie der Sichtfenster und der Baugruppen im oberen Abschnitt verhindern. Innerhalb dieser Abschirmbleche befindet sich in **Rot** die **thermische Verdampfer-Quelle**. In **Hellblau** schematisch dargestellt ist der **optische Zugang** über Spiegel, welcher eine visuelle Kontrolle von Füllstand, Zustand der Tiegel und Positionierung der Verdampfer-Quelle ermöglicht. Die Abschirmbleche erlauben Aufdampfen auf die Probe in der in **Gelb** schematisch dargestellten **freien Achse Probe-Aufdampfquelle**.

Die Präparationskammer verfügt daneben noch über eine eigenständige N₂-Belüftung, Druckmessung sowie die Möglichkeit, über ein Ventil eine separate Pumpe anzufanschen. Die Präparationskammer wird aktuell über die Schleuse auf einen Enddruck $< 5 \cdot 10^{-7}$ mbar evakuiert. Die Konstruktion der Präparationskammer erfolgte in der Arbeitsgruppe.

²⁸Typ IQ-11/35, SPECS Surface Nano Analysis GmbH, 13355 Berlin, Deutschland.

²⁹Hositrad Holland B.V., 3870 CC Hoevelaken, Holland.

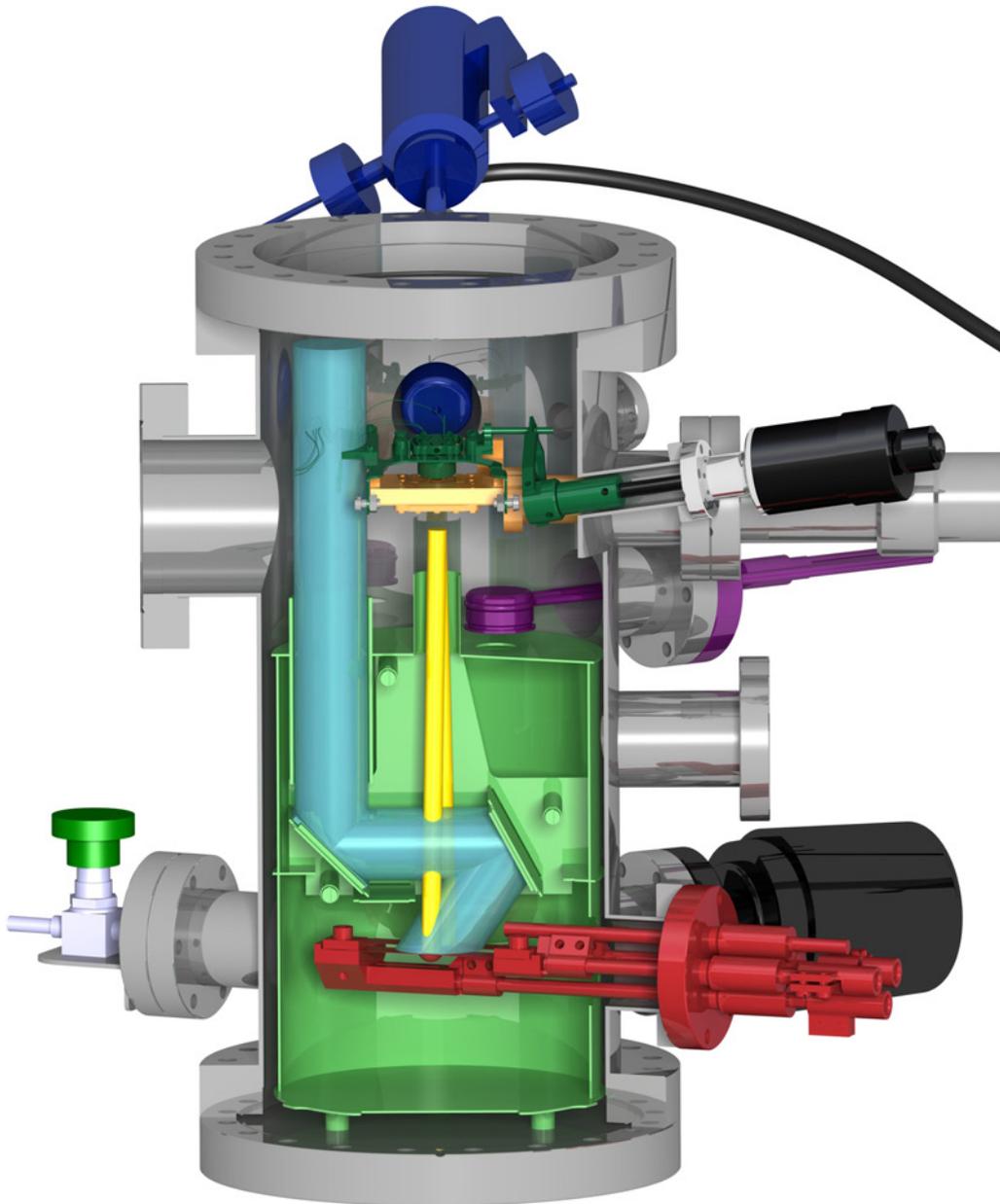


Abbildung 3.2: CAD-Schnitt-Darstellung der Präparationskammer. Die verschiedenen Komponenten sind farbig dargestellt (Details siehe Text) [60].

Verdampfer-Quelle Die in Abb. 3.3 in der Draufsicht dargestellte Verdampfer-Quelle wurde auf Basis einer CF-40 Hochstrom-Durchführung mit 4 Kontakten aufgebaut. Es besteht die Möglichkeit 2 Aufdampf-Schiffchen parallel einzubauen und abwechselnd zu betreiben. Koevaporation ist mit der vorhandenen Stromversorgung nicht möglich. Die Schiffchen sind durch eine Trennwand voneinander abgeschirmt, so dass keine wechselseitige Kontamination stattfindet.

Als maximale Größe können in der Länge auf ~ 75 mm gekürzte Schiffchen im Standardformat $4 \times 1/2$ inch verwendet werden, wie in der Abbildung auf der rechten Seite eingebaut. Über Adapter können auch kleinere Schiffchen im *microelectronics*-Format verwendet werden.

Daneben wurde, wie in Abb. 3.4 schematisch dargestellt, die Möglichkeit entwickelt, aus speziell konstruierten, keramischen Tiegeln aufzudampfen. Dabei wird der Tiegel durch umgebende W-Heizwendel getragen und ist von Strahlungsschilden aus Ta umgeben (davon ist in der Abbildung nur das hintere dargestellt), um eine höhere Temperatur zu erreichen. Dieser Aufbau ermöglicht zum einen das Verdampfen von Materialien wie Fe, welche mit Refraktärmetallen legieren und so die üblichen Aufdampfschiffchen zerstören. Zum anderen erlaubt die Form der Keramiktiegel einen Temperatursensor³⁰ durch Einkleben mit Keramikkleber thermisch gut angekoppelt zu montieren und damit temperaturgeregelt Materialien mit hohem Dampfdruck, wie NaCl oder organische Moleküle, aufzudampfen.

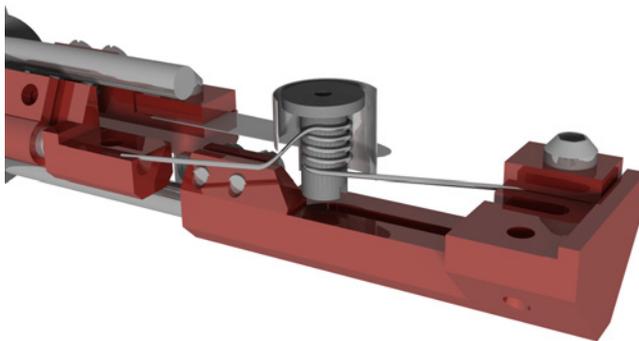


Abbildung 3.4: CAD-Darstellung des Verdampfers mit Keramiktiegel [60].



Abbildung 3.3: CAD-Darstellung: Verdampfer mit Schiffchen [60].

³⁰Verwendet wurden bis 550 °C spezifizierete PT100 Widerstände von UST Umweltsensortechnik GmbH, 98716 Geschwenda, Deutschland.

3.1.1.2 Gaseinlass-System

Zur Präparation von definierten H₂O-Schichten wurde ein Gaseinlass-System entwickelt. Dieses wurde in die NSThM-Kammer integriert, da in der gesamten Anlage ausschließlich das NSThM über die für die Adsorption notwendige Probenkühlung verfügt. Prinzipiell muss ein Gaseinlass-System das zu verwendende Gas in hochreiner Form mit einem sehr kleinen, regelbaren Massenfluss liefern. Dazu wurde der schematisch in Abb. 3.5 dargestellte Aufbau konstruiert.

Zentral befindet sich ein Vorratsbehälter für 5 – 10 ml H₂O aus rostfreiem Stahl (1.4301). Auf der rechten Seite der Zeichnung ist dieser über ein Ventil mit einer wechselnden Pumpenkombination³¹ zu evakuieren. Dies ist notwendig, um eine möglichst geringe Konzentration an unerwünschten Gasen neben H₂O zu erreichen. Dazu wird das H₂O im Vorratsbehälter mittels flüssig-N₂ tiefgekühlt, und anschließend die Restatmosphäre im Vorratsbehälter und Leitungssystem abgepumpt. Dies verringert die relative Konzentration für alle Substanzen mit höherem Dampfdruck als H₂O. Beim folgenden Erwärmen gasen die im H₂O gelösten Substanzen mit höherem Dampfdruck zuerst aus und können abgepumpt werden³². Dieses Verfahren wird mehrfach wiederholt, wodurch sowohl die Konzentration an gelösten Substanzen im H₂O abnimmt³³ als auch die H₂O-Konzentration in der Gasphase im Leitungssystem zunimmt.

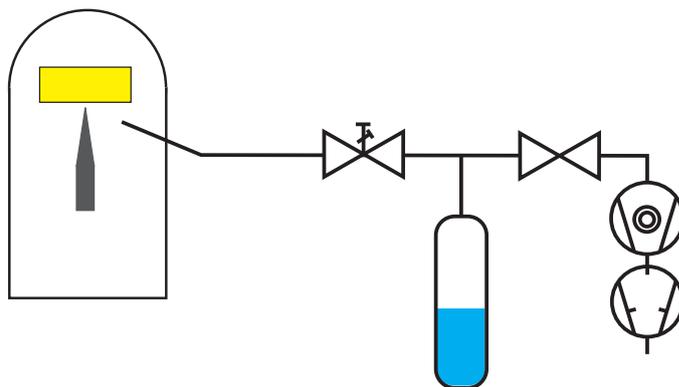


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Gaseinlass-Systems.

³¹Ideal wäre die Kombination aus einer beliebigen Turbomolekularpumpe mit einer leistungsfähigen Vorpumpe um hohe Gasflüsse zu pumpen. Eine derartige Kombination war nicht vorhanden. Verwendet wurden *Pfeiffer HiCube* Turbopumpstände oder *Edwards XDS-5/10* Scrollpumpen.

Pfeiffer Vacuum GmbH, 35614 Asslar, Deutschland.

Edwards GmbH, 85551 Kirchheim, Deutschland.

³²Dies entspricht der Vakuumdestillation, wobei man hier jedoch an dem Bestandteil mit niedrigerem Dampfdruck interessiert ist.

³³Zu diesem Zweck angewendet ist dieses Verfahren als *pump-freeze-thaw* in der Chemie üblich.

3 UHV-Infrastruktur: Probenpräparation und Analytik

Auf der linken Seite der Zeichnung ist der Vorratsbehälter über ein Leckventil³⁴ mit der UHV-Kammer verbunden, welches die Regelung von kleinen Gasflüssen erlaubt. Der Gasfluss wird über eine Leitung bis ~ 5 cm vor die eingekühlte Probe geführt. Als Maß für den Gaseinlass und damit die Aufdampftrate wird der Druckanstieg in der Hauptkammer beobachtet. Typische Werte für die Erzeugung von H₂O-Monolagen sind ein Druckanstieg um $1 \cdot 10^{-9}$ mbar für eine Minute. Durch den räumlichen Abstand der Druckmessung von der Probe kann allerdings daraus der Partialdruck an der Probe nicht bestimmt werden, dies verhindert den Vergleich mit Literaturwerten. Darüber hinaus hängt die real aufgedampfte Schichtdicke aufgrund der manuellen und damit trägen Bedienung des Ventils subjektiv vom Bediener ab.

Dieser Aufbau wurde bisher ausschließlich für Wasser verwendet. Ohne Umbauten könnten auch andere Flüssigkeiten mit vergleichbarem Dampfdruck aufgedampft werden, außerdem ist mit geringen Umbauten die hochreine und dosierte Einleitung von gasförmig vorliegenden Substanzen möglich. Dazu würde anstelle des Vorratsbehälters eine Verbindung zum Ventil oder Druckminderer des entsprechenden Gasbehälters angebracht, dieser Verbindungsbereich könnte dann evakuiert werden, um die Einleitung von Restgasen aus dem Leitungssystem zu verhindern.

³⁴Typ ZLVM940, VG Scienta Ltd, St Leonards-on-Sea, UK.

3.1.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die bestehende UHV-Anlage wurde um ein Auger-Elektronen-Spektroskopie-System erweitert, um qualitative Aussagen über den Erfolg verschiedener Reinigungs- und Präparationsmethoden zu ermöglichen.

Oberflächenanalytik mittels Auger-Prozess Im Auger-Prozess, schematisch dargestellt in Abb. 3.6, entsteht durch Anregung, zum Beispiel mittels eines hochenergetischen Elektrons, ein unbesetzter Zustand **a** in der K oder L-Schale. Dieser wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale **b** aufgefüllt, die dabei freiwerdende Energie kann in Form von Röntgenstrahlung oder durch Emission eines Auger-Elektrons aus einer höheren Schale **c** abgeführt werden, wobei die Energie über Coulomb-Wechselwirkung übertragen wird. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons ist in erster Näherung:

$$E_{\text{Auger}} = E_a - E_b - E_c \quad . \quad (3.1)$$

Diese Energie ist charakteristisch für ein Material. Da hauptsächlich energetisch tiefliegende Schalen beteiligt sind, ist diese Energie nur schwach von dem Bindungszustand des Materials abhängig³⁵.

Betrachtet man die freie Weglänge von Elektronen im Festkörper als Funktion der Energie, so zeigt diese ein Minimum mit unter 1 nm bei 20 eV und bleibt bis 1000 eV unter 5 nm [28]. Die Energien von Auger-Elektronen liegen in diesem Bereich. Dies bedeutet, dass ausschließlich die Auger-Elektronen aus einer oberflächennahen Schicht – mit entsprechender Dicke – die für die chemische Zusammensetzung charakteristische Energieverteilung aufweisen. Die Auger-Elektronen aus tieferen Schichten zeigen eine durch Stöße verbreiterte und damit nicht mehr materialspezifische Energieverteilung. Dies erlaubt, die atomare Zusammensetzung einer Probe oberflächensensitiv durch die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) zu untersuchen.

AES-Anlage Experimentell ist für AES eine Elektronenquelle zur Anregung sowie ein Elektronenenergie-Analysator notwendig, das vorliegende System verfügt zusätzlich über einen separaten Sekundärelektronendetektor.

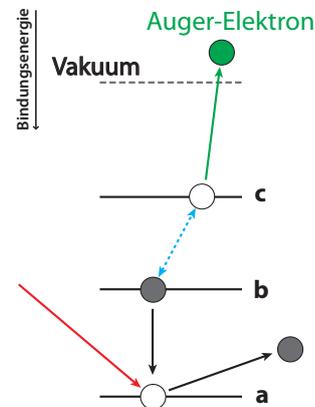


Abbildung 3.6: Energieschema der atomaren Übergänge beim Auger-Prozess.

³⁵Im Gegensatz zu Photoelektronenspektroskopie wie XPS/UPS, bei der Bindungen untersucht werden.

Elektronenquellen haben im Vergleich zu Röntgenquellen, mit welchen ebenfalls Auger-Prozesse anregbar sind, erhebliche technische Vorteile in Form eines fein fokussierbaren und ablenkbaren Strahls. Dies ermöglicht im Prinzip³⁶ den Betrieb als Raster-Elektronen-Mikroskop bei Detektion von Sekundärelektronen sowie als Raster-Auger-Mikroskop bei energetisch und räumlich aufgelöster Detektion von Auger-Elektronen (SEM/SAM). Die Anlage verfügt über eine *Omicron EKF 1000*³⁷ Elektronenquelle. Diese liefert bei 100 – 5000 eV Ströme bis 5 μA . Die Quelle verfügt nach Kantenkriterium über eine Auflösung von < 800 nm (Herstellerangabe), realistisch sind Strukturen von 10 – 50 μm zu erkennen³⁸.

Als Energieanalysator verfügt die Anlage über einen *Omicron EA 125*³⁷ Halbkugelanalysator mit einem 7-Kanal-Channeltron-Detektor. Mit einer Energieauflösung von unter 1 eV verfügt der Analysator über das Potential die Anlage zum XPS/UPS-System zu erweitern.

Darüber hinaus verfügt das System über einen separaten *Omicron SED*³⁷ Sekundärelektronendetektor. Dies erlaubt im SEM-Betrieb die schnelle Positionierung des Elektronenstrahls, um an definierten Positionen AES-Untersuchungen durchzuführen. Insbesondere bei den hier verwendeten, verhältnismäßig kompliziert aufgebauten Proben verhindert dies zum Beispiel Fehlmessungen auf dem Probenhalter.

³⁶Für AES ausgelegte Elektronenquellen emittieren im Vergleich zu SEM-Elektronenquellen einen erheblich größeren Strom, weisen damit aber auch einen größeren Strahldurchmesser auf, wodurch die Auflösung um mehrere Größenordnungen schlechter als die eines reinen SEM ist.

³⁷Omicron NanoTechnology GmbH, 65232 Taunusstein, Deutschland.

³⁸Bei der Abbildung mittels des Sekundärelektronendetektors treten auf dieser Längenskala massiv eingekoppelte Störungen (verm. durch das Stromnetz) auf, daneben ist der nicht korrigierbare Astigmatismus der Quelle zu beobachten. Somit verhindert auch die Bildgebung eine genaue Fokussierung des Strahls und damit eine höhere Auflösung.

3.2 Einkristall-Proben

Die bisher verwendeten Proben bestanden aus aufgedampften und getemperten Metallschichten aus Au sowie Ag und Pd auf Muskovit. Aufgrund der benötigten Zeit wurden typischerweise Schichtdicken von 100 – 500 nm verwendet. Die so erzeugten Au(111)-Oberflächen zeigen atomare Ebenen mit einer Ausdehnung $\sim 200 \times 200 \text{ nm}^2$ und ausgeprägter Oberflächenrekonstruktion. Die Erzeugung von qualitativ guten Oberflächen ist somit bereits mit dem vorhandenen Probensystem möglich. Problematisch ist dagegen die relativ dünne Schichtdicke. Bei einem Reinigungsschritt aus Ionen-Strahl-Ätzen und Tempern muss von einem Materialverlust von mindestens 10 – 20 nm ausgegangen werden. Um eine gute Oberflächenbeschaffenheit zu erreichen, sind bei einer neuen Probe 5 – 10 Reinigungszyklen notwendig. Bei der Nutzung der Probe als Substrat für Adsorbate wird die Oberfläche zum Teil täglich mehrfach frisch präpariert. Somit schränkt die vorhandene Schichtdicke die Lebensdauer der Proben merklich ein. Die daraus folgenden häufigen Probenwechsel und die notwendige Grundpräparation dauern unnötig lange. Aus diesen Gründen wurden Probenhalter für die Verwendung von kommerziell gefertigten Au(111)-Einkristallen entwickelt. Diese erlauben mit Dicken im mm-Bereich den Einsatz über längere Zeit mit häufiger Präparation.

Abbildung 3.7 zeigt die erste Version. Diese dient als Probenhalter für einen Au(111)-Einkristall³⁹ mit der Abmessung 10 mm \varnothing \times 1 mm Höhe. Er verfügt über die bereits in [6] beschriebene Möglichkeit der Probenheizung. Der Aufbau besteht, von unten nach oben, aus einer Grundplatte aus Stahl (1.4301) im *Omicron*-Format. Darauf folgt als zentrales Bauelement ein Kupferblock, welcher die Probe an die Kühlung koppelt. Darauf sind seitlich PT100 Widerstände als Heizelement sowie zur Temperaturmessung geklebt. Der Kupferblock ist von einem zweiteiligen Keramikkörper (Al_2O_3) umgeben, welcher die Kontaktflügel der Heizung trägt. Der obere Teil des Keramikkörpers ersetzt die zuvor verwendete Platine, welche zur mechanischen Halterung und elektrischen Kontaktierung im NSThM diente. Der Einkristall ist gegenüber dem Kupferblock mit einer 0,15 mm dicken Saphirscheibe bei guter thermischer Ankopplung elektrisch isoliert und wird mechanisch durch einen verschraubten Keramiküberwurf aufgepresst.

Im Gebrauch stellte sich dieser Probenhalter als zu kompliziert heraus. Zum einen lösen sich, vermutlich durch die thermische Verformung beim Tempern sowie durch die Vibrationen der Vakuumpumpen, die Verschraubungen. Zum anderen zeigt sich als Hauptproblem eine Verformung des Einkristalls durch das Aufpressen auf den Kupferblock. Dieser Effekt ist aufgrund der Geometrie verständlich, siehe Abb. 3.9, da der Kupferblock einen kleineren Durchmesser als der Einkristall und der Überwurf hat. Während der Konstruktion wurde

³⁹MaTecK GmbH, 52428 Jülich, Deutschland.

3 UHV-Infrastruktur: Probenpräparation und Analytik



Abbildung 3.7: Explosionszeichnung des Einkristallhalters, 1. Version, [60].

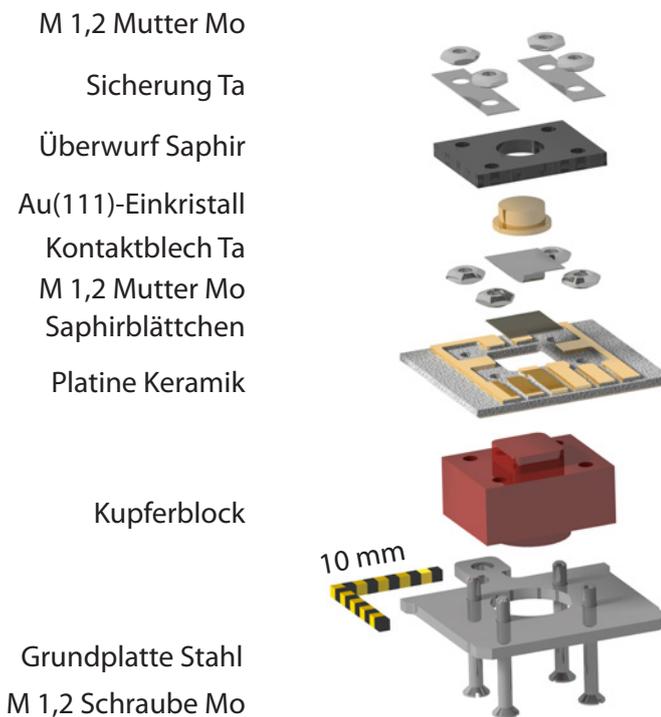


Abbildung 3.8: Explosionszeichnung des Einkristallhalters, 2. Version, [60].

dies aufgrund falsch eingeschätzter Plastizität des Einkristalls als unproblematisch betrachtet. Die makroskopische Verformung resultiert mikroskopisch in einer Oberfläche mit wenig ausgedehnten Ebenen und einer hohen Stufendichte, mit Stufenabstände von ~ 10 nm. Daneben zeigte die Probe die bereits beschriebene Problematik von sinkenden Isolierwiderständen.

Daher wurde eine zweite Version des Einkristall-Probenhalters entwickelt. Dabei wurden folgende Schwerpunkte in der Konstruktion berücksichtigt:

- Verspannungsarme Befestigung des Einkristalls
- Verwendung von „Standardkomponenten“ und einfach zu fertigenden Bauteilen
- Einfach austauschbare, robuste Komponenten
- Verwendung von hochtemperaturbeständigen Materialien in Probennähe

Der untere Teil der in Abb. 3.8 dargestellten Konstruktion aus Grundplatte, Kupferblock und Keramikplatine entspricht den bereits vorhandenen Probenhaltern. Darauf sitzt auf einer Saphirscheibe und einem Kontaktblech aus Ta der Au(111)-Einkristall⁴⁰. Dieser wird von einem Überwurf aus Saphir aufgedrückt. Dieser Überwurf ist das einzige speziell zu fertigende Bauteil. Als Material für die Schrauben und Muttern zur Befestigung wurde Mo gewählt, um die davon ausgehende Materialdiffusion zu verringern. Die Verschraubungen wurden durch Sicherungsbleche aus Ta gegen Lösen gesichert. Um den Einkristall verspannungsarm zu befestigen, wurde ein *hat-shaped*-Einkristall verwendet, bei welcher eine Montage ohne Kräfte auf die Oberfläche einfacher möglich ist. Abbildung 3.9 zeigt zum Vergleich schematisch die in den beiden Versionen auf den Einkristall wirkenden Kräfte.

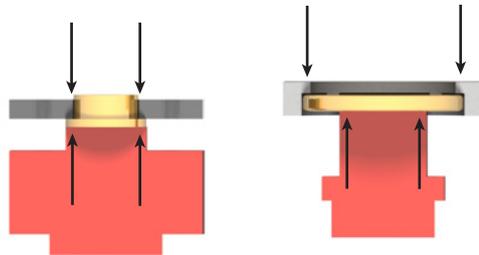


Abbildung 3.9: CAD-Schnitte der verschiedenen Probenhalter mit Darstellung der auf die Einkristalle wirkenden Kräfte [60].

⁴⁰MaTecK GmbH, 52428 Jülich, Deutschland.

3 UHV-Infrastruktur: Probenpräparation und Analytik

Die geschilderten Verformungen konnten bei der 2. Version des Einkristallhalters nicht mehr beobachtet werden, ebenso wenig das Lösen der Verschraubungen. Ein Problem der Einkristallhalter ist eine im Vergleich zu anderen Probenhaltern höhere Temperatur im eingekühlten Zustand im NSThM. Diese wurde zum Teil am Probenhalter direkt gemessen, zum Teil deuten auch die Ergebnisse von STM/NSThM-Messungen, zum Beispiel bei Adsorptionsversuchen mit H_2O oder durch unerwartet geringen Wärmeübertrag, auf eine höhere Proben temperatur. Dies wird vermutlich durch zwei Punkte verursacht: Die thermische Ankopplung der Probe an den Kupferblock ist wegen fehlender Verklebung verschlechtert. Außerdem wird der Kristall aufgrund des Überwurfs stärker an die schlecht gekühlte Platine angekoppelt, siehe dazu auch Kapitel B.2. Den Einkristall aufzukleben, würde diese Probleme lösen. Allerdings ist das Verkleben technisch und finanziell nicht sinnvoll, aufgrund der offenen Frage, ob diese Verklebung – zum Beispiel bei Degradation des Isolierwiderstandes der Probe – ohne Beschädigung des Einkristalls kontrolliert lösbar ist.

4 Experiment: Grundlagen und Definitionen

In diesem Kapitel werden einige allgemeine technische Details und Definitionen zur Durchführung und Darstellung der im nächsten Abschnitt geschilderten Experimente beschrieben. Darüber hinaus wird die für alle Versuche als Substrat genutzte Au(111)-Oberfläche vorgestellt.

4.1 Technische Details und Definitionen

In diesem Abschnitt werden in Kürze einige technische Details und Definitionen zusammengefasst, welche für die folgenden Experimente allgemein gelten.

Verwendete Messmodi Die einzelnen STM/NSThM-Messungen lassen sich in die folgenden Klassen unterteilen:

Normale Abbildung Die Sonde tastet die Oberfläche in *constant-current*-Abstandsregelung ab, die Topographie ergibt sich aus der z -Auslenkung des Raster-Piezos bei – auf einem vorgegebenen Wert – konstant gehaltenen Tunnelstrom, simultan dazu wird in NSThM-Messungen die Thermospannung beziehungsweise die daraus berechnete Temperaturdifferenz über der Sonde als Thermobild orts aufgelöst erfasst. Die Temperaturdifferenz ist nach Gl. (2.1) proportional zum Wärmestrom.

Gemessen wird somit der orts aufgelöste Wärmeübertrag über einen Vakuumspalt der – nicht messbaren – Breite 0,1 – 1 nm bei gleichzeitigem Elektronenfluss. Somit sind in diesem Betriebsmodus Tunnelstromartefakte zu erwarten.

z -Spektroskopie Die Sonde wird senkrecht zur Oberfläche verfahren. Dabei ist die z -Position relativ zum Tunnelkontakt definiert, weist damit grundsätzlich eine – zumindest innerhalb einer Spektroskopie konstante – Verschiebung von 0,1 – 1 nm zum Kernabstand auf. Simultan werden Tunnelstrom und Thermospannung erfasst.

Gemessen wird somit der Wärmeübertrag als Funktion des Abstands Sonde/Probe über einem Punkt der Oberfläche. Eventuelle Tunnelstromartefakte bei kleinen Abständen, bei denen noch ein messbarer Tunnelstrom fließt, sind durch Erfassen des Tunnelstroms erkennbar.

Multi-Pass *Multi-Pass* ist ein spezieller Abbildungsmodus der STM-Steuerung der Firma *Nanonis/Specs*⁴¹, welcher in den hier durchgeführten Experimenten dazu genutzt wird, den Wärmeübertrag in einem wählbaren Abstand zur Oberfläche orts aufgelöst abzubilden. Das Funktionsprinzip ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die Oberfläche wird zeilenweise zuerst im *constant-current*-Modus abgebildet, anschließend wird die Sonde mit einem Höhenversatz parallel zu der zuvor erfassten Trajektorie bewegt. In beiden Schritten werden die Thermospannung und der Tunnelstrom aufgezeichnet. Die Messungen weisen damit ebenfalls einen Fehler im Abstand Sonde/Probe durch die unbekannte Breite der Tunnelbarriere auf. Tunnelspannungsartefakte sind durch ausreichenden Höhenversatz vermeidbar, mögliches Auftreten von Artefakten ist in der Tunnelstrom-

⁴¹SPECS Surface Nano Analysis GmbH, 13355 Berlin, Deutschland.
SPECS Zurich GmbH, 8005 Zürich, Schweiz

messung erkennbar. Nachteilig ist die Verdopplung der Messdauer im Vergleich zur normalen Abbildung, was den Einfluss thermischer Driften vergrößert.

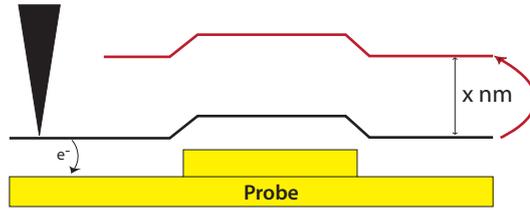


Abbildung 4.1: Prinzipskizze zum *Multi-Pass*-Messmodus. Die Sonde tastet eine Zeile im Tunnelkontakt ab (Schwarz), anschließend fährt die Sonde dieselbe Trajektorie mit $x \text{ nm}$ Höhenversatz ab (Rot). Veröffentlicht in [1].

Abbildungen: Interpretation der Thermobilder Bisher wurde idealisiert angenommen, dass die Thermospannung $V_{\text{Th, Id}}$ direkt dem Temperaturabfall über der Sonde entspricht. Praktisch ist bei allen Messungen zu beachten, dass die gemessene Thermospannung V_{Th} – primär durch den Verstärker – grundsätzlich um einen in der Regel unbekanntem und langsam driftenden Gleichspannungsanteil V_{Off} von der idealen Thermospannung $V_{\text{Th, Id}}$ differiert:

$$V_{\text{Th, Id}} = V_{\text{Th}} + V_{\text{Off}} \quad (= \dot{Q} R_{\text{Th}} S) \quad . \quad (4.1)$$

In Thermobildern wird, um in der graphischen Darstellung die Bildinformation hervorzuheben, nicht die mit V_{Off} fehlerbehaftete Thermospannung V_{Th} dargestellt, sondern der in Gl. (4.2) definierte Wert $\Delta V_{\text{Th}}(x,y)$ beziehungsweise die daraus abgeleitete Temperaturänderung $\Delta T(x,y)$:

$$\Delta V_{\text{Th}}(x,y) = \underbrace{(V_{\text{Th, Id}}(x,y) - V_{\text{Off}})}_{V_{\text{Th}}} - V_{\text{Th, kon}} \quad . \quad (4.2)$$

Der Wert $\Delta V_{\text{Th}}(x,y)$ wird durch Subtraktion des für die Dauer der Abbildung konstanten Anteils $V_{\text{Th, kon}}$ von der gemessenen Thermospannung V_{Th} berechnet. Da bereits V_{Off} unbekannt ist, enthält der Wert $V_{\text{Th, kon}}$ keine Informationen.

Der Wert $\Delta V_{\text{Th}}(x,y)$ entspricht der räumlich aufgelösten Thermospannungsänderung innerhalb der Abbildung. Die abgeleitete Temperaturänderung $\Delta T(x,y)$ ist die Temperaturänderung der Spitze der NSThM-Sonde um eine mittlere Temperatur durch unterschiedlichen Wärmeübertrag an unterschiedlichen Probenorten während einer Abbildung und wird im Folgenden als Thermosignal bezeichnet. Daher ist das Thermobild als Darstellung der räumlich aufgelösten Unterschiede des Wärmeübertrags innerhalb des abgebildeten Bereichs zu

interpretieren. Der absolute Wärmestrom ist ohne weitere Informationen nicht in den Daten enthalten.

Diese Umrechnung findet bei der graphischen Darstellung mit der Software *Gwyddion*⁴² statt. Wie bereits erwähnt, wurde als Seebeckkoeffizient für die Umrechnung der Thermospannungen ein Wert von 10 $\mu\text{V}/\text{K}$ für das Thermoelement Au/Pt angenommen, basierend auf den in [6] zusammengefassten Messungen.

Abbildungen: Interpretation der z-Spektroskopien Bei z-Spektroskopien wird die Thermospannung bis in Abstände erfasst, bei denen keine Thermospannungsänderungen mehr auflösbar sind. Die Thermospannung in diesem Bereich wird als Null definiert, damit entspricht die Thermospannungs- beziehungsweise Temperaturdifferenz-Änderung innerhalb einer Spektroskopie der absoluten Änderung des Wärmestroms durch Nahfeldeffekte als Funktion des Abstandes Sonde/Probe.

Abbildungen: Technische Details Dargestellte Messgrößen zu STM/NSThM-Experimenten sind Topographie, Thermospannung oder das daraus berechnete Thermosignal $\Delta T(x,y)$ und Tunnelstrom. Zur Darstellung wurde neben der Software *Gwyddion*⁴² für die dargestellten Graphen *Origin*⁴³ verwendet. Zur statistischen Auswertung sowie Kurvenanpassung wurden *Origin* sowie *MATLAB*⁴⁴ verwendet.

In den Bildunterschriften sind die Bildgröße sowie die Bezeichnung des Rohdatensatzes, der Name der Probe sowie der Sonde⁴⁵ aufgeführt. Als Regelgrößen sind bei den Abbildungen Tunnelstrom und Tunnelspannung angegeben, dabei gibt die Tunnelspannung die Potentialdifferenz der Probe zu der auf Masse liegenden Sonde an. Sofern keine Temperaturangaben aufgeführt sind, wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Angaben zur Proben- temperatur sind zum Teil gemessene Temperaturen des Probenhalterkörpers, zum Teil wurden die Temperaturen auf Basis der Kryostat-Temperatur berechnet. Der abgeschätzte Fehler bei den Temperaturangaben ist ± 5 K, bedingt durch die variierenden Wärmewiderstände im Aufbau der Probenhalter sowie deren Ankopplung an die Kühlung.

Die Topographie-Abbildung zeigt die Oberfläche in *constant-current*-Abstandsregelung abgetastet. Die Höheninformation der Topographie ist – bis auf 2

⁴²(Auswerteprogramm von Rastersondenmikroskopiedaten, Open Source, gwyddion.net, Version 2.28-2.31).

⁴³Origin 8G, OriginLab Corporation, Northhampton, USA.

⁴⁴Version R2011a, MathWorks, 85737 Ismaning, Deutschland.

⁴⁵STM-Sonden aus W wurden nicht individuell bezeichnet. Bei den für diese Sonden regelmäßig verwendeten Reinigungsprozeduren ist mit massiven Veränderungen zu rechnen, welche die Unterschiede zwischen individuellen Sonden übersteigen.

Ausnahmen – im Farbverlauf Schwarz-Rot-Weiß (Schwarz = Tief) kodiert dargestellt. Die Daten wurden zur Darstellung nivelliert⁴⁶. Soweit nicht anders aufgeführt, wurden die Topographie-Daten nicht gefiltert.

Im Thermobild ist das ortsaufgelöste Thermosignal $\Delta T(x,y)$ beziehungsweise bei Cr-NSThM-Sonden die Thermospannung dargestellt⁴⁷. Das Thermosignal $\Delta T(x,y)$ ist im Farbverlauf Schwarz-Blau-Weiß (Schwarz = größerer Wärmeübertrag) kodiert dargestellt. Die Daten werden nivelliert⁴⁶, wodurch das Signal von Artefakten aufgrund von Verstärkerdrift bereinigt wird. Außerdem wird das Thermosignal durch Fourierfilterung⁴⁸ bei Netzfrequenz sowie Vielfachen von elektromagnetisch eingestreuten Störungen gefiltert. Das Maximum innerhalb der Abbildung wird als Bezugspunkt mit dem Wert 0 K definiert, was der Subtraktion von $V_{\text{Th, kon}}$ in Gl. (4.2) entspricht. In den durchgeführten Experimenten, bei denen durchweg mit gekühlten Proben gearbeitet wurde, entspricht ein kleinerer (negativer) Wert für das Thermosignal $\Delta T(x,y)$ einer stärkeren Abkühlung der Sonde durch einen höheren Wärmeübertrag zur Probe.

An dieser Stelle soll betont werden, dass der Wertebereich der Farbskala der einzelnen Abbildungen ausschließlich in Hinblick auf die Darstellung von räumlichen Variationen des Wärmeübertrags innerhalb einer Abbildung (in Druckqualität) gewählt wurde. Dies führt zu scheinbar starken Unterschieden des Wertebereichs des Thermosignals $\Delta T(x,y)$ zwischen verschiedenen Abbildungen. Ein deutliches Beispiel ist Abb. 5.15, welche einen Wertebereich von 2,2 K aufweist. Dies wird nicht durch eine tatsächliche starke Änderung des Wärmeübertrags innerhalb der Abbildung verursacht, sondern ist durch eine Störung im oberen Bereich bedingt. Schließt man diesen Bereich aus, so reduziert sich der Wertebereich um den Faktor ~ 10 , ohne dass die Farbverteilung im Rest der Abbildung in Druckqualität verändert erscheint. Somit ist der Wertebereich der Farbskala nicht direkt als Maß für die Variation des Wärmeübertrags zwischen verschiedenen Abbildungen zu interpretieren, die Farbskala kodiert ausschließlich die Verteilung des Wärmeübertrags innerhalb einer Abbildung.

Der Tunnelstrom kann technisch bedingt bei positiver Tunnelspannung Werte von 0 – (–50) nA, bei negativer Tunnelspannung Werte von 0 – 50 nA annehmen. Scheinbare Abweichungen von diesem Wertebereich bei einigen Abbildungen sind Artefakte der graphischen Darstellung. Der Tunnelstrom ist im Farbverlauf Schwarz-Blau-Grün-Weiß (Weiß= größere Tunnelspannung) kodiert dargestellt. Die Daten wurden nicht gefiltert.

Die *Nanonis*-STM-Steuerung speichert die Zeilen (Schnelle Rasterrichtung, in

⁴⁶Mögliche verwendete Gwyddion-Funktionen: *plane leveling, profiles leveling, three-point leveling, facet leveling, polynomial background removal, leveling along user-defined lines, scar removal*.

⁴⁷Siehe dazu Kapitel A.3.

⁴⁸Gwyddion-Funktionen: *1D and 2D FFT filtering*

der Abbildung horizontal) nach Rasterrichtung (nach links/rechts) in unterschiedlichen Abbildungen. Sofern nicht anders beschrieben, zeigen die dargestellten Abbildungen die Rasterrichtung von links nach rechts. Die langsame Rasterrichtung hat einen geringen Einfluss auf die Abbildung, wurde daher bei der Auswahl der dargestellten Abbildungen nicht berücksichtigt. Die meisten Abbildung sind mit einer Auflösung von 304×304 Bildpunkten aufgenommen, einige Abbildungen haben eine höhere Auflösung.

AES-Spektren sind in der üblichen differenzierten Form $dN(E)/dE$ dargestellt. Die Rohdaten wurden mit *Origin 8G* differenziert und geglättet.

Verwendete Messgeräte Für die vorgestellten STM und NSThM-Experimente wurde ausschließlich das bereits beschriebene NSThM auf Basis eines *Omicron*⁴⁹ *VT-STM* mit einer *Nanonis*⁵⁰ STM-Steuerung benutzt. Zur Messung der Thermospannung wurden mehrere baugleiche *Stanford Instruments*⁵¹ *SR-560* Spannungsverstärker genutzt, deren analoges Ausgangssignal mit der *Nanonis*-STM-Steuerung erfasst wurde. Die Spannungsverstärker werden über Akkumulatoren betrieben und verfügen über interne Filter. Typischerweise wurden Tiefpass-Filter mit Abschneidefrequenzen von 1 – 10 kHz verwendet. Für AES-Experimente wurde ausschließlich die in Kapitel 3 beschriebene *Omicron*-Anlage an der UHV-Kammer benutzt. Die abgebildeten REM-Aufnahmen wurden, sofern nicht anders vermerkt, mit einem von der Firma *FEI*⁵² hergestellten Mikroskop vom Typ *Helios Nanolab 600i* aufgenommen. Alternativ zu der in Kapitel 3 beschriebenen Präparationskammer wurden Sonden und Proben in einer von der Firma *Pfeiffer*⁵³ hergestellten Beschichtungsanlage vom Typ *PLS 500* bedampft.

Verwendete Proben und Sonden In Tabelle 4.1 werden die in den beschriebenen Experimenten verwendeten NSThM-Sonden mit Details zu Aufbau und Verwendung aufgelistet, in Tabelle 4.2 entsprechend die Proben. Die Proben wurden zwischen den verschiedenen Adsorbaten durch Ionen-Strahl-Ätzen und Tempern gereinigt, bis keine Adsorbate mittels STM zu beobachten waren.

⁴⁹Omicron NanoTechnology GmbH, 65232 Taunusstein, Deutschland.

⁵⁰SPECS Surface Nano Analysis GmbH, 13355 Berlin, Deutschland.
SPECS Zurich GmbH, 8005 Zürich, Schweiz

⁵¹Stanford Research Systems Inc., Sunnyvale, USA.

⁵²FEI EUROPE, Eindhoven, Niederlande.

⁵³Pfeiffer Vacuum GmbH, 35614 Asslar, Deutschland.

T640	Ursprünglich mit ~ 20 nm Au bedampft, wurde zur Untersuchung von Fe-Inseln eingesetzt. Zuletzt wurde diese Sonde testweise mit Fe überdampft (< 5 nm).
T646	Mit ~ 20 nm Au bedampft.
FeTh2	Die Rohlinge der Serie FeTh waren ursprünglich für Versuche mit Fe als äußere Schicht vorgesehen. Nach Abbruch wurde FeTh2 stattdessen mit ~ 100 nm Au bedampft. Sonde wurde an H_2O verwendet.
FeTh7	Ebenfalls mit ~ 100 nm Au bedampft, wurde an NaCl verwendet.
TCr1	Mit ~ 150 nm Cr bedampft, wurde an NaCl und PTCDA verwendet.

Tabelle 4.1: In den beschriebenen Experimenten genutzte NSThM-Sonden.

AuFe2	Ursprünglich ~ 200 nm Au auf Glimmer, wurde als Substrat für Fe-Inseln benutzt.
AuFe3	Ursprünglich ~ 200 nm Au auf Glimmer, wurde als Substrat für Fe- und FeO-Inseln benutzt. Anschließend auch als Substrat für H_2O und NaCl-Inseln verwendet.
AuW1	Ursprünglich ~ 200 nm Au auf Glimmer, wurde als Substrat für H_2O -Inseln benutzt.
EK1	Au(111) Einkristall von <i>MaTeck</i> ⁵⁴ .
EK2	Au(111) Einkristall von <i>MaTeck</i> . Wurde für NaCl und PTCDA verwendet.

Tabelle 4.2: In den beschriebenen Experimenten genutzte Proben.

4.2 Vorstellung Substrat

Au(111) Bei allen durchgeführten Experimenten diente die Au(111)-Oberfläche als Substrat für die unterschiedlichen Adsorbate. Diese Oberfläche wurde auch bei den vorrangenden NSThM-Experimenten genutzt, insofern bleibt das Probensystem vergleichbar und eventuelle Veränderungen in NSThM-Untersuchungen können einfacher den Adsorbaten zugeordnet werden.

Außerdem weist die Au(111)-Oberfläche eine Oberflächenrekonstruktion auf, welche für das Wachstum von Adsorbatschichten von Bedeutung ist. Die kleinere Koordinationszahl der Oberflächenatome einer Au(111)-Oberfläche führt zu einer kleineren Bindungslänge, die resultierende Oberflächenspannung führt zu einer Oberflächenrekonstruktion [61]. Die oberste Atomlage enthält dabei 4,55 % mehr Atome als die darunterliegenden Schicht. Diese können sich auf dem unterliegenden *fcc*-Gitter sowohl an den *fcc*-Positionen als auch an den *hcp*-Positionen anordnen. Beide Möglichkeiten in entlang einer Raumrichtung abwechselnden Bereichen zu nutzen, ist energetisch günstig, wobei die *fcc*-Bereiche eine geringere potentielle Energie haben und entsprechend größer sind. Die Breite der *fcc*-Bereiche beträgt 4,4 nm, die der *hcp*-Bereiche 1,9 nm. Die Atome zwischen den beiden Bereichen sitzen räumlich 20 pm höher auf Zwischenpositionen und bilden die parallel laufenden Wälle der Oberflächenrekonstruktion [62]. Dabei sind aufgrund der Symmetrie des unterliegenden Gitters drei um 120° zueinander gedrehte Anordnungen der Wälle zueinander möglich. Auf einer ideal rekonstruierten Oberfläche bilden die Wälle eine *zick-zack*-Struktur mit Richtungsänderungen um abwechselnd $\pm 120^\circ$ alle 12-16 nm, was in Anlehnung an das als Fischgrätmuster (*herringbone*) bekannte Textilmuster als *herringbone*-Struktur bezeichnet wird. Real kommen, wie in Abb. 4.2 zu sehen, sowohl längere Strecken parallel laufender Wälle als auch verschiedene Anordnungen von $\pm 120^\circ$ -Richtungsänderungen vor, auch die Vereinigung der Wälle in U- oder Y-Förmigen Strukturen sind häufig. In der Tunnelstrom-Abbildung (b) ist besonders gut der Verlauf der Wälle über atomare Stufen hinweg zu beobachten⁵⁵.

Für einige der folgenden Experimente ist die genaue atomare Struktur an diesen Richtungsänderungen von Bedeutung. An der Hälfte der Knicke haben zwei Atome eine um 1 größere oder kleinere Koordinationszahl, was zum Teil in der STM-Abbildung als Erhöhung erscheint, wie in Abb. 4.3. Diverse Adsorbate kondensieren mit höherer Wahrscheinlichkeit an diesen Positionen. Dies ermöglicht experimentell zum einen die Erzeugung von periodischen Struk-

⁵⁵Die Information ist ebenso in der Abbildung der Topographie enthalten, dort aufgrund des Größenverhältnisses zwischen Stufen und Rekonstruktion in der farblichen Darstellung der Daten schlecht sichtbar zu machen. Die Regelgröße, im STM der Tunnelstrom, zeigt aufgrund der durch die endliche Bandbreite der Regelschleife bedingten Trägheit grundsätzlich die Ableitung der Topographie.

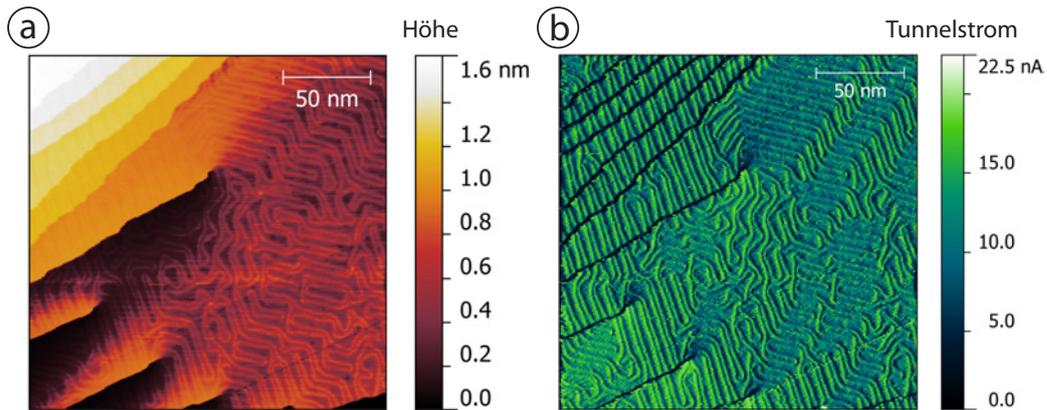


Abbildung 4.2: (a) STM-Aufnahme einer Au(111)-Oberfläche mit *herringbone*-Rekonstruktion, (b) Tunnelstrom.

(W-Sonde, EK1, $200 \times 200 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung -500 mV , Tunnelstrom 15 nA , Datensatz 014(13.10.2011).)

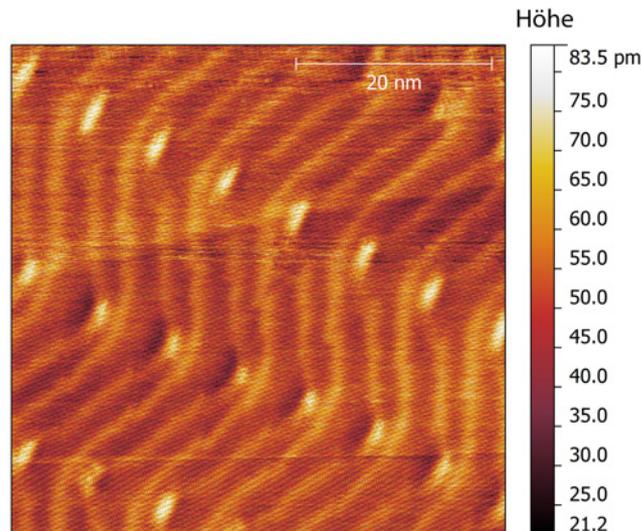


Abbildung 4.3: STM-Aufnahme einer Au(111)-Oberfläche mit *herringbone*-Rekonstruktion. Die Fehlstellen an den Knicken sind deutlich in der Abbildung zu erkennen.

(W-Sonde, AuW1, $50 \times 50 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 500 mV , Tunnelstrom 100 pA , Datensatz 008(16.02.2012).)

turen aus Adsorbat-Inseln, zum anderen überhaupt erst die Bildung kleiner Inseln, welche ohne diese Kondensationspunkte zu größeren Inseln diffundieren würden, beziehungsweise welche sich durch den Mangel an Kondensationspunkten überhaupt nicht bilden würden. Abbildung 4.4 zeigt diesen Effekt

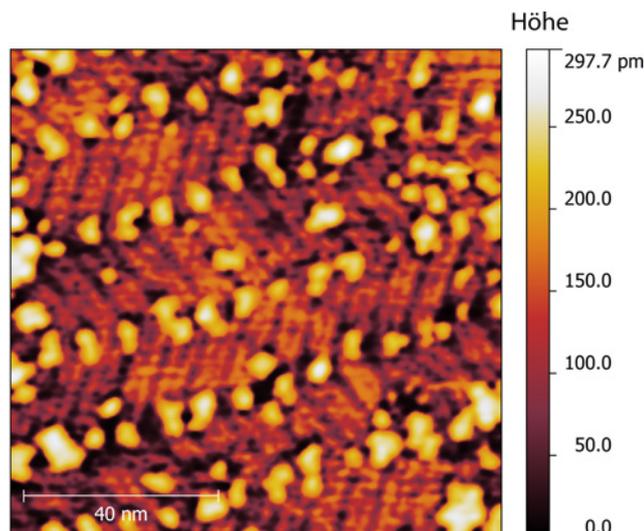


Abbildung 4.4: STM-Aufnahme von Fe-Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche mit *herringbone*-Rekonstruktion. Deutlich ist die bevorzugte Adsorption der Fe-Inseln an den Knicken der Oberflächenrekonstruktion zu erkennen.

(W-Sonde, AuFe₃, 100 × 100 nm², Tunnelspannung -700 mV, Tunnelstrom 20 nA, gefiltert, Datensatz 008(24.09.2011).)

für Fe-Inseln. Daneben bildet die Oberflächenrekonstruktion von Au(111) ein sehr hilfreiches Merkmal sowohl für den Erfolg der Oberflächenpräparation als auch für die Auflösung eines STM beziehungsweise hier NSThM: Einige häufige vorliegende Verunreinigungen wie O – also Luftkontakt – oder S, welcher sehr gut an Au bindet, führen zur Aufhebung der Rekonstruktion. Daher wird das Vorliegen der Rekonstruktion häufig als erstes, einfach zu detektierendes Anzeichen für eine erfolgreiche Oberflächenpräparation angesehen. Für die STM-Abbildung stellt die Auflösung der Oberflächenrekonstruktion ein zusätzliches Bewertungskriterium zwischen der Auflösung atomarer Stufen und der Auflösung der einzelnen Atome dar.

Präparation Au(111)-Schichten auf Glimmersubstrat wurden, wie in [63] beschrieben, in der *Pfeiffer*-Beschichtungsanlage aufgedampft. Es wurde Au (Reinheit 99,99 %) von *Umicore*⁵⁶ sowie Glimmer (Muskovit V1, Best.-Nr. G250-7) von *Plano*⁵⁷ verwendet.

Die *in-vacuo*-Präparation der Proben erfolgt – wie allgemein in der Oberflächenphysik üblich – durch Ionen-Strahl-Ätzen und Tempern. Ionen-Strahl-Ätzen wurde in der Präparationskammer bei einem Basisdruck < 2 · 10⁻⁷ mbar durchgeführt. Der Gasfluss zur Ionen-Quelle wurde auf einen Kammerdruck

⁵⁶Umicore AG & Co. KG, Hanau-Wolfgang, Deutschland.

⁵⁷Plano GmbH, 35578 Wetzlar, Deutschland.

von $2 - 3 \cdot 10^{-6}$ mbar eingeregelt. Es wurde mit Beschleunigungsspannungen von $500 - 5000$ V gearbeitet, die Dauer betrug $5 - 15$ min. Dabei ist der Abtrag und damit der Reinigungseffekt proportional zu Zeit und steigt mit der Beschleunigungsspannung. Als Gase wurden Ar, H₂ oder O₂ benutzt. Anschließend wurden die Proben in der Hauptkammer im UHV getempert, primär um die Schäden vom Ionen-Strahl-Ätzen zu beheben, aber auch um die Probe durch thermische Desorption von weiteren Adsorbaten zu reinigen. Die Probe wurde typischerweise innerhalb von 20 min auf $400 - 450$ °C geheizt, im Folgenden wurde die Heizleistung $10 - 20$ min konstant gehalten, wobei sich die Temperatur um weitere 50 °C erhöhte. Anschließend wurde die Heizung abgestellt. Die Gesamtdauer eines Reinigungszyklus bis zum Überprüfen mittels STM – an Raumtemperatur – dauert mit dem notwendigen Abkühlen mindestens 5 h.

Proben erreichten in der Regel den optimalen Zustand nach $5 - 10$ Zyklen aus Ionen-Strahl-Ätzen und Tempern. Danach wurden Proben typischerweise $1 - 2$ -mal pro Woche gereinigt.

4 Experiment: Grundlagen und Definitionen

5 Experiment: NSThM an Adsorbaten

In diesem Abschnitt werden, nach einem kurzen Rückblick auf bisher unerklärte Phänomene zur Motivation der Fragestellung, die durchgeführten NSThM-Experimente an verschiedenen Adsorbaten beschrieben. Das Kapitel schließt mit einer Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse, einem Vergleich mit den theoretischen Erwartungen sowie der Erfahrungen mit dem experimentellen Aufbau.

5.1 Einleitung: Bekannte Phänomene

Als Einleitung und ausführlichere Motivation für die Untersuchung von verschiedenen Adsorbaten auf Au(111)-Oberflächen wird hier auf einige Effekte eingegangen, die bei früheren Experimenten beobachtet wurden. Diese Experimente versuchten, den Wärmeübertrag an optimal präparierten, sauberen Au(111)-Oberfläche zu messen.

Grundsätzlich war zu beobachten, dass Größe und Abklinglänge des Wärmeübertrags langfristig – über Stunden oder Tage hinweg – eine breite Streuung aufwies. Dies ist auch bei einem Vergleich von Messungen der Abstandsabhängigkeit aus mehreren Jahre zu beobachten. Kontrastierend dazu zeigten direkt aufeinanderfolgende Messungen des abstandsabhängigen Wärmeübertrags innerhalb einer Serie oft nur geringe Streuung.

Neben dieser zeitlichen Streuung trat ebenfalls wiederholt das Phänomen einer räumlich scharf begrenzten, massiven Erhöhung des Wärmeübertrags an einzelnen Orten auf. In den zugehörigen Topographie-Abbildungen wiederum waren an den entsprechenden Orten keine prägnanten Strukturen zu erkennen, im Gegensatz zum Beispiel zu der bereits vorher wiederholt beobachteten Erhöhung des Wärmeübertrags an Kanten.

Abbildung 5.1 zeigt beispielsweise die NSThM-Aufnahme einer durch Ionenstrahl-Ätzen und Tempern gereinigten Au(111)-Oberfläche. Im Thermobild (b) ist auf einem Bereich von ca. $100 \times 50 \text{ nm}^2$ eine deutliche Erhöhung zu erkennen. In der Abbildung der Topographie (a) ist im entsprechenden Bereich eine Vertiefung von $\sim 500 \text{ pm}$ ohne diskrete Strukturen zu sehen, die sich über mehrere atomare Stufen der Au(111)-Oberfläche erstreckt. Im Tunnelstrom ist – in Rasterrichtung von links nach rechts – vor der Position eine leichte Erhöhung, dahinter eine leichte Verringerung zu beobachten. Solche Bereiche mit erhöhtem Wärmeübertrag wurden wiederholt beobachtet, dabei konnte durch z-Spektroskopien und *Multi-Pass*-Aufnahmen gezeigt werden, dass der erhöhte Wärmeübertrag deutlich weiter reicht als der Tunnelstrom. Allerdings wiesen die z-Spektroskopien zum Teil auch starke Unstetigkeiten auf. Solche Sprünge wurden bisher als Anzeichen für Wärmeleitung über abreißende Adsorbatbrücken interpretiert.

Zusammen folgt daraus die Hypothese von Adsorbat-Inseln an den Orten mit erhöhtem Wärmeübertrag, welche die beobachteten Effekte erklären würde: Für bestimmte Adsorbate – die insbesondere keine elektronischen Zustände im zugänglichen Energiebereich besitzen und darüber hinaus die Zustandsdichte der Oberfläche verändern – ist es möglich, dass sie bei einer Abbildung mittels STM als Vertiefung erscheinen. Das Fehlen von diskreten Strukturen im STM-Bild wäre in diesem Modell durch eine dreidimensionale, amorphe Struktur ohne definierte Lagen oder eine größere Beweglichkeit im Vergleich zum Substrat erklärbar.

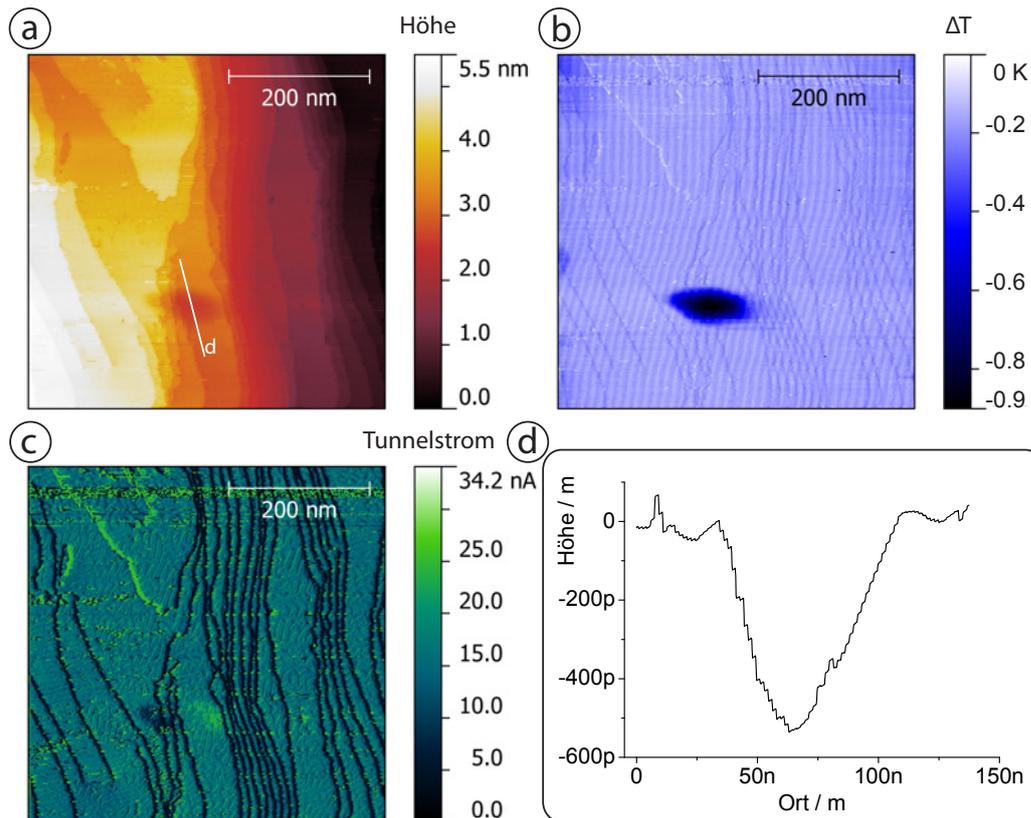


Abbildung 5.1: NSThM-Aufnahme einer Au(111)-Oberfläche, durch wiederholtes Ionen-Strahl-Ätzen und Tempern präpariert. Im Thermobild (b) ist eine deutliche lokale Erhöhung des Wärmeübertrags zu erkennen. Am selben Ort zeigt die Topographie (a) eine leichte Vertiefung ohne scharfe Strukturen. Im Höhenprofil (d) ist eine Tiefe von ~ 500 pm abzulesen. Im Tunnelstrom (c) ist (in Rasterrichtung) vor der Position eine leichte Erhöhung, dahinter eine leichte Verringerung zu beobachten.

(T 646, 500×500 nm², Tunnelspannung -2 V, Tunnelstrom 5 nA, Proben temperatur 140 K, Datensatz 020(28.10.2011).)

Der Einfluss von Adsorbaten auf den Wärmeübertrag ist grundsätzlich über unterschiedliche Mechanismen erklärbar:

- Die Sonde ist geometrisch näher am Substrat, der Wärmeübertrag nimmt ausschließlich aufgrund der Abstandsänderung zu.
- Die Sonde kontaktiert das Adsorbat mechanisch, die Erhöhung des Wärmeübertrags ist die einsetzende Wärmeleitung durch das Adsorbat.
- Das Adsorbat erhöht den evaneszenten Wärmeübertrag.

Die Fragestellung, ob und welche dieser Hypothesen für welches Adsorbat zutrifft, soll in den folgenden Versuche untersucht werden.

5 Experiment: NSThM an Adsorbaten

Durchgeführte Experimente

In den folgenden Abschnitten werden die durchgeführten NSThM-Experimente dargestellt, welche den Einfluss von unterschiedlichen, definierten Adsorbaten auf den Nahfeld-Wärmeübertrag untersuchen.

Die Auswahl der Adsorbate erfolgte mit dem Ziel, Materialien zu testen, deren Vorliegen als Adsorbat wahrscheinlich ist oder welche von der theoretischen Beschreibung ausgehend einen Einfluss auf den Nahfeld-Wärmeübertrag haben sollten. Natürlich musste auch die experimentelle Realisierbarkeit gegeben sein, was zum Beispiel typische Lösungsmittel oder in der Theorie häufig gewählte Materialien wie SiC ausschließt⁵⁸.

In chronologischer Reihenfolge wurden NSThM-Untersuchungen an den folgenden Adsorbaten durchgeführt, wobei in Stichworten die in den jeweiligen Kapiteln genauer vorgestellten, für den Wärmeübertrag bedeutenden Eigenschaften aufgeführt sind:

Eisen (Eisen(II)-oxid)

Erhöhter elektrischer Widerstand, (phononische Anregung im IR).

Wasser

Stark erhöhter elektrischer Widerstand, vibronische Anregung im IR, im UHV mögliche Verunreinigung.

Natriumchlorid

Stark erhöhter elektrischer Widerstand, phononische Anregung im IR, erhöhter Wärmeübertrag über Bildladungen theoretisch beschrieben.

3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid

Erhöhter elektrischer Widerstand, vibronische Anregung im IR, Modellsystem für kohlenstoffhaltige Verunreinigungen.

⁵⁸Lösungsmittel sind eine labortypische Verunreinigung, die üblichen Lösungsmittel sind allerdings bei den in unserem Aufbau erreichbaren Probertemperaturen zu mobil, um sie abbilden zu können. SiC lässt sich nur durch Kathodenzerstäubung (*sputter deposition*) aufbringen, wofür die Technik nicht vorhanden ist.

Eisen

5.2 Fe

Einleitung Als erstes Probensystem wurde Fe auf Au(111) untersucht. Die Wahl dieses Materialsystems war insbesondere durch frühere NSThM-Untersuchungen [6, 8] begründet, in denen eine Erhöhung des Wärmeübertrags an den Kanten von Au-Nanopartikeln auf Au(111) und dendritischen Au-Inselstrukturen auf *Highly Ordered Pyrolytic Graphite* (HOPG) festgestellt wurde. Diese Experimente beruhten allerdings auf einer Probenpräparation an Luft, in Verbindung mit nasschemischen Methoden, oder einem eher problematischen Substrat. Durch nasschemische Synthese erzeugte Nanopartikel müssen durch eine Ligandenhülle stabilisiert werden. Bei der in [8] genutzten Präparation wurden die Nanopartikel darüber hinaus als Nanopartikel-Polymer-Suspension auf das Substrat aufgebracht. Somit handelte es sich primär um eine kohlenstoffhaltige Adsorbatschicht auf dem Substrat, welche im Anschluss durch O- oder H-Plasma entfernt werden sollte. Eine mit den aktuellen Reinigungsverfahren vergleichbare *in-vacuo*-Reinigung wurde nicht durchgeführt, beziehungsweise würde beim Tempern auch zur Zerstörung der Nanopartikel führen. Oberflächenanalytische Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung der Proben wurden nicht durchgeführt. Beim zweiten Probensystem HOPG lösen sich häufig Graphen-Flocken, darüber hinaus wurden die in [6] beschriebenen Proben in einer externen Aufdampfanlage präpariert und nicht weiter gereinigt. Zusammengefasst kann damit durch überbleibende Liganden oder lockere HOPG-Flocken nicht von einer sauberen Oberfläche ausgegangen werden. Auch an atomaren Stufen auf Au(111) wurde wiederholt eine Signatur im Thermobild beobachtet, allerdings schwächer ausgeprägt.

Als Hypothese wurde eine Erhöhung des Wärmestroms durch Kanteneffekte angenommen. Zur Überprüfung wurde nach einem Probensystem gesucht, welches durch UHV-Präparation erzeugte Nanostrukturen mit definierten Kanten zeigt. Nach diesen Kriterien wurde Fe auf Au(111) als Probensystem gewählt. Die Präparation und STM-Abbildung ist in der Literatur umfangreich beschrieben [64–68].

Darüber hinaus weist Fe – im Volumen – einen um den Faktor 10 erhöhten spezifischen elektrischen Widerstand im Vergleich zu Au auf. Damit bietet sich die Möglichkeit, den Einfluss relativ kleiner Änderungen des spezifischen elektrischen Widerstands – im Vergleich zu NaCl oder PTCDA – auf den Wärmeübertrag zu untersuchen. Eine weitere Erhöhung des elektrischen Widerstands ist durch die Oxidation zu FeO möglich.

Probensystem Aufgedampftes Fe wächst bei Bedeckungen < 1 Monolage pseudomorph in fcc(111)-Struktur [69]. Bevorzugte Nukleationspunkte sind die 120° -Knicke der Au(111)-*herringbone*-Rekonstruktion [64, 66]. An diesen Posi-

tionen ist der Abstand der Au-Atome mit $\sim 0,26$ nm kleiner als auf dem Rest der Oberfläche mit $\sim 0,28$ nm, was zu geringer verspanntem und damit energetisch günstigerem Fe-Schichtwachstum führt [65]. Dies ist in Abb. 5.2 oder 4.4 zu erkennen. Fe-Inseln wachsen zusätzlich bevorzugt an atomaren Stufen des Substrates, dort ebenfalls an bestimmten Punkten relativ zu der Oberflächenrekonstruktion, so dass kammartige Strukturen entstehen, wie im grün markierten Bereich in Abb. 5.2 zu erkennen. Bei Schichtdicken über 3 Monolagen erfolgt weiteres Wachstum in bcc-Struktur, entsprechend der bei Raumtemperatur normal vorliegenden Struktur von Fe [65].

Fe-Inseln können nach [70, 71] durch Tempern in O_2 zu FeO-Inseln oxidiert werden. FeO-Inseln sind entsprechend der (111)-Ebenen der Steinsalz-Struktur von Volumen-FeO aus einer Monolage Fe und einer darüber liegenden hexagonalen Lage O aufgebaut [71].

Fe hat einen spezifischen elektrischen Leitwert von $11 \cdot 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$ im Volumenkörper bei Raumtemperatur [72]. FeO ist ein Halbleiter mit einen spezifi-

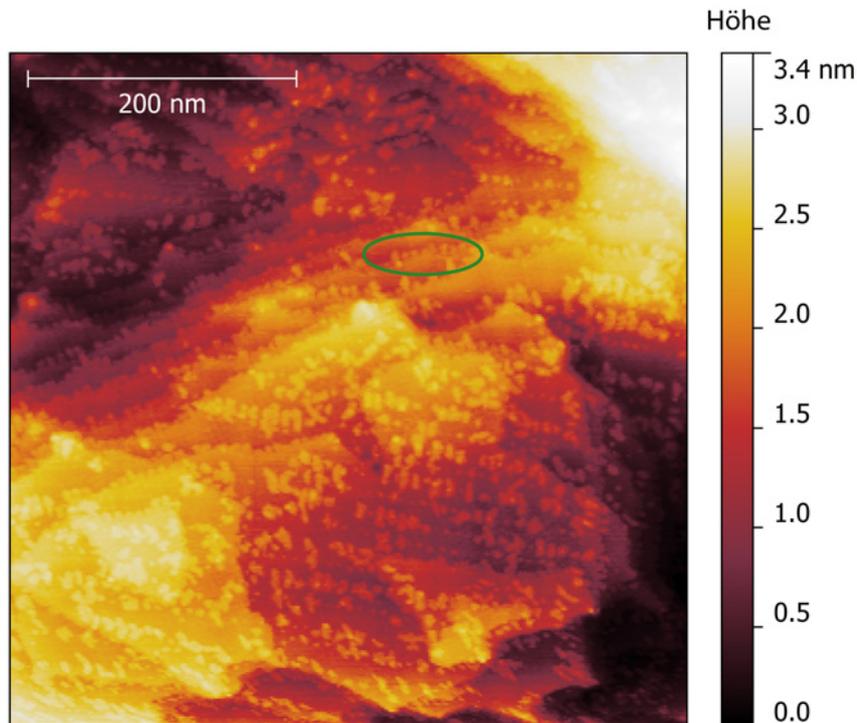


Abbildung 5.2: STM-Aufnahme von Fe-Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche. Zu erkennen ist das geordnete Wachstum der Fe-Inseln durch bevorzugte Adsorption an Kanten und der Oberflächenrekonstruktion.

(W-Sonde, AuFe₂, 500×500 nm², Tunnelspannung -700 mV, Tunnelstrom 5 nA, Datensatz 001(20.09.2011).)

schen elektrischen Leitwert von $\sim 100 (\Omega\text{m})^{-1}$ bei 140 K [73,74]. FeO zeigt im mittleren IR Absorption bei 40–45 meV [75]. Fe ist im Volumenkörper ferromagnetisch, FeO ist antiferromagnetisch [76]. Fe-Monolagen-Inseln auf Au(111) werden sowohl als ferromagnetisch [77] als auch möglicherweise antiferromagnetisch [78] beschrieben. Antiferromagnetische Fe-Inseln sind auch auf anderen Substraten bekannt [79]. Zu den magnetischen Eigenschaften von FeO-Inseln auf Au(111) sind keine Literaturquellen bekannt, auf anderen Substraten – Pt(111) – sind FeO-Inseln antiferromagnetisch [80]. Damit erfüllen diese Probensysteme nicht die Voraussetzungen der theoretischen Beschreibung aus Kapitel 2.2.2, welche von nicht-magnetischen Materialien ausging.

Präparation von Fe-Inseln Die Fe-Inseln wurden durch thermisches Verdampfen von Fe in der Präparationskammer aus W-Schiffchen – beziehungsweise später Keramiktiegeln – auf gereinigte Au(111)-Substrate erzeugt. Als Rohmaterial wurde Fe mit einer Reinheit von 99,9 % von *MaTeck*⁵⁹ (Produkt-nr. 009206/Ch.301006) verwendet. Zu technischen Details des Aufdampfens sei auf den abschließenden Abschnitt *Technische Bewertung* dieses Kapitels verwiesen.

Andere Metalle wie Co, Mn Cr und Ni zeigen ähnliches Verhalten, sind aber zum Teil technisch schwieriger aufzudampfen⁶⁰ [81–84]. Diese Metalle haben die Eigenschaft, nicht mit dem Au-Substrat zu legieren. Ähnliches Wachstum zeigt zum Beispiel auch Ag, legiert aber mit der Probe und verhindert damit eine wiederholte Präparation der Probe.

Präparation von FeO-Inseln In weiteren Versuchen wurden Fe-Inseln nach [70,71] zu FeO-Inseln oxidiert⁶¹. Dazu wurde eine Probe mit aufgedampften Fe-Inseln in der Präparationskammer bei einer Probentemperatur von ~ 400 °C für 2 min einem O₂-Partialdruck von $3 \cdot 10^{-6}$ mbar ausgesetzt. Dieser Prozess führte zur Bildung weniger, größerer Inseln, wie in Abb. 5.3 (b) zu beobachten. Nach der Oxidation war keine besondere räumliche Anordnung der Inseln mehr zu beobachten. Zum Vergleich zeigt Teilabb. (a) dieselbe Probe vor der Oxidation.

⁵⁹MaTeck GmbH, 52428 Jülich, Deutschland.

⁶⁰Ni benötigt höhere Temperaturen, Cr sublimiert, wodurch die Aufdampftrate instabil und nicht vorhersagbar ist. Dies könnte sich bei Cr unter Verwendung von sog. *chrome-plated-rods* als Aufdampfquellen relativieren, welche zur Zeit dieser Versuche noch nicht verfügbar waren

⁶¹Mit der vorhandenen Technik kann allerdings die Bildung anderer Fe-Oxide nicht ausgeschlossen werden, die Vermutung FeO basiert auf der gewählten Präparation.

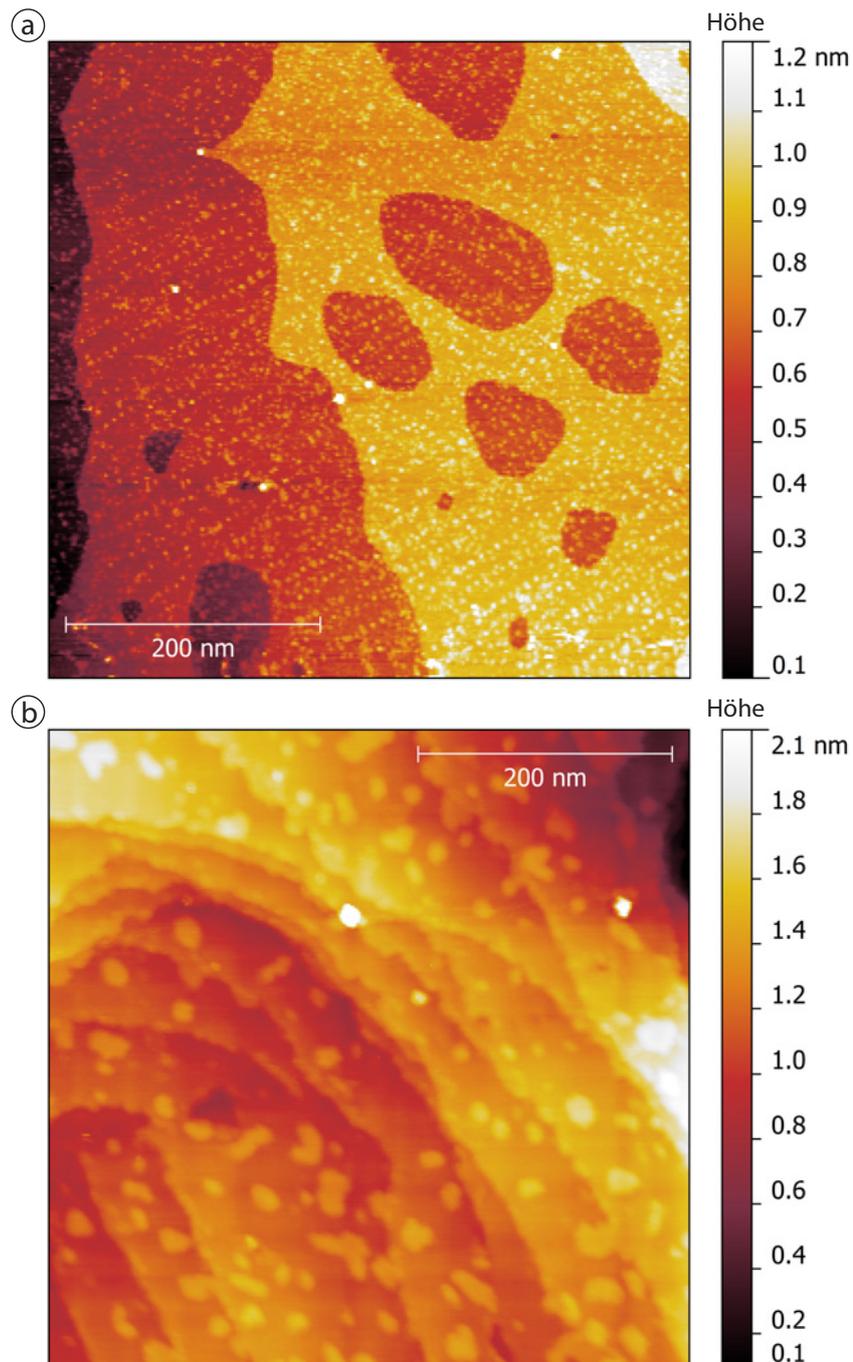


Abbildung 5.3: (a) STM-Aufnahme von Fe-Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche vor der Oxidation. (b) STM-Aufnahme von FeO-Inseln, erzeugt durch Tempern von Fe-Inseln bei 400 °C mit $3 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 -Partialdruck für 2 min. (a) und (b) zeigen dieselbe Probe.

((a)T640, AuFe₃, 500×500 nm², Tunnelspannung 500 mV, Tunnelstrom 1 nA, Datensatz 021(22.01.2012),

(b)T640, AuFe₃, 500×500 nm², Tunnelspannung 500 mV, Tunnelstrom 2 nA, Datensatz 022(18.01.2012).)

NSThM an Fe-Inseln Der im NSThM-Experiment beobachtete Einfluss von Fe-Inseln auf den Wärmeübertrag wird im Folgenden an einigen Messungen beispielhaft gezeigt.

Abbildung 5.4 (a) zeigt einen $500 \times 500 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt mit Fe-Inseln, angeordnet auf der Oberflächenrekonstruktion. Im Thermobild (b) sind die Strukturen der Stufen und der Fe-Inseln zu erkennen. Im Tunnelstrombild (c) sind dieselben Strukturen zu beobachten. Daher muss von einem deutlichen Einfluss der in Kapitel 2.36 beschriebenen Tunnelstromartefakte ausgegangen werden. So ist die Größe des Thermo-Signals an den Fe-Inseln vergleichbar mit der Größe des Signals an den Au-Stufen. Das räumlich scharf begrenzte Signal an den Stufen wiederum dürfte hauptsächlich durch Übersprechen des Tunnelstroms verursacht sein. Dies ist in Teilabb. (b) deutlich an den beiden umschlossenen Lücken der obersten Atomlage im unteren Bereich zu sehen, bei denen die linken Kanten eine Verringerung, die rechten Kanten eine

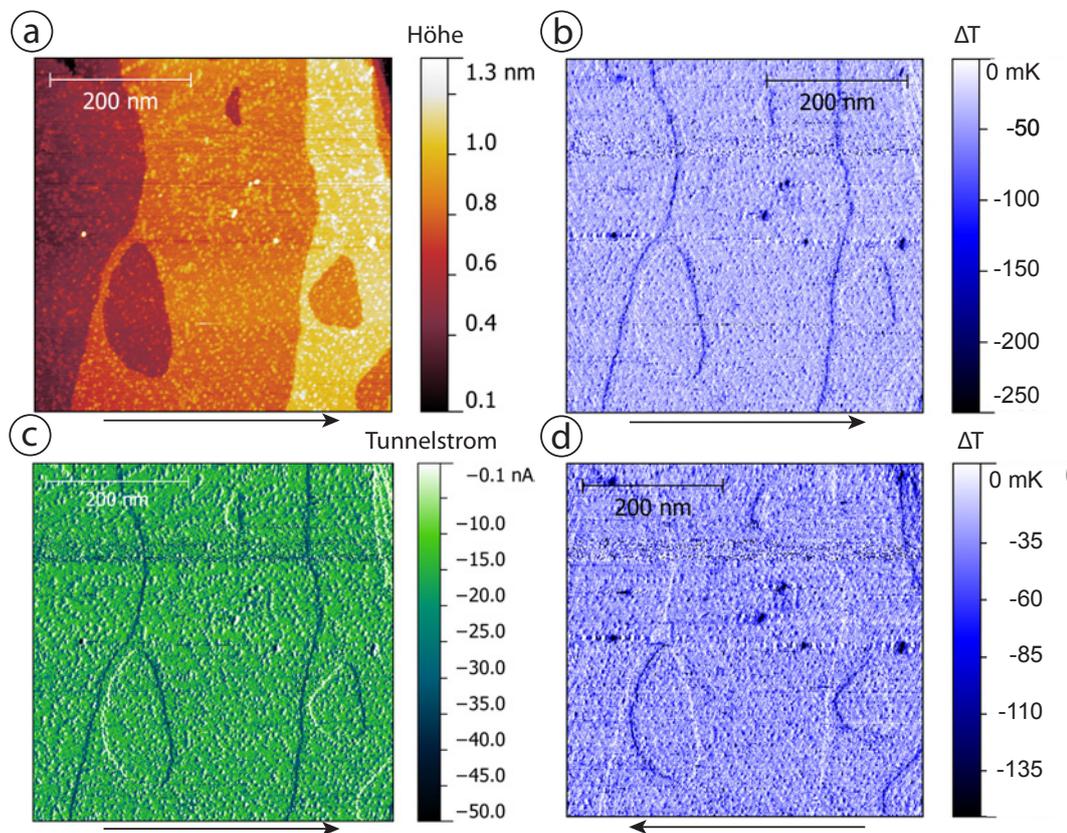


Abbildung 5.4: NSThM-Aufnahme von Fe-Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche. (a) Topographie, (b)/(d) Thermobild Rasterrichtung nach rechts/links (durch Pfeile gekennzeichnet) (gefiltert), (c) Tunnelstrom.

(T640, AuFe₃, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 500 mV, Tunnelstrom 2 nA, Proben temperatur 140 K, Datensatz 009(18.01.2012).)

scheinbare Erhöhung des Wärmeübertrags zeigen. Ursache dafür ist – bei einer Raster-Richtung von links nach rechts – eine Verringerung/Erhöhung des Tunnelstroms durch Regelartefakte bei einer abfallenden/ansteigenden Stufe. In der entgegengesetzten Rasterrichtung in Teilabb. (d) tritt der Effekt entsprechend verändert auf. Bei einer realen Änderung des Wärmeübertrags wäre die Abhängigkeit von der Orientierung der Stufe nicht plausibel.

Eine Möglichkeit, diese Korrelationen zwischen Tunnelstrom und Thermospannung statistisch zu untersuchen, ist die Darstellung der Thermospannung als Funktion des Tunnelstroms für alle einzelnen Bildpunkte einer Abbildung. In der entsprechenden Darstellung der Daten aus Abb. 5.4 in Abb. 5.5 ist eine deutliche Korrelation der beiden Signale zu erkennen. Der Korrelationskoeffizient ist $0,46$. Eine angepasste Gerade hat die Steigung $292 \pm 2 \Omega$. Geht man von Gl. (2.2) und der Hypothese aus, das Thermospannungssignal ausschließlich als Artefakt zu betrachten, so ist dies der Widerstand des Außenleiters der NSThM-Sonde. Der Wert liegt im realistischen Wertebereich, somit ist es glaubhaft, dass die Veränderungen im Thermobild durch Tunnelstromartefakte dominiert sind.

Insgesamt ist eine eventuelle Veränderung im Wärmeübertrag an Fe-Inseln nicht nachweisbar, die beobachteten Strukturen sind dominiert durch Tunnelstromartefakte. Die durchgeführten z-Spektroskopien wiesen gleich starke Streuungen wie in den bisher durchgeführten NSThM-Experimenten auf.

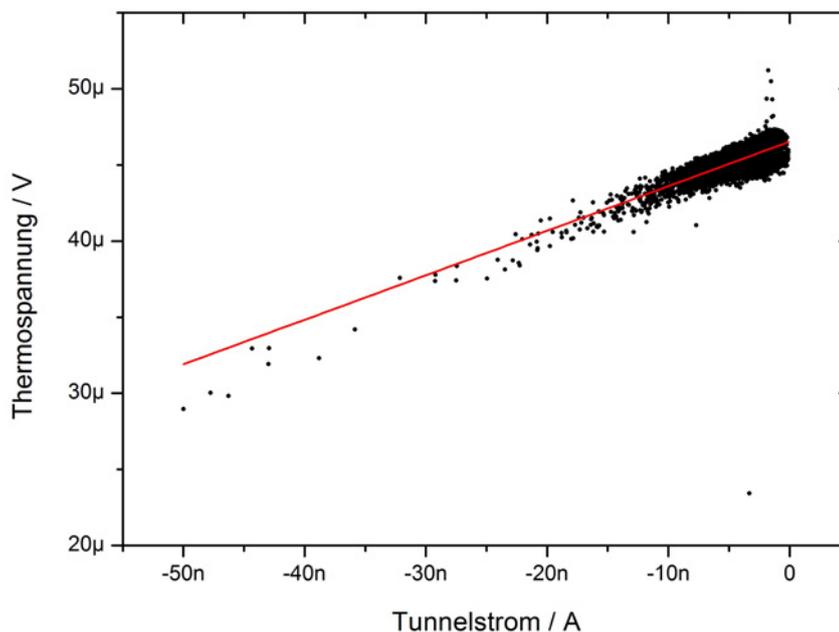


Abbildung 5.5: Darstellung der Thermospannung als Funktion des Tunnelstroms für alle einzelnen Bildpunkte aus Abb. 5.4. Eine Korrelation zwischen Tunnelstrom und Thermospannung ist deutlich zu erkennen. (Rohdaten. Zwei Datenpunkte liegen außerhalb des dargestellten Bereichs.)

NSThM an FeO-Inseln Abbildung 5.6 und 5.7 zeigen NSThM-Abbildungen von FeO-Inseln. In den Thermobildern sind die FeO-Inseln – primär durch ihre Kanten – aufzulösen. Ein Teil der Messungen zeigt eine leichte Verringerung des Wärmestroms über den Inseln, wie in Abb. 5.6 (b) zu erkennen, wobei dies bei der bisherigen Datenlage nicht als signifikanter Effekt betrachtet werden kann.

Die den Wärmestrom dominierenden Punkte sind weiterhin nicht der präparierten Struktur zuzuordnen und entsprechen in der Topographie nur flachen Vertiefungen, wie in Abb. 5.7 (b) deutlich zu erkennen.

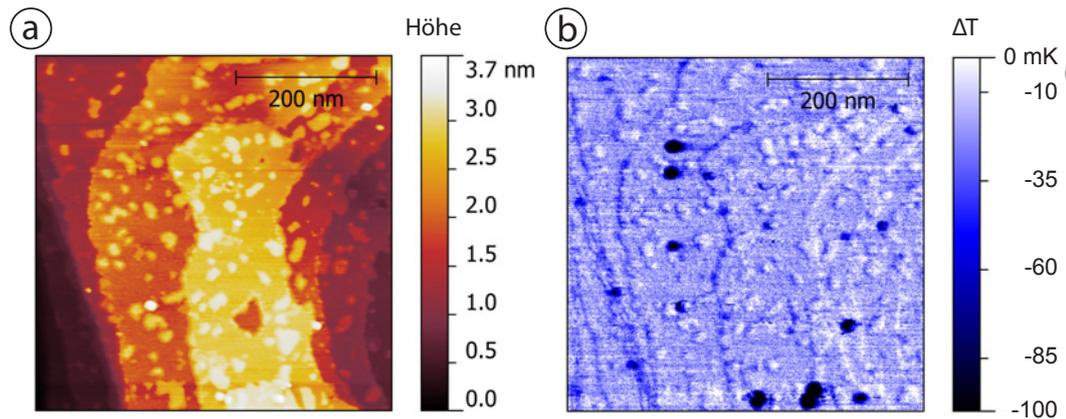


Abbildung 5.6: NSThM-Aufnahme von FeO-Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche. (a) Topographie, (b) Thermobild (gefiltert).

(T640, AuFe3, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 500 mV, Tunnelstrom 1 nA, Proben temperatur 125 K, Datensatz 016(22.01.2012).)

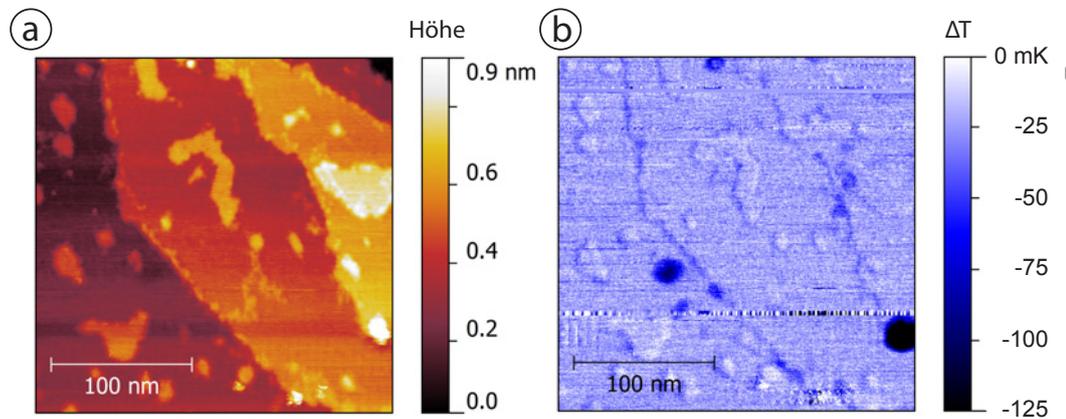


Abbildung 5.7: NSThM-Aufnahme von FeO-Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche. (a) Topographie, (b) Thermobild (gefiltert).

(T640, AuFe3, $250 \times 250 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 500 mV, Tunnelstrom 1 nA, Proben temperatur 125 K, Datensatz 013(22.01.2012).)

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse Die Experimente zeigen insgesamt keinen signifikanten Einfluss von Fe- oder FeO-Inseln auf den Wärmeübertrag. Die räumlich aufgelöste Abbildung der Inseln in Thermobildern ist primär durch Tunnelstromartefakte an den Kanten verursacht. Z-Spektroskopien zeigen die gleiche Streuung wie sie an Au(111)-Oberflächen auftritt.

Vermutlich durch die im Folgenden geschilderten technischen Probleme wurden die Messungen oft durch unsaubere Proben beeinträchtigt.

Datenbasis Es wurden 401 Abbildungen untersucht, davon 257 STM-Messungen und 144 NSThM-Messungen.

Technische Bewertung Das Aufdampfen von Fe ist mit der vorhandenen Technik problematisch. Dies liegt in der benötigten Temperatur und der Eigenschaft von Fe begründet, mit Refraktärmetallen zu legieren.

Die letztgenannte Eigenschaft führt während des Aufdampfens aus den üblichen Schiffchen aus W oder Ta beim Aufschmelzen des Fe sofort zur Diffusion des Fe in das glühende Schiffchen, wobei dieser Prozess im makroskopischen Maßstab stattfindet⁶². Die entstehende Legierung hat geänderte elektrische und mechanische Eigenschaften im Vergleich zum Refraktärmetall. Dies führt häufig schnell – unter 1 min – zum Reißen des Schiffchens. In der Regel bricht das Schiffchen beim Abkühlen. Der Wechsel ist zeitaufwendig und verhindert Sauberkeit durch häufiges Belüften der Präparationskammer. Daneben zeigt die Aufdampfrate im zeitlichen Verlauf erhebliche Sprünge, vermutlich bedingt durch die mit den geänderten elektrischen Eigenschaften variierende Heizleistung. Damit ist eine annähernd konstante Aufdampfrate für die Dauer einer Präparation nicht zu erreichen, wodurch die Präparation praktisch nicht reproduzierbar ist.

Aus diesem Grund wurde versucht Fe aus Al₂O₃-Keramik-Tiegeln aufzudampfen, welche von umgebenden Heizwendeln aus W erhitzt werden. Aufgrund der schlechteren Ankopplung des Fe-Aufdampfmaterials – durch den Tiegel – an die Heizquelle wurde dabei eine höhere Leistung benötigt, was zu weiteren Problemen führte:

- Die benötigte Temperatur wurde bei maximaler Leistung erst mit zusätzlich angebrachten Hitzeschildern direkt um den Tiegel erreicht. Dabei war die Position dieser Schilde, bei einem Wechsel des Tiegels oder Filaments, nicht genau genug reproduzierbar um bei gleicher Leistung eine gleiche Rate zu liefern.

⁶²Dabei wird visuell beobachtbar flüssiges Fe in der Größenordnung einiger mm³ innerhalb von Sekunden vom Schiffchen aufgesogen.

- Der Keramiktiegel wird von der Glühwendel gehalten, diese wird im Betrieb plastisch, so dass sich die Position des Tiegels verändert. Durch eine Veränderung des Abstandes zu den Hitzeschilden sowie der Ausrichtung des Tiegels verändert sich die Aufdampftrate am Ort der Probe.
- Die Vakuumdurchführung erwärmte sich stark, wobei die zulässige Erwärmungsrate nach Herstellerangaben überschritten wurde.
- Die abgegebene Leistung führte zur Erwärmung weiterer Einbauten in der Vakuumkammer, was durch die resultierende Desorption zu einer deutlichen Verschlechterung des Drucks auf Werte $> 1 \cdot 10^{-5}$ mbar führte. Damit ist auch mit einer zusätzlich erhöhten Verunreinigung zu rechnen.
- Der Al_2O_3 -Tiegel wurde bis zum lokalen Aufschmelzen direkt am Heizfilament erhitzt (Schmelzpunkt Al_2O_3 2072 °C). Bei diesen Temperaturen ist ein nennenswertes Verdampfen von Al_2O_3 zu erwarten [85].

Zusammenfassend muss bei dem Versuch, dünnste Fe-Schichten mit entsprechend kleiner Rate aufzudampfen, von Verunreinigungen aufgrund der Bedingungen während der Präparation ausgegangen werden. Dies wurde durch AES-Untersuchungen bestätigt. Insbesondere sind die formell reinen Fe-Schichten vermutlich immer teilweise oxidiert. Darüber hinaus waren die Aufdampfraten und damit die Probenpräparation schlecht reproduzierbar.

Wasser

5.3 H₂O

Einleitung In einer früheren Arbeit [6] wurde dargestellt, dass die Möglichkeit von adsorbiertem H₂O auf Oberflächen unter den im NSThM-Experiment vorliegenden Bedingungen nicht ausgeschlossen werden kann. Daher wurde in den im Folgenden beschriebenen Experimenten gezielt der Einfluss von H₂O auf NSThM-Messungen durch die kontrollierte Adsorption untersucht. Zu H₂O als Molekül im Allgemeinen und zur Adsorption an Oberflächen im Besonderen existieren diverse Arbeiten, Übersichtsartikel [86, 87] und Bücher [88]. Daher wird hier ausschließlich H₂O auf Au(111)-Oberflächen im experimentell zugänglichen Temperaturbereich vorgestellt.

Probensystem Die Struktur von H₂O lässt sich, wie in Abb. 5.8 (a) dargestellt, vereinfacht durch eine tetraedische *sp*³-Hybridisierung des O-Atoms beschreiben, wobei zwei Hybridorbitale mit den beiden H-Atomen binden. Dabei beträgt der Kernabstand 95,7 pm, der Winkel zwischen den beiden Bindungen beträgt 104,5°.

Die anderen beiden Hybridorbitale sind mit je zwei Elektronen besetzt und werden als *lone-pair*-Orbitale bezeichnet. H₂O-Moleküle binden untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen durch jeweils ein H-Hybridorbital und ein *lone-pair*-Orbital als Protonen-Akzeptor, wie in Abb. 5.8 (b) dargestellt. Der Kernabstand zwischen zwei Sauerstoffatomen beträgt dabei 276 pm. Die Kristallstruktur von Eis entsteht durch die tetraedische Struktur der Wasserstoffbrückenbindungen eines Moleküls zu 4 Nachbarn [88].

An Metalloberflächen bindet H₂O mittels Physisorption oder schwacher Chemisorption über die *lone-pair*-Orbitale auf Positionen direkt über den Oberflächenatomen [89, 90]. Zwei auf einer Metalloberfläche adsorbierte H₂O-Moleküle können durch ein weiteres Molekül über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden werden, wie in Abb. 5.8 (c) dargestellt [86]. Dabei sind die an der Oberfläche gebundenen Sauerstoffatome und die Sauerstoffatome der verbindenden Moleküle auf zwei Ebenen angeordnet, daher wird die ele-

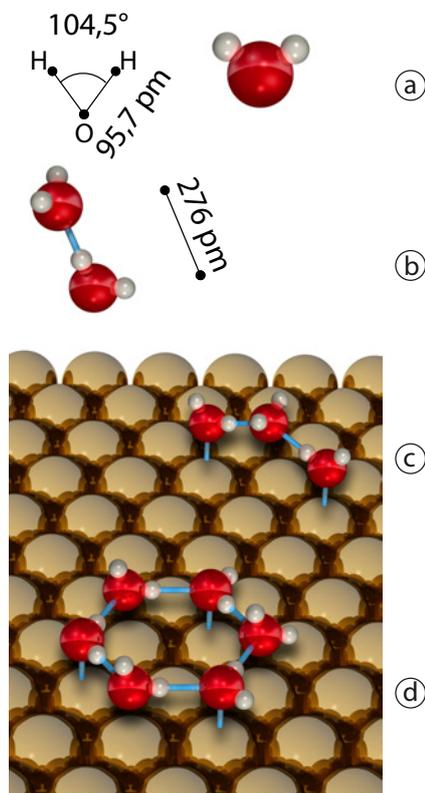


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung von H₂O, Bindung untereinander sowie an Oberflächen (Maßstäblich).

mentare Schicht als Bilage bezeichnet.

Über diese möglichen Bindungen können sowohl amorphe als auch kristalline Schichten durch Bildung einer kommensuraten Bilage aus hexagonalen Einheitszellen, die in Abb. 5.8 (d) dargestellt ist, gebildet werden [87]. Bei Au(111) beträgt der vertikale Abstand der Ebenen innerhalb der Bilage nur 7 pm, was durch das Verhältnis des Atomabstands von Au(111) zur Bindungslänge der Wasserstoffbrückenbindung bedingt ist⁶³ [91]. Au(111) weist eine Gitterfehlانpassung von $\sim 10\%$ zu einer Bilage H₂O auf, was die Entstehung von 3-D Clustern bevorzugt⁶⁴ [92]. Die Bindungsenergie von 0,13 eV für H₂O mit Au(111) ist vergleichbar mit der Bindungsenergie von 0,2 eV für H₂O mit H₂O [89,91].

Weitere Lagen werden dann ebenfalls über Wasserstoffbrücken gebunden. Die verschiedenen möglichen Phasen unterscheiden sich durch die Fernordnung der Moleküle. Abbildung 5.9 zeigt eine vereinfachte Darstellung der im Experiment bedeutsamen Phasen und Phasenübergänge [88]. Ausgehend von der Dampfphase können sich unter den gegebenen experimentellen Bedingungen die grün dargestellten Phasen auf Oberflächen bilden. Bei Temperaturen unter 130 K wird H₂O in Form von **Amourphous-Solid-Water** adsorbiert. Diese Phase entspricht einem Glas, eine Fernordnung ist nicht vorhanden. Dementsprechend kann der Übergang zu **Wasser A** nur durch einen breiten Glastemperaturbereich von 110 – 130 K beschrieben werden, in dem die Diffusivität stark zunimmt. Wasser A wird dabei als unterkühltes, flüssiges H₂O angesehen. Bei ungefähr 150 K kristallisiert diese Phase dann zu **Eis I_c**. Diese Phase kann auch direkt durch Adsorption bei Temperaturen von 130 – 150 K entstehen. Die bei natürlich vorliegendem Wassereis I_h vorherrschende Struktur unterscheidet sich nur durch ihre Stapelfolge (ABABAB)

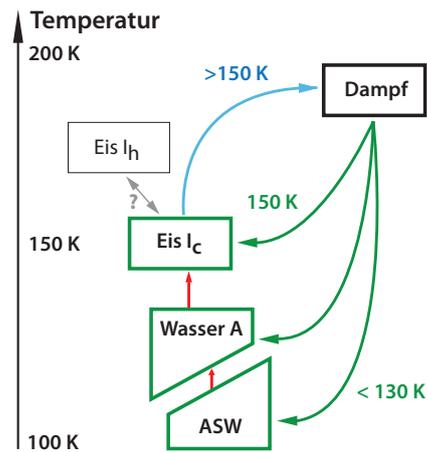


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der wichtigsten Phasen und Phasenübergänge für H₂O im Experiment. Die vorliegenden Phasen sind grün dargestellt. Nach [88].

⁶³Klassisch wurde dieses Modell für Ru(0001) entwickelt. Dort beträgt der vertikale Abstand innerhalb der Bilage 42 pm.

⁶⁴Die Atomabstände einer (111)-Ebene von vielen anderen *fcc*-Metallen stimmen mit dem auf eine Ebenen projizierten Abstand von H₂O-Molekülen in Eis I_h überein, wodurch Eis auf diesen Oberflächen mit einer sehr geringen Gitterfehlانpassung epitaktisch aufwachsen kann.

von Eis I_c (ABCABC)⁶⁵. Ob unter den gegebenen Bedingungen ein Übergang zwischen diesen Phasen stattfinden kann, ist unklar⁶⁶. Mittels STM sind die Phasen nicht zu unterscheiden. Bei Temperaturen von 150 – 160 K desorbiert H₂O von Au(111) größtenteils [94, 95].

Eis ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 7,8 eV [96]. Die elektrische Leitfähigkeit von $\sim 10^{-7} (\Omega\text{m})^{-1}$ wird durch Protonen-Umordnung verursacht [97]. Dünne H₂O-Schichten auf Au(111) zeigen Absorption bei 89 meV – im mittleren IR – durch eine Biegeschwingung sowie bei 29 meV durch eine Translationschwingung der O-Atome [98]. Diese Absorptionsenergien sind vergleichbar mit den entsprechenden Anregungen in Volumen-Eis [99].

Präparation Die Präparation der H₂O-Schichten erfolgte durch Bedampfen der im STM auf 125 – 145 K eingekühlten Probe durch das Gaseinlass-System. Verwendet wurde H₂O von *Sigma-Aldrich*⁶⁷ (CHROMASOLV®, Produktnr. 39253-1L-R), welches im Gaseinlass-System mit mindestens 5 Reinigungszyklen aufgereinigt wurde.

Für eine Bedeckung von $\sim 0,5$ Monolagen wurde der Druck – gemessen in der Hauptkammer – typischerweise auf $2 - 5 \cdot 10^{-9}$ mbar eingeregelt und 30 s gehalten. Eine direkte Reproduzierbarkeit durch Einstellen dieser Werte ist nicht zu erwarten, da das manuelle Einregeln des Gasflusses vor dem Beschichtungsprozess eine vergleichbare Zeit benötigt und somit maßgeblich zum gesamten Gasfluss beitragen muss.

Maßgeblich für die Präparation ist der Startzustand der gesamten Anlage. Insbesondere ist die Adsorption von H₂O an Teilen der Probenkühlung nicht zu vermeiden. Beim Einsetzen einer gereinigten und damit warmen Probe desorbiert dieses H₂O. Der Anstieg des Kammerdrucks ist vergleichbar mit dem Anstieg beim Gaseinlass. Somit wird eine vergleichbare Menge H₂O freigesetzt, die unkontrollierbar auf der abkühlenden Probe adsorbiert. Dadurch ist die tatsächliche Schichtdicke bei formell gleicher weiterer Präparation sicherlich erheblich größer als erwartet, was zu Problemen bei der STM-Abbildung führt. Daher muss in der Regel nach 1 – 2 Versuchen das gesamte NSThM aufgewärmt und nach Pumpen der Kammer auf Solldruck wieder eingekühlt werden. Das Bedampfen der Proben führt zusätzlich zu einer bei Wiedererwärmung bleibenden Verschmutzung, so dass die Reinigung der Probe durch Ionen-Strahl-Ätzen und Tempern ebenfalls vor jeder neuen H₂O-Präparation notwendig ist. Dadurch benötigt im Schnitt jeder Präparationsversuch 1 – 2 Tage.

⁶⁵Dabei besteht ausschließlich für die Anordnung der Sauerstoffatome eine Fernordnung, die Protonen und damit die Orientierung der H₂O-Moleküle zeigt keine Fernordnung, diese tritt erst in der Phase Eis XI bei Temperaturen unter 72 K auf.

⁶⁶So wird bei [92] und [93] als Übergangstemperatur 200 K bzw. 150 K angegeben.

⁶⁷Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 82024 Taufkirchen, Deutschland.

STM an H_2O Monolagen von Isolatoren sind im STM im Allgemeinen über Effekte wie Austrittsarbeitsänderung und Änderung der LDOS des Substrates abbildbar. Diese Effekte erlauben die Abbildung von Schichten aus wenigen (< 5) Monolagen mit üblichen Tunnelspannungen ($< |\pm 2|$ V). In Abb. 5.10 ist eine fast deckende Sub-Monolage H_2O auf Au(111) zu sehen, die nach der oben geschilderten Methode präpariert wurde. Abbildung 5.11 zeigt in (a) eine höher aufgelöste Abbildung dieses Bereichs, in (b) ist ein Höhenprofil aus (a) dargestellt. Die Löcher in der Eisschicht weisen eine Tiefe von ~ 350 pm auf, was der zu erwartenden Höhe einer Monolage Eis entspricht [100].

Bei dickeren Schichten kommt es zu einem mechanischen Kontakt zwischen Sonde und Probe, was letztlich zur Zerstörung der Schichten führt. Außerdem ist die Oberfläche dieser Schichten nicht abbildbar, zum Teil bildet das STM stattdessen, mit schlechter Auflösung, die darunterliegende Au-Oberfläche ab, wie in Abb. 5.13 zu erkennen. Vermutlich handelt es sich dabei um die gleichen Mechanismen wie bei STM-Experimenten an Atmosphäre, bei denen ebenfalls kein Tunneln im Vakuum, sondern innerhalb einer H_2O -Schicht vorliegt. Damit sind im STM-Betrieb zu dicke H_2O -Schichten nicht als solche zu erkennen und von unzureichend gereinigten Proben oder Sonden nicht zu unterscheiden. Dies erschwert die Suche nach Prozessparametern für die Schichterzeugung.

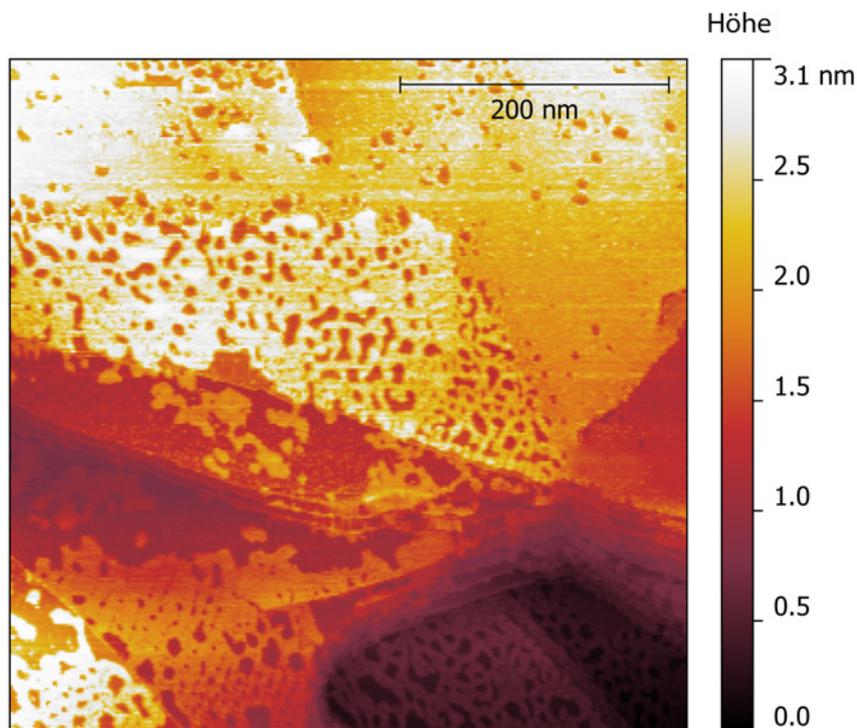


Abbildung 5.10: STM-Abbildung einer Sub-Monolage H_2O auf Au(111). (W-Sonde, AuW1, 500×500 nm², Tunnelspannung 2,2 V, Tunnelstrom 150 pA, Probentemperatur 147 K, Datensatz 007(13.03.2012).)

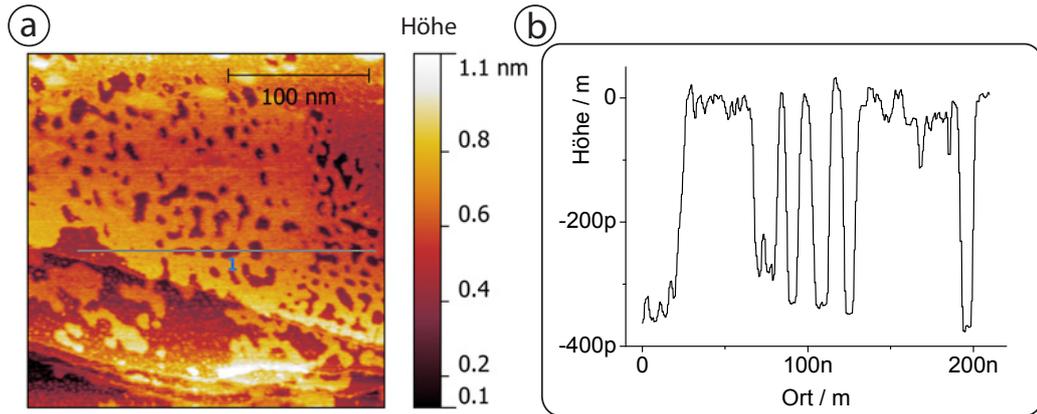


Abbildung 5.11: (a) STM-Abbildung einer Sub-Monolage H_2O auf $\text{Au}(111)$, (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

(W-Sonde, AuW1, $250 \times 250 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 2,2 V, Tunnelstrom 150 pA, Proben temperatur 147 K, Datensatz 009(13.03.2012).)

Im Gegensatz zu diesem erwarteten Verhalten gibt es STM-Experimente wie [100], wo Schichten aus 30 Monolagen ($\sim 6 \text{ nm}$) abgebildet werden. Als Erklärung wird das in Abb. 5.12 dargestellte Modell für die Abbildung postuliert:

Es setzt eine Polarisierbarkeit der H_2O -Schicht voraus, die das angelegte Feld kompensiert. Damit fällt die angelegte Spannung primär über dem Tunnelkontakt ab. Die notwendige Polarisierbarkeit kann durch Umordnung der Protonen erklärt werden. Bei einer hohen Tunnelspannung $< -6 \text{ V}$, für die entsprechende starke Verschiebung der Bänder notwendig, wird Elektronen aus dem Valenzband ermöglicht, in unbesetzte Zustände der Sonde zu tunneln. Bei einer nicht polarisierten Schicht würde die Tunnelspannung innerhalb der Schicht abfallen. Elektronen im Valenzband hätten keine ausreichende Energie um unbesetzte Zustände der Sonde zu erreichen.

Wie in [100] auch deutlich gemacht, ist in diesem Model allerdings noch offen, welcher Mechanismus innerhalb des H_2O -Schicht für einen ausreichenden Nachschub an Elektronen sorgen kann. Weitere Arbeiten zum Mechanismus der STM-Abbildung von H_2O -

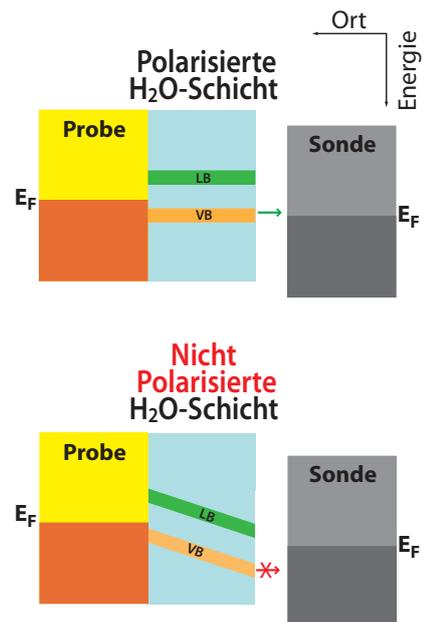


Abbildung 5.12: Band-Schema des Modells für die STM-Abbildung von H_2O -Schichten durch Polarisation nach [100].

Schichten sind nicht bekannt, so muss davon ausgegangen werden, dass die experimentell mögliche Abbildung theoretisch noch nicht verstanden ist.

In der Praxis waren für die Abbildung von H₂O-Schichten immer höhere Tunnelspannungen ($> |\pm 3|$ V) notwendig, was dafür spricht, dass die Abbildung auf Tunneln in oder aus den durch eine Bandlücke getrennten elektronischen Zuständen des Adsorbates beruht. Dies ist beispielhaft in Abb. 5.13 zu sehen, wo die Tunnelspannung von 2,1 V im unteren Bereich auf 4,1 V im oberen umgeschaltet wurde. Im unteren Bereich ist die Au(111)-Oberfläche mit Oberflächenrekonstruktion abgebildet, im oberen eine darauf liegende Schicht von mindestens 2 Lagen H₂O. Eine Abhängigkeit vom Vorzeichen der Spannung war nicht zu beobachten.

Außerdem ist eine Manipulation der Adsorbate durch die Abbildung beziehungsweise das Abrastern zu beobachten. Abbildung 5.14 zeigt dies bei einer Sequenz von 4 aufeinander folgenden Abbildungen. In (1) liegen auf der Au(111)-Ebene verstreute H₂O-Inseln. Teilabbildung (2) zeigt einen leicht verschobenen Ausschnitt. Auf der Ebene befinden sich kaum noch Inseln, am linken Rand ist die Grenze von Bildausschnitt (1) in Form von zusammengeschobenen H₂O-Inseln zu erkennen. Teilabbildung (3) zeigt diesen Bereich vergrößert, in der folgenden Teilabbildung (4) sind die Inseln verschwunden.

Zusammengefasst erfordert die Abbildung von H₂O-Inseln relativ hohe Tunnelspannungen, außerdem zeigen die H₂O-Inseln bei den erreichbaren Temperaturen eine hohe Beweglichkeit.

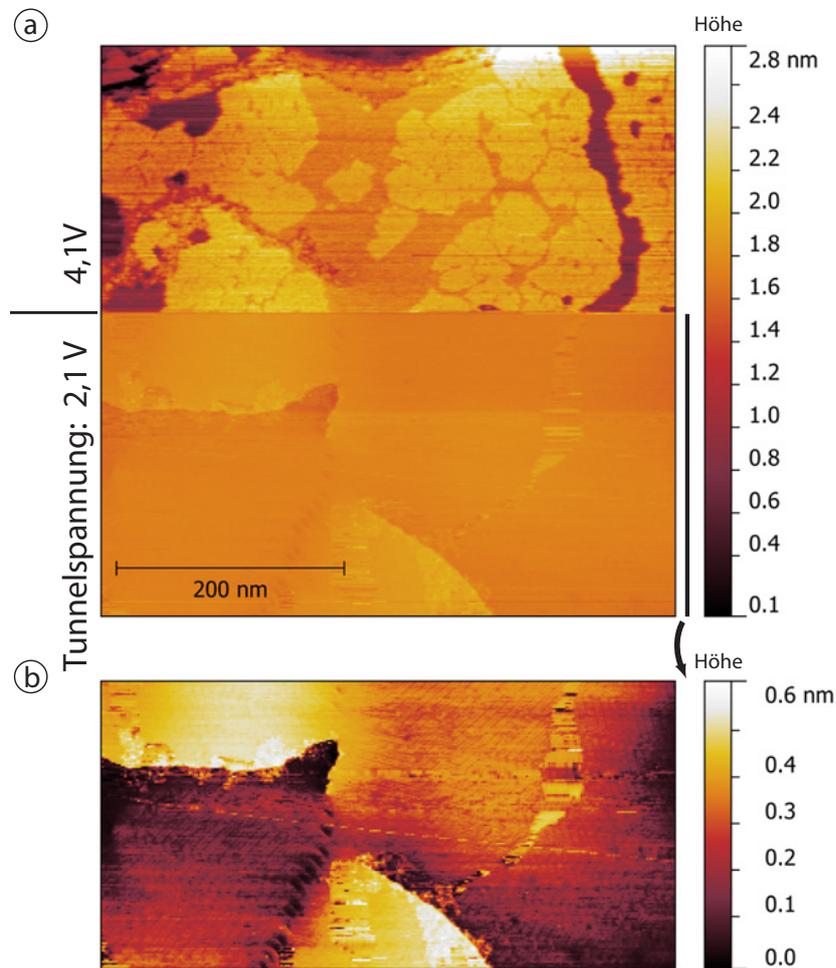


Abbildung 5.13: (a) Tunnelspannungsabhängigkeit der STM-Abbildung von H₂O auf Au(111). Im unteren Bereich beträgt die Tunnelspannung 2,1 V, die Au(111)-Oberfläche wird abgebildet. Im oberen Bereich beträgt die Tunnelspannung 4,1 V, die H₂O-Oberfläche wird abgebildet. (b) Unterer Bereich derselben Abbildung in anderer Skalierung, dabei ist undeutlich die Oberflächenrekonstruktion von Au(111) zu erkennen.

(W-Sonde, AuW1, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 2,1 V (untere Hälfte) bzw. 4,1 V (obere Hälfte), Tunnelstrom 350 pA, Probertemperatur 140 K, Datensatz 004(01.03.2012).)

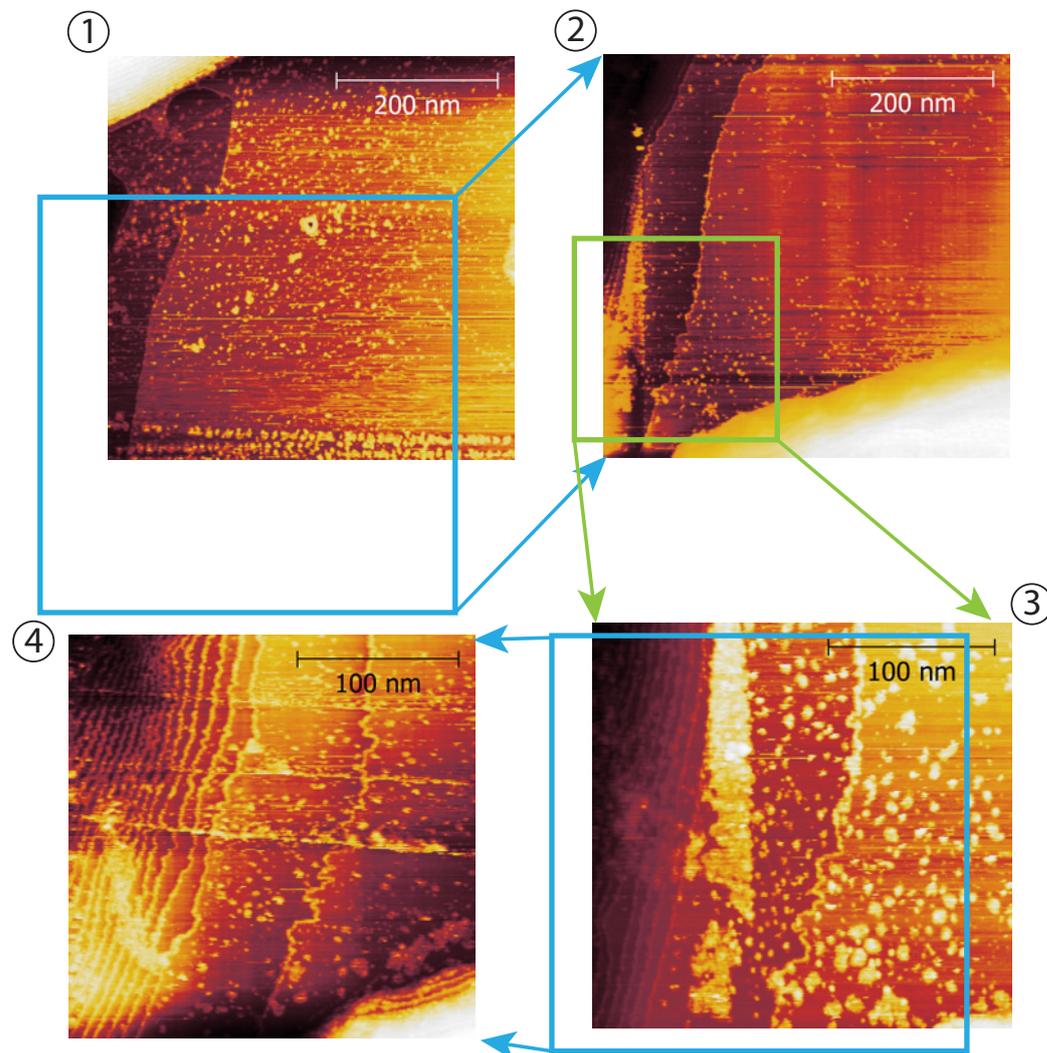


Abbildung 5.14: Manipulation von H₂O-Inseln auf Au(111). Die Bilder wurden (im Uhrzeigersinn) zeitlich direkt aufeinander folgend aufgenommen. Die farbigen Markierungen stellen den Bildbereich der folgenden Abbildung dar. Dabei ist in Abb. (2) links unten zu erkennen, wie Adsorbate am Rand von Abb. (1) zusammengeschoben wurden. Die darauf folgende Abb. (3) zeigt dies deutlich, in der letzten Abb. (4) wurde auch dieses Agglomerat verwischt. (W-Sonde, AuW1, $500 \times 500 \text{ nm}^2$ bzw. $250 \times 250 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 2,6 V, Tunnelstrom 250 pA, Proben temperatur 135 K, Datensatz 153-156(30.04.2012).)

NSThM an H₂O In NSThM-Messungen wurden zwei unterschiedliche Phänomene beobachtet. Einige Messungen zeigten eine Erhöhung des Wärmeübertrags, welche mit der Position und Ausdehnung von Adsorbatinseln korrelierte. In Abb. 5.15 (a) sind im oberen Bereich auf der Au(111)-Ebene Adsorbatinseln zu erkennen. Diese Inseln wurden zur Verdeutlichung in (c) farblich markiert, wobei die Auswahl durch einen Höhen-Schwellwert objektiv definiert wurde. In den Thermobildern (b) und (d) ist der Wärmeübertrag abgebildet, wobei in (d) zusätzlich die Maske aus (c) überlagert wurde. In weiten Teilen ist eine Korrelation zwischen einer Erhöhung des Wärmeübertrags und dem Vorliegen von Adsorbaten zu erkennen. Dagegen treten die Strukturen im Tunnelstrombild nur sehr schwach auf. Betrachtet man allerdings die Darstellung der Thermospannung als Funktion des Tunnelstroms für alle einzelnen Bildpunkte in Abb. 5.16, so ist eine Korrelation von Thermospannung und Tunnelstrom zu beobachten, der Korrelationskoeffizient ist 0,38. Der erhöhte Wärmeübertrag wurde wiederholt bei vergleichbaren Adsorbatbelegungen deutlich kleiner einer Monolage beobachtet, war aber bei dickeren Schichten nicht beobachtbar⁶⁸.

Diese Ergebnisse sind kritisch zu betrachten: Bei den NSThM-Messungen auf Sub-Monolagen H₂O ist eine erheblich schlechtere Bildqualität im Vergleich zu den mit W-Sonden durchgeführten STM-Abbildungen, wie Abb. 5.10, zu beobachten. Allgemein trat bei NSThM-Sonden bei hohen Tunnelspannungen häufig eine Verschlechterung der Abbildungsqualität auf. Daher stehen nicht ausreichend NSThM-Messungen mit entsprechender Qualität – welche eine interpretierbare Oberfläche zeigen – zur Verfügung, um diesen Effekt zu belegen.

Bei dichteren Schichten, mit einer Belegung > 1 Monolage, war wiederholt der in Abb. 5.17 erkennbare Effekt zu beobachten. Dabei sind in der Abbildung der Topographie (a) kreisförmige Löcher mit einem Durchmesser von 50 – 100 nm in der H₂O-Schicht zu erkennen, in denen die unterliegenden Au(111)-Oberfläche abgebildet wird. Innerhalb dieser Strukturen ist der Wärmeübertrag, wie im Thermobild (b) zu erkennen, deutlich erhöht. Bei diesem Effekt ist ein Tunnelstromartefakt mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,1 unwahrscheinlich.

Strukturen dieser Art sind nicht als typisch für H₂O-Schichten bekannt. Eine Interpretation dieser Ergebnisse ist, dass an diesen Stellen ein weiteres Adsorbat, welches seinerseits für einen erhöhten Wärmeübertrag verantwortlich ist, die Adsorption von H₂O verhindert.

Die an H₂O belegten Proben durchgeführten z-Spektroskopien wiesen starke Streuung auf, ohne sich in Abklinglänge oder Amplitude signifikant von gesäuberten Au(111) zu unterscheiden.

⁶⁸Dies soll explizit nicht bedeuten dass dieser Effekt dort nicht vorliegt, sondern ist eher durch die schlechtere Abbildbarkeit bei dickeren Schichten begründet.

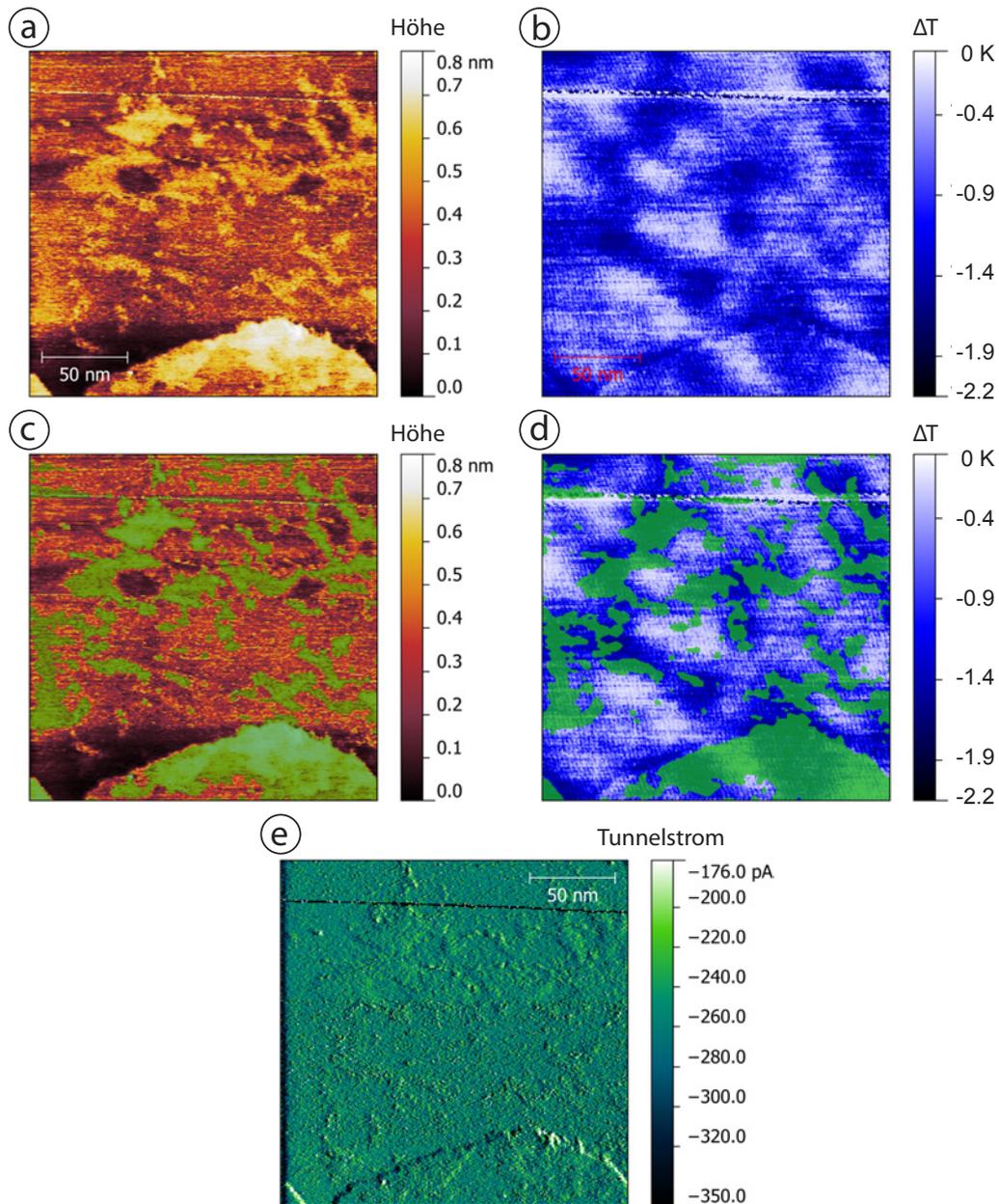


Abbildung 5.15: NSThM-Aufnahme von H_2O -Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche. (a) Topographie, (b) Thermobild (gefiltert), (c) Markierung (grün) der H_2O -Inseln in der Topographie durch Höhen-Schwellwert, (d) Überlagerung des Thermobilds mit der Markierung der H_2O -Inseln aus (c) (gefiltert), (e) Tunnelstrom.

(FeTh-2, AuW1, $200 \times 200 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 2,2 V, Tunnelstrom 250 pA, Proben temperatur 147 K, Datensatz 017(19.03.2012).)

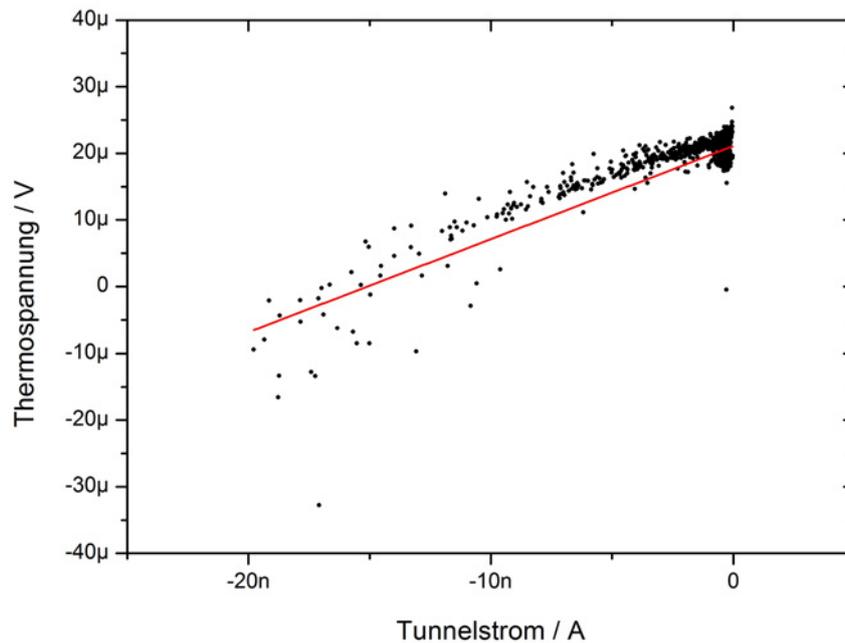


Abbildung 5.16: Darstellung der Thermospannung als Funktion des Tunnelstroms für alle einzelnen Bildpunkte aus Abb. 5.15. Eine Korrelation zwischen Tunnelstrom und Thermospannung ist zu erkennen. Der Verlauf entspricht dem (Pseudothermo-)Spannungsabfall an einem Widerstand von $\sim 1,4 \text{ k}\Omega$. (Rohdaten. Zwei Datenpunkte liegen unterhalb des dargestellten Bereichs.)

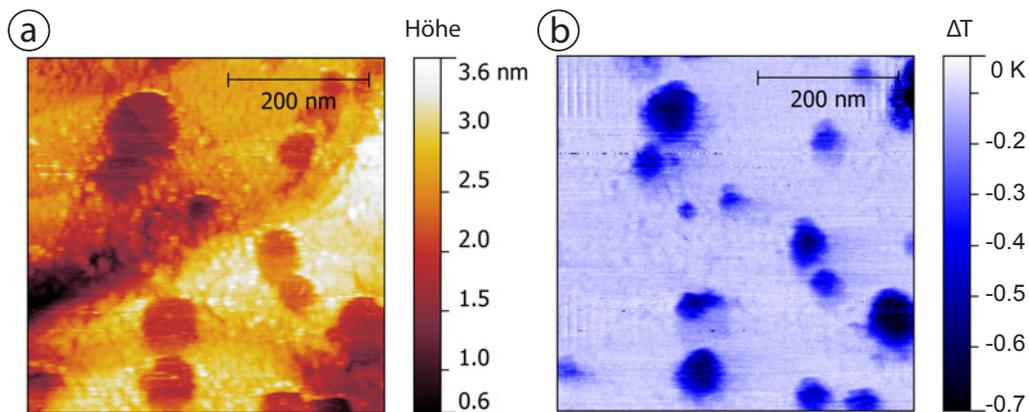


Abbildung 5.17: NSThM-Aufnahme einer annähernd geschlossenen Schicht H_2O auf einer Au(111)-Oberfläche. (a) Topographie, (b) Thermobild (gefiltert). (FeTh-2, AuW1, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 4,2 V, Tunnelstrom 150 pA, Proben temperatur 147 K, Datensatz 027(19.03.2012).)

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse NSThM-Messungen an H₂O-Schichten auf Au(111) zeigten zum einen eine räumlich unscharfe Erhöhung des Wärmeübertrags über vereinzelt H₂O-Inseln sowie zum anderen eine deutliche Erhöhung über kreisförmigen Löchern in der H₂O-Schicht.

Die Bedeutsamkeit des erhöhten Wärmeübertrags über H₂O-Inseln ist dabei schwierig zu bewerten. So ist die Abgrenzung zu Regelartefakten der STM-Steuerung, insbesondere durch die im Folgenden geschilderten technischen Schwierigkeiten bei der Abbildung, problematisch. Zusätzlich war bei der Präparation der Proben eine bleibende Verschmutzung der Proben nach Experimenten mit H₂O zu erkennen, somit ist von einer Verunreinigung der H₂O-Schichten durch weitere Adsorbate auszugehen.

Der zweite Effekt in Form einer deutlichen Erhöhung über kreisförmigen Löchern in der H₂O-Schicht trat wiederholt und deutlich auf. Die Interpretation eines zweiten Adsorbates, welches die Adsorption von H₂O verhindert, passt schlüssig zu der in Kapitel 5.1 geschilderten Hypothese, lässt sich experimentell aber kaum bestätigen oder widerlegen. Messungen mit gehäuftem Auftreten dieser Strukturen, wie in Abb. 5.17, stellten die Ausnahme dar, in der Regel tauchen die markanten Stellen deutlich verstreuter und seltener auf. Zum Vergleich haben die üblichen großflächig integrierenden Verfahren der Oberflächenanalytik, wie AES oder XPS, eine Sensitivität von 0,1 Atomprozent. Bei einer dementsprechenden Belegung müsste im STM/NSThM als Größenordnung alle 10 Bilder (500 nm Kantenlänge) ein Fleck von 50 nm Kantenlänge zu beobachten sein. Die Flecken treten nicht in diesem Rahmen auf, damit ist das NSThM gegenüber diesen Adsorbaten erheblich sensitiver als die üblichen Verfahren der Oberflächenanalytik.

Positiv lässt sich aus diesen Experimenten allerdings der Schluss ziehen, dass die Adsorption von H₂O nicht den befürchteten dominierenden Effekt auf die Messungen des NSThM hat, beziehungsweise unter den normalen experimentellen Bedingungen zu vernachlässigen ist.

Datenbasis Es wurden 290 Abbildungen untersucht, davon 228 STM-Messungen und 62 NSThM-Messungen.

Technische Bewertung Die geringe Anzahl an auswertbaren Messungen ist durch die im Folgenden zusammengefassten technischen Schwierigkeiten bedingt:

- Die minimal erreichbare Probentemperatur des STMs bei Kühlung mit flüssigem N₂ liegt bei ungefähr 130 K. Dies liegt technisch bedingt sowohl in der ursprünglichen Konstruktion des Mikroskops, bei der ein Teil der Kontaktpunkte zwischen Probenaufnahme und Probe auf Raumtemperatur liegen, als auch in den Veränderungen in Form der elektrischen

schen Probenkontaktierung, welche ebenfalls auf Raumtemperatur liegt. Diese Punkte kommen durch die aktuell verwendeten hochtemperaturbeständigen Probenhaltern verstärkt zum Tragen, da die verwendeten Keramikplatinen eine deutlich größere Wärmeleitfähigkeit als die vorher verwendeten Platinen aus faserverstärktem Kunststoff aufweisen. Damit liegt die Probentemperatur nahe an der Desorptionstemperatur beziehungsweise dem Bereich, in dem bewegliches Wasser A vorliegt. Typische STM-Experimente an H_2O in der Literatur werden hingegen bei Temperaturen von 90 – 120 K durchgeführt. Dies erklärt die hier experimentell beobachtete hohe Beweglichkeit der Adsorbate. Dieses Problem ist nur zeitintensiv durch einen Umbau der Probenaufnahme oder kostenintensiv durch Verwendung von flüssigem He als Kühlmittel zu lösen.

- Die NSThM-Sonden zeigen ein Verhalten, welches im Folgenden als mangelnde Spannungsbeständigkeit bezeichnet wird. Darauf wird ausführlich in Kapitel A.3 eingegangen, wo auch Lösungsansätze beschrieben werden. Es zeigte sich hier in Form einer deutlich schlechteren Qualität und Stabilität der Abbildung mit NSThM-Sonden im Vergleich zu W-Sonden bei den für die Abbildung von H_2O notwendigen Tunnelspannungen $> |\pm 2| \text{ V}$.
- Die bereits geschilderten Verschmutzungen der Probe durch Bedampfen mit H_2O lassen sich sicher durch längere Aufreinigung und Modifizierung des Gaseinlass-Systems (Verkleinerung des Volumens, Teile ausheizen, leistungsfähigere Pumpen) in Teilen begrenzen, aber insgesamt durch die beteiligten Prozesse – Flüssigkeit und Fein/Hochvakuum gegenüber UHV – kaum vermeiden.

Natriumchlorid

5.4 NaCl

Einleitung Dünne NaCl-Schichten von 1–3 atomaren Monolagen auf Au(111) [13, 14, 101, 102] oder anderen Metallen [15, 103–107] sind im STM-Bereich ein vielbeachtetes Probensystem. Sie werden sowohl als reines Modellsystem – für STM-Messungen an isolierenden Schichten – als auch als Substrat für STM-Untersuchungen von Molekülen genutzt [108]. Dabei erlaubt die NaCl-Schicht die Untersuchung von elektrisch quasi-isolierten Molekülen [109, 110] oder Atomen [111]. Daher ist reichhaltige Literatur zur STM-Abbildung und Präparation vorhanden.

NaCl auf Au(111) ist, nach den in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Möglichkeiten den Wärmeübertrag zu beeinflussen, aus verschiedenen Gründen ein interessantes Probensystem. Im Rahmen des Wärmeübertrags durch evaneszente Strahlung könnte NaCl zum einen als Isolator durch einen erhöhten elektrischen Widerstand den Wärmeübertrag vergrößern, wie in [23, 26] beschrieben. Zum anderen zeigt NaCl Oberflächen-Phonon-Polaritonen im mittleren IR, welche den Wärmeübertrag vergrößern könnten [20, 23]. Zuletzt wurde auch der Kopplungsmechanismus durch Bildladungen explizit für NaCl vorgestellt [46].

Probensystem NaCl Schichten werden typischerweise durch thermisches Aufdampfen von NaCl erzeugt, welches als ionische Verbindung verdampft [104, 110], und bei den benötigten Temperaturen bis 550 °C kaum dissoziiert [15, 85]. Auf Metallen physisorbiert NaCl [107, 112], teilweise wird eine schwache chemische Bindung angenommen [113]. Die Inselbildung erfolgt über ionische Bindungen. Bezüglich des vertikalen Aufbaus der minimal möglichen Schicht ist die Literatur inkonsistent. Auf Au(111) beschreiben manche Arbeiten die überwiegende Bildung von Bilagen-Inseln [13], andere beobachten großflächige Monolagen [101, 102], auch für andere Substrate werden beide Möglichkeiten beschrieben [15, 103–107]⁶⁹. In den hier geschilderten Versuchen trat das Wachstum von großflächig monolagigen Inseln auf.

Wie in Abb. 5.18 schematisch dargestellt, wachsen die Inseln inkommensurat in fcc(100)-Struktur entsprechend der Anordnung der (100)-Ebene von Volumen-NaCl auf [101, 102]. Die Gitterkonstante ist dabei um 0 [13, 102] bis –10 % [101] relativ zur Gitterkonstante von Volumen-NaCl von 563 pm verkleinert, wobei in [101] bereits innerhalb einer Inseln die Abweichung zwischen 5 % und 10 % variiert. Die Kanten der Inseln laufen aufgrund der dadurch erreichbaren, energetisch günstigen unpolaren Anordnung der Atome häufig in den

⁶⁹Die Ursache kann nicht geklärt werden, da die für den Wachstumsprozess wichtigen Parameter in den unterschiedlichen Veröffentlichungen entweder nahezu übereinstimmen, was bei den Substrattemperaturen der Fall ist, oder nicht beschrieben werden, wie bei den Aufdampfzeiten. Vergleicht man zum Beispiel [15, 104, 107] mit den restlichen Veröffentlichungen, werden auch vergleichbare Schichtdicken unterschiedlichen Lagenzahlen zugeordnet.

$\langle 100 \rangle$ -Richtungen. Aufeinandertreffende Kanten werden zum Teil durch kurze Bereiche in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen miteinander verbunden [114]. Dies führt zu einer typischen geometrischen Form der Inseln mit rechtwinkligen, oft unter 45° angefasten Ecken.

Die Orientierung der Inseln relativ zum Substrat ist beliebig, allerdings erfolgt die Nukleation häufig an Stufen des Substrates [101, 102]⁷⁰. Charakteristisch für NaCl ist das als *carpet-like* bezeichnete Verhalten, bei dem die Inseln mit glatten Kanten über atomare Stufen des Substrates hinweg laufen. Die NaCl-Inseln haben keinen Einfluss auf die *herringbone*-Rekonstruktion des Substrates, die unterliegende Rekonstruktion ist bei NaCl-Monolagen weiterhin zu beobachten. Bei der STM-Abbildung kann es durch Wechselwirkung mit der Sonde zur Verschiebung kompletter NaCl-Inseln kommen [107].

NaCl ist als Volumen-Körper ein Isolator mit einer elektrischen Bandlücke von 8,9 eV und einer spezifischen Leitfähigkeit von $\sim 10^{-13} (\Omega\text{m})^{-1}$ durch Kationen-Leerstellen-Leitung [103, 115–117]. Betrachtet man die in unseren Experimenten thermisch zugänglichen phononischen beziehungsweise photonischen Eigenschaften, so zeigt Volumen-NaCl ein Oberflächen-Phonon-Polariton (SPhP) bei 29,7 meV [118, 119]. In [120] wird dieses SPhP noch bei Schichtdicken von minimal 2,8 nm beziehungsweise 10 Monolagen mit *High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*-Experimenten (HREELS) nachgewiesen. Direkt vergleichbare Experimente für dünnere Schichten sind nicht bekannt. Allerdings existieren weitere Veröffentlichungen, welche für strukturell vergleichbare Systeme in Form von 2 Lagen AlO auf NiAl(110) [42] oder zumindest für Rayleigh-Moden bei 2 Lagen NaCl auf Ge [121] zum Volumenkörper vergleichbare Moden auf dünnsten Schichten zeigen.

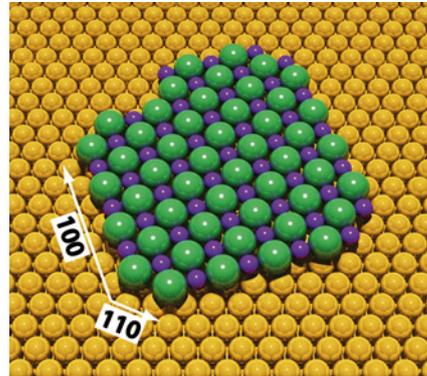


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung der Struktur von NaCl-Inseln auf Au(111). Cl⁻ Grün, Na⁺ Violett.

⁷⁰In [101] wird bei Inseln an Stufen von einer bevorzugten Anordnung der $\langle 100 \rangle$ -Kanten parallel zur Stufe ausgegangen, welche allerdings bereits in den dort dargestellten Abbildungen nicht zu erkennen ist.

Präparation NaCl wurde in der Präparationskammer temperaturgeregelt aus Keramiktiegeln auf durch Ionen-Strahl-Ätzen und Tempern gereinigte Au(111)-Oberflächen – auf Raumtemperatur – aufgedampft. Es wurde NaCl mit einer Reinheit von 99,5 % von *Sigma-Aldrich*⁷¹ (Produktnr. 71380-500G) verwendet.

Vereinzelt wurde das NaCl vor dem ersten Aufdampfen im Tiegel aufgeschmolzen, um eine bessere thermische Ankopplung zu erreichen. Dies war notwendig, da typische NaCl-Kristalle bei dem Innendurchmesser des Tiegels von 2 mm häufig verkanten. Dies verursacht eine instabile Ankopplung an den Tiegel und damit eine instabile Aufdampftrate. Das Aufschmelzen ergibt geringe Mengen an nutzbaren NaCl, bedingt durch den geringen Füllgrad sowie den hohen Materialverlust durch Verdampfen beim Aufschmelzen. Daher wurde später das NaCl mit hochreinem Wasser⁷² gemischt und pastenförmig in den Tiegel gefüllt, um eine bessere Wärmean Kopplung des Tiegels an die – nach dem Trocknen verbundenen – NaCl-Kristalle zu erreichen. Ein einbaufertiger Tiegel ist in Abb. 5.19 abgebildet. Vor dem Aufdampfen wurden neu befüllte oder Luft ausgesetzte Tiegel zum Entgasen für > 1 h bei ~ 400 °C gehalten.

Zum Aufdampfen wurden Temperaturen von 490 – 568 °C benutzt, wobei der Tiegel vor der Schichterzeugung zur Thermalisierung > 10 min auf ± 5 °C der angegebenen Temperatur gehalten wurde. Die Schichten wurden daraufhin in Zeiten von 20 s bis 5 min erzeugt.

Die Werte variieren stark, da die erreichbare Aufdampftrate am Ort der Probe bei fester Temperatur von der genauen Montage des Tiegels und dem Füllstand abhängt. Daher waren die Aufdampfparameter nicht zeitlich stabil. Insbesondere nach Umbau oder Befüllung waren die Aufdampfparameter nicht reproduzierbar und mussten neu bestimmt werden⁷³. Der Druck blieb während der gesamten Präparation $< 5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Auch bei NaCl waren die für die Schichterzeugung genutzten Aufdampfraten mit der vorhandenen Technik nicht messbar. Die Parameterbestimmung musste durch Kontrolle des erreichten Schichtdicken nach dem Aufdampfen im STM durchgeführt werden⁷⁴

⁷¹Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 82024 Taufkirchen, Deutschland.

⁷²Verwendet wurde H₂O CHROMASOLV® von *Sigma-Aldrich* (Produktnr. 39253-1L-R).

⁷³Dies wird deutlich am Beispiel zweier Parametersätze die vergleichbare Schichten erzeugten: 20 s, 490 °C sowie 2 min, 568 °C.

⁷⁴Erschwerend ist, dass NaCl Schichten $> 5 - 10$ Lagen nicht mehr abgebildet werden können, sondern nur als Störung während der Abbildung des darunterliegenden Substrates zu erkennen sind. Damit sind dicke NaCl-Schichten praktisch kaum von einer anderweitig verunreinigten Probe zu unterscheiden. Somit war es zum Teil notwendig, bei Starttemperaturen von 430 °C mit 10 °C Schritten die erreichte Schicht zu testen. In Verbindung mit der bei Aufdampfversuchen häufig notwendigen Substratpräparation dauerte dies zum Teil mehrere Wochen.



Abbildung 5.19: Keramiktiegel zum temperaturgeregelten Verdampfen von NaCl. Der Tiegel ist einbaufertig im Heizwendel gelagert, im unteren Bereich ist die Verkabelung des vergessenen PT100-Temperatursensors zu erkennen. Der Tiegel wurde mit NaCl/H₂O-Paste gefüllt.

STM an NaCl NaCl-Schichten mit einer Dicke von 1-3 Monolagen sind im STM abzubilden, obwohl NaCl als Volumen-Körper ein Isolator ist. Die Abbildung ist mit geringen Tunnelspannungen – im Vergleich zu Wasser – möglich, so zeigt Abb. 5.20 monolagige NaCl-Inseln bei -500 mV Tunnelspannung. Die Inseln weisen – unter Berücksichtigung von Drift – die charakteristische rechtwinklige Struktur mit stumpfen Ecken auf.

Die Abbildung von NaCl-Schichten ist über die Veränderung der lokalen Austrittsarbeit sowie der LDOS zu erklären. STM und AFM-Untersuchung zeigen eine verringerte Austrittsarbeit über NaCl-Inseln, die abhängig von der Schichtdicke ist [13, 15, 122]. Dies ist in qualitativer Form auch durch Abbilden im *barrier-height-imaging*-Modus des STM erkennbar [4]. Dabei wird während der Abbildung einer Oberfläche mittels Lock-in-Verstärker die Messgröße dI/dz gemessen. Dazu wird im *constant-current*-Modus die z-Auslenkung der Sonde im Bereich ~ 100 pm moduliert, wobei die Modulationsfrequenz größer als die Grenzfrequenz des z-Regelkreis sein muss. Für die lokale Tunnelbarriere ϕ_A gilt näherungsweise [123]:

$$\phi_A(\text{eV}) = 0,95 \left(\frac{d \ln I}{ds(\text{\AA})} \right)^2 = 0,95 \left(\frac{1}{I} \frac{dI}{ds(\text{\AA})} \right)^2 \propto \left(\frac{dI}{ds(\text{\AA})} \right)^2 .$$

Abbildung 5.21 zeigt entsprechende Messungen, über den NaCl-Inseln ist das dI/dz -Signal kleiner als über Au, was einer verringerten Austrittsarbeit entspricht.

Der zweite entscheidende Parameter für STM-Untersuchungen ist die elektronische LDOS. Im Schichtsystem NaCl auf Au(111) [13, 14] sowie anderen Metallen [15] bildet sich ein Grenzflächenzustand (*interface state*), bestehend aus einem Oberflächenzustand des Metalls sowie einem Zustand des Cl^- -Ions. Dieser führt zu einer erhöhten Zustandsdichte im Vergleich zur unbedeckten Metalloberfläche. Die Zustandsdichte nimmt dabei mit Schichtdicke der NaCl-Lage von 1 – 3 Lagen⁷⁵ zu [13, 15]. Der Grenzflächenzustand liegt energetisch in der Bandlücke von NaCl. Damit ist die Abbildung von NaCl-Inseln bei normalen⁷⁶ Tunnelspannungen möglich. Bei atomarer Auflösung sind im Normalfall nur die Cl^- -Ionen sichtbar, nur mit Cl^- -funktionalisierten Sonden werden alle Atome abgebildet [14].

⁷⁵Dickere Schichten sind mit STM nicht zuverlässig abzubilden, insofern existiert keine Literatur.

⁷⁶Typische Tunnelspannungen für reines Au sowie NaCl/Au sind $|\pm 500|$ mV, im Gegensatz zu $> |\pm 1,5|$ V bei H_2O .

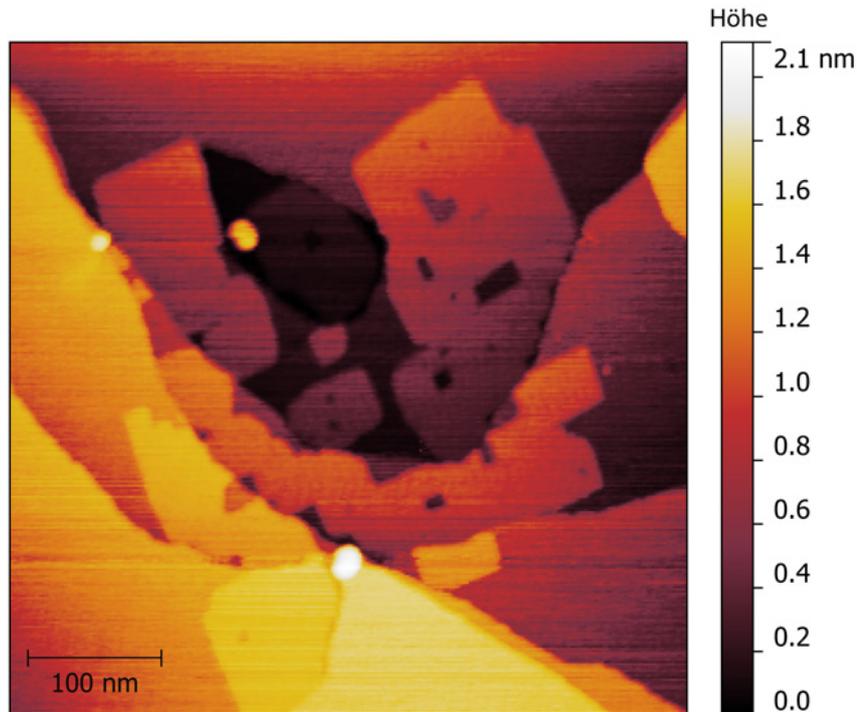


Abbildung 5.20: STM-Abbildung einer Sub-Monolage NaCl auf Au(111).
(W-Sonde, AuW1, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung -500 mV , Tunnelstrom 200 pA , Datensatz 081(05.04.2012).)

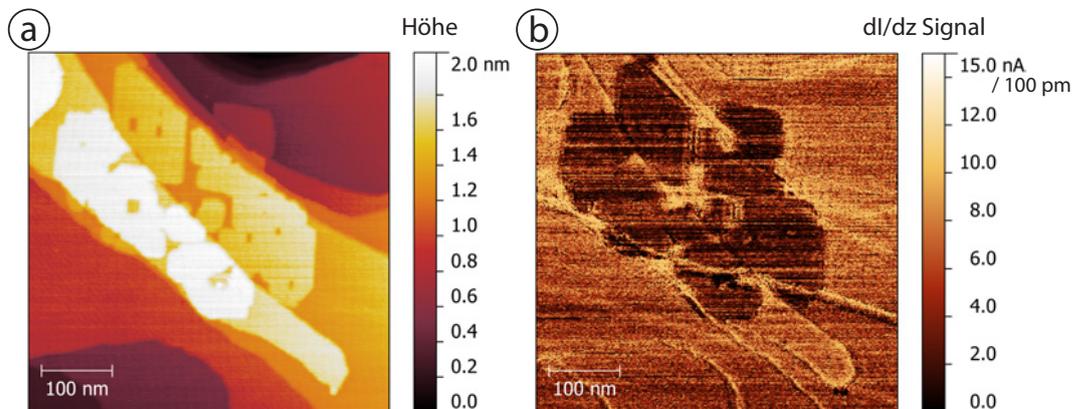


Abbildung 5.21: STM- dI/dz -Untersuchung von NaCl-Inseln auf Au(111).
(a) Topographie, (b) dI/dz Signal (gefiltert).
(W-Sonde, AuW1, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung -500 mV , Tunnelstrom 200 pA , z-Modulation 100 pm bei 566 Hz , Datensatz 088(05.04.2012).)

Bei der STM-Abbildung ist folgendes Verhalten zu beobachten [13, 15, 102]:

- NaCl-Schichten auf Au(111) werden mit einer geringeren Höhe als der durch die Kernabstände zu erwartenden Höhe⁷⁷ abgebildet, was gleichzusetzen mit einer Verkleinerung des Abstandes von Sonde und Probe über NaCl/Au im Vergleich zu Au ist. Die mit STM gemessene Höhe wird als scheinbare Höhe bezeichnet, siehe dazu Abb. 5.22.
- Die scheinbaren Höhen sind schwach abhängig von der Tunnelspannung [101, 102]⁷⁸.

Tabelle 5.1 zeigt einen Überblick über die aus der Literatur bekannten Werte für die scheinbaren Höhen für das System NaCl/Au(111), Tabelle 5.2 zeigt Literaturwerte für die Kern-Höhen auf verschiedenen Substraten. Für die hier geschilderten Experimente ergab die Auswertung von 5 Höhenprofilen aus Abb. 5.20 eine scheinbare Höhe von 160 ± 22 pm für eine Monolage NaCl, siehe Tabelle 5.3 und Abb. C.2. Somit ist die scheinbare Höhe in unseren Experimenten etwas kleiner als die Literaturwerte, aber im Rahmen der Fehler stimmen die Werte überein.

⁷⁷Die „Kern-Höhe“ selbst ist in der Literatur nicht konsequent definiert, so berechnet [113] die Kernabstände (im Bereich 250 – 280 pm) für jede Lage sowie für unterschiedliche Anordnungen zum Cu(311)-Substrat, wogegen es, wie z.B. in [15, 102] üblich ist, mit 282 pm einfach den Abstand der Ebenen im Volumen NaCl zu benutzen. Letztendlich misst das STM nur Ebenen konstanter Zustandsdichte, zusätzlich beeinflusst von der Austrittsarbeit. Wie stark diese Definition einer Oberfläche mit anderen physikalisch sinnvollen Größen wie Bindungslängen kollidiert, muss individuell betrachtet werden.

⁷⁸Diese Quelle [102] beschreibt die 2. Lage teilweise sogar als Vertiefung. Das dargestellte Höhenprofil ist allerdings in diesem Aspekt nicht schlüssig, da die Darstellung insgesamt gekrümmt erscheint. Insbesondere zeigt die formell gleiche Lage in verschiedenen Bereichen unterschiedliches Verhalten.

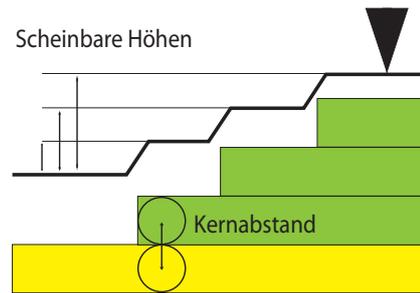


Abbildung 5.22: Definition von scheinbarer Höhe der STM-Abbildung und Kern-Höhe durch Kernabstand.

Quelle	[102]	[101]	[13]
Höhe Lage 1 / pm	(90)* - 153	180 ± 20	180 ± 20
Höhe Lage 2 / pm	(-20)* - 223	280 ± 020	290 ± 20
Höhe Lage 3 / pm		400 ± 20	400 ± 20

Tabelle 5.1: Literaturwerte für scheinbare Höhen von NaCl auf Au(111). (* siehe ⁷⁸).

Quelle	[102]	[14]	[113]	[15]
Substrat	Au(111)	Au(111)	Cu(311)	Al(100)
Kern-Abstand / pm	282	320	250	306 - 330

Tabelle 5.2: Literaturwerte für Kern-Höhen von NaCl auf verschiedenen Substraten.

Profil	1	2	3	4	5
Höhe Kante 1 / pm	163	148	149	180	127
Höhe Kante 2 / pm	180	137		163	147
Höhe Kante 3 / pm				177	

Tabelle 5.3: Messwerte für scheinbare Höhen von NaCl auf Au(111) nach Abb. C.2.

NSThM an NaCl NSThM-Messungen an NaCl-Inseln auf Au(111) zeigen im Thermobild einen deutlichen Materialkontrast zwischen NaCl und Au. Abbildung 5.23 zeigt eine der ersten Messungen an diesem Probensystem. Die Abbildung der Topographie in Abb. 5.23 (a) zeigt auf unterschiedlichen Au-Ebenen ausgedehnte NaCl-Monolagen-Inseln, deren Position im Thermobild (b) klar aufgelöst ist. Damit war NaCl/Au(111) das erste untersuchte Probensystem, an welchem in NSThM-Messungen ein deutlicher Einfluss einer definierten Adsorbat-Monolage beobachtet wurde.

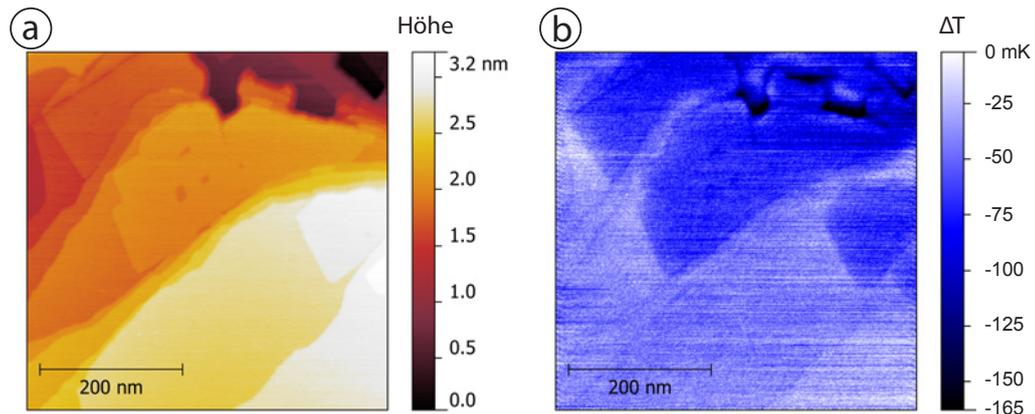


Abbildung 5.23: NSThM-Aufnahme von NaCl-Inseln auf Au(111). (a) Topographie, (b) Thermobild (gefiltert).

(FeTh7, AuFe3, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung -600 mV, Tunnelstrom 250 pA, Probentemperatur 143 K, Datensatz 012(17.05.2012).)

Ziel der NSThM-Experimente ist die Untersuchung der Grundlagen des Wärmeübertrags, also sollten die experimentellen Ergebnisse auf eine Änderung des physikalischen Übertragsmechanismus zurückgeführt werden können. Allerdings sind aufgrund des Messprinzips auch Artefakte zu erwarten. Zusammengefasst ist für die Messgröße $\Delta T = \Delta T(\dot{Q}(\vec{r}))$ zwischen den folgenden Möglichkeiten zu unterscheiden, wobei die wahrscheinlichsten Artefakte berücksichtigt werden:

- $\Delta T(\dot{Q}(\vec{r}))$ Änderung des physikalischen Übertragsmechanismus.
- $\Delta T(\dot{Q}(\vec{r}), \mathbf{I})$ Einfluss des Tunnelstroms, Artefakt.
- $\Delta T(\dot{Q}(x, y, z + \delta))$ Änderung des Abstandes Sonde-Probe, Artefakt.

Im Folgenden wird die Irrelevanz dieser Artefakte gezeigt und die Größe der relativen Änderung des Wärmeübertrags sowie die Ortsauflösung des Wärmeübertrags bestimmt. Diese Punkte werden am Beispiel der in Abb. 5.24 abgebildeten Insel in einzelnen Messungen genauer untersucht.

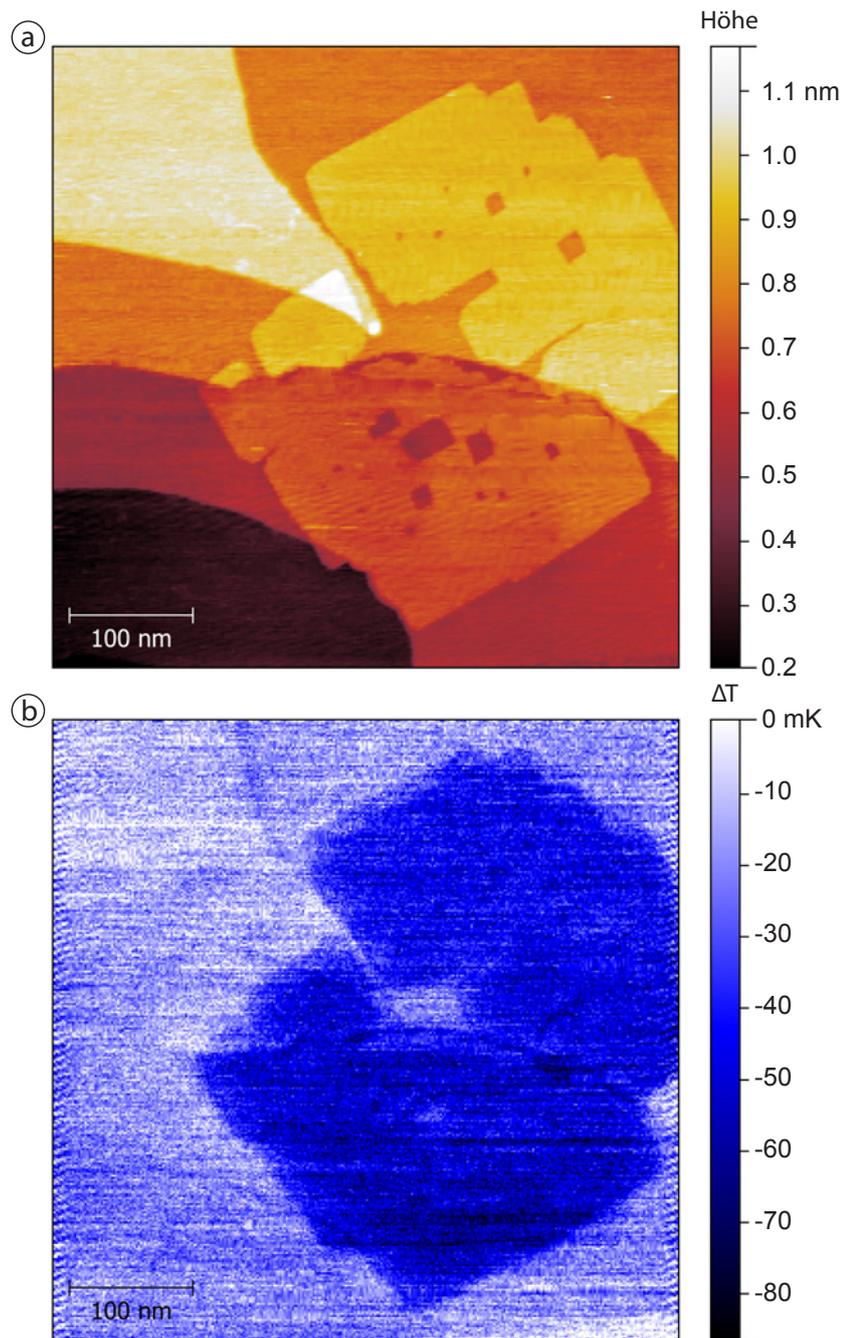


Abbildung 5.24: NSThM-Aufnahme von NaCl-Inseln auf Au(111). (a) Topographie, (b) Thermobild (gefiltert). Veröffentlicht in [1].

(FeTh7, AuFe3, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung -600 mV, Tunnelstrom 250 pA, Proben temperatur 143 K, Datensatz 024(17.05.2012).)

Relevanz Ein Einfluss des Tunnelstroms auf die Messung der Thermospannung über der Sonde ist aufgrund der elektrischen Verschaltung gegeben. Für Messungen im Tunnelkontakt muss daher betrachtet werden, ob die gemessene Änderung des Thermosignals durch materialspezifische Änderungen im Tunnelstrom hervorgerufen wird. Änderungen des Tunnelstroms sind trotz des *constant-current*-Betriebsmodus des NSThM insbesondere bei Anteilen oberhalb der Grenzfrequenz der Regelung möglich⁷⁹.

Abbildung 5.25 zeigt das Tunnelstrombild zu Abb. 5.24 sowie Profile von Tunnelstrom und zum Vergleich von Thermobild und Topographie. Im Tunnelstromprofil unterscheiden sich die Mittelwerte über NaCl und Au(111) um 13 pA, bei vergleichbaren Fluktuationen. Dass diese Veränderung keine signifikante Auswirkung auf die Messung des Thermosignals haben kann, wird insbesondere im Vergleich zu den Tunnelstromvariationen an den Kanten der Inseln deutlich. Diese Variationen haben auch bei einer Amplitude > 100 pA keine eindeutig sichtbaren Auswirkungen auf die Messung des Thermosignals.

Darüber hinaus ist auch bei statistischer Auswertung mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,02 keine signifikanten Korrelationen zwischen Tunnelstrom und Thermospannung erkennbar. Abbildung 5.26 zeigt die Darstellung der Thermospannung als Funktion des Tunnelstroms für alle einzelnen Bildpunkte.

Zusätzlich zeigen auch die in Abb. 5.27 gezeigten Multi-Pass-Untersuchungen die Unterschiede im Thermobild für Abstände außerhalb der Reichweite des Tunnelstroms. Abbildung 5.27 (a) zeigt die Topographie, (b) das Thermobild im Tunnelkontakt. In (c) ist der Tunnelstrom sowie in (d) das Thermobild in 1 nm Abstand relativ zum Tunnelkontakt abgebildet. Im Tunnelstrombild sind ausschließlich Einstreuungen mit geringer Amplitude ohne Korrelation zur Topographie zu beobachten. Dagegen ist im Thermobild deutlich der Einfluss der NaCl-Inseln zu erkennen, sowohl im Tunnelkontakt als auch in 1 nm Abstand. Auch die in Abb. 5.28 dargestellten z-Spektroskopien zeigen Unterschiede bei Abständen außerhalb der Reichweite des Tunnelstroms.

Zusammenfassend zeigen verschiedene Messungen, dass die Veränderung im Thermobild über NaCl-Inseln kein Artefakt aufgrund unterschiedlicher Tunnelströme ist. Die Veränderung des Thermosignals über den NaCl-Inseln entspricht einem Abkühlen der Spitze durch einen vergrößerten Wärmestrom von der Sonde zur Probe oberhalb von NaCl-Inseln.

⁷⁹Darauf beruht das in Abb. 5.21 genutzte Messverfahren. Darüber hinaus tritt im STM-Betrieb durchaus das Phänomen auf, dass vergleichbare Abbildungen durch Regeln des Tunnelstroms auf gleichen Mittelwert sowohl bei einem Tunnelstrom mit kleinen (< 1 nA) statistischen Schwankungen als auch bei schwingenden Tunnelströmen mit Amplituden im Bereich 50 nA möglich sind.

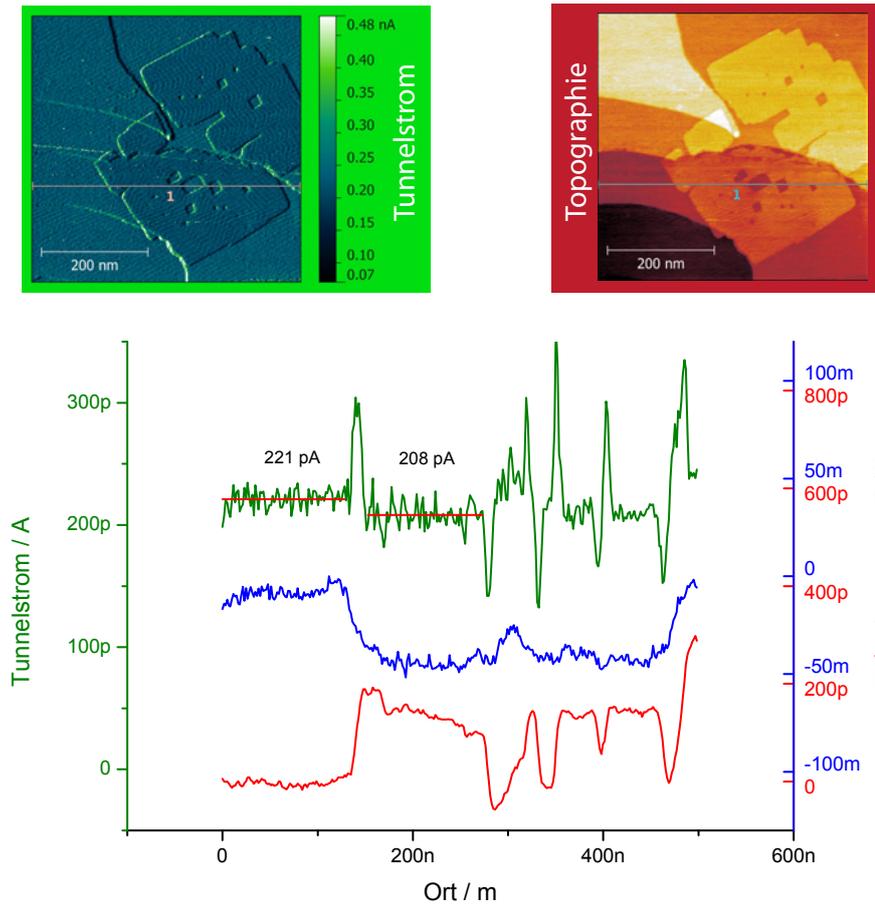


Abbildung 5.25: Profil der Topographie, des Thermobilds und des Tunnelstroms aus Abb. 5.24 (Profile entlang der Linie).

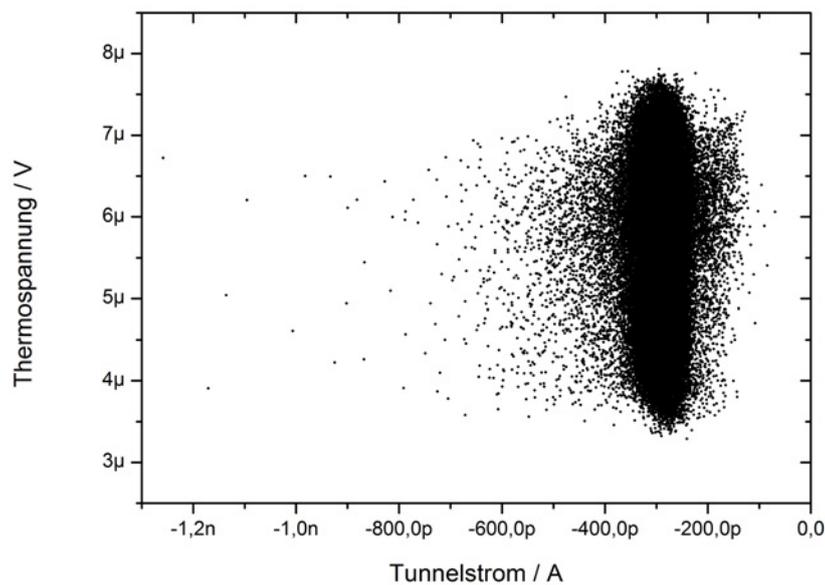


Abbildung 5.26: Darstellung der Thermospannung als Funktion des Tunnelstroms für alle einzelnen Bildpunkte aus Abb. 5.24. Eine Korrelation ist nicht erkennbar (Rohdaten).

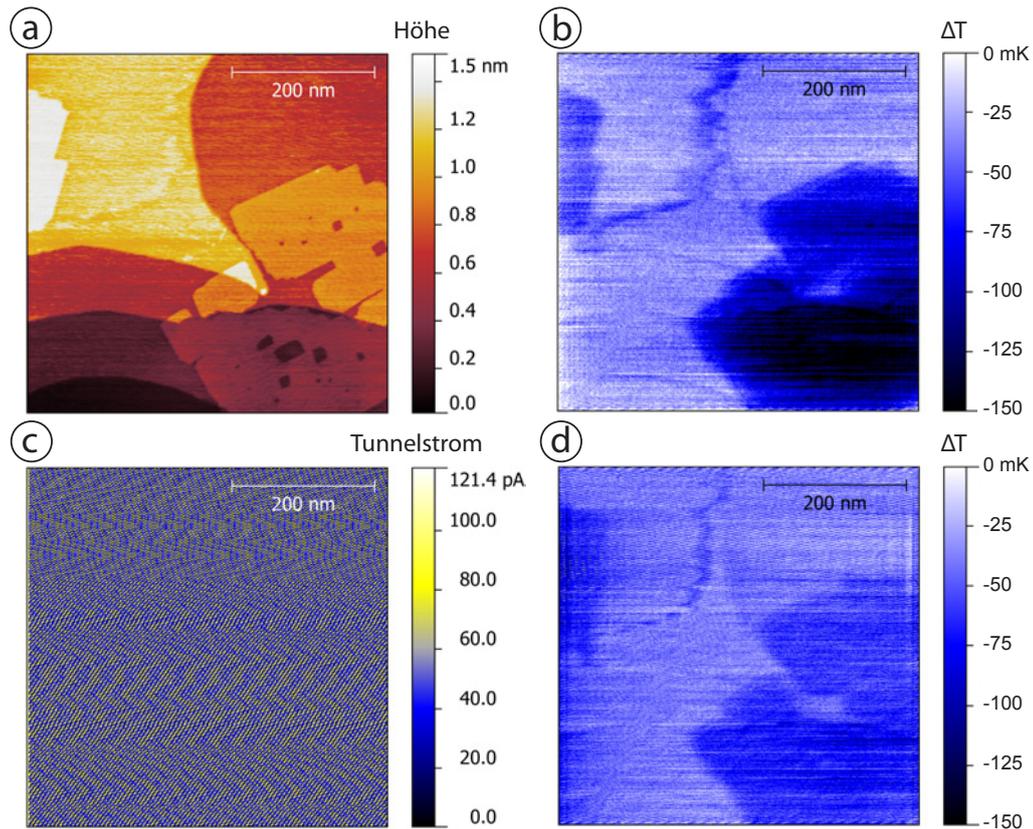


Abbildung 5.27: Multi-Pass-NSThM-Aufnahme von NaCl-Inseln auf Au(111) mit verschiedenen Abständen Sonde-Probe. (a) Topographie, (b) Thermobild im Tunnelkontakt (gefiltert), (c) Tunnelstrom in 1 nm Abstand zum Tunnelkontakt, (d) Thermobild in 1 nm Abstand. Veröffentlicht in [1].

(FeTh7, AuFe3, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung -600 mV, Tunnelstrom 250 pA, Proben temperatur 143 K, Datensatz 026(17.05.2012).)

Ein zweites mögliches Artefakt ist die Änderung des Wärmestroms durch einen materialspezifisch veränderten Abstand zwischen Sonde und Probe. Ein veränderter Abstand z_T im Tunnelkontakt ist durch Veränderung von Austrittsarbeit oder LDOS möglich, wie in Kapitel 2.2.1 gezeigt. Die STM-Abbildung von NaCl-Schichten zeigt dieses Verhalten, erkennbar an der Abweichung der scheinbaren Höhe der NaCl-Schichten von der Kern-Höhe. Die offene Fragestellung ist, ob der erhöhte Wärmeübertrag über den NaCl-Schichten ausschließlich durch den verringerten Abstand von Sonde und Probe verursacht wird.

Diese Frage kann durch Analyse der z -Spektroskopien in Abb. 5.28 beantwortet werden, ausgehend von der Hypothese, dass der Wärmeübertrag ausschließlich durch einen materialspezifisch veränderten Abstand von Sonde und Probe verursacht wird. In z -Spektroskopien wird die Abstandsabhängigkeit des Wärmeübertrags erfasst. Eine z -Spektroskopie enthält als entscheidende Information

den absoluten Wert der Änderung der Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{Abs}}(z)$:

$$\Delta T_{\text{Abs}}(z) := \frac{1}{S} (V_{\text{Th}}(z) - V_{\text{Th}}(\infty)) \quad (5.1)$$

aufgrund des Nahfeld-Wärmeübertrags zur Probe⁸⁰. Dabei ist $V_{\text{Th}}(\infty)$ die gemessene Thermospannung in Abständen – von typischerweise ~ 10 nm – bei denen die räumliche Veränderung des Wärmeübertrags im NSThM nicht mehr auflösbar ist.

Abbildung 5.28 zeigt gemittelte z -Spektroskopien, unmittelbar aufeinander folgend über NaCl und Au(111) durchgeführt. Die Messpositionen sind in der Abbildung der Topographie (a) farblich markiert, die Rohdaten sind in Abb. C.1 dargestellt. Die gemittelten Kurven in Abb. 5.28 wurden durch Subtraktion des Mittelwertes, gebildet im Bereich 6 – 9 nm, entlang der y -Achse auf $\Delta T_{\text{Abs}}(6 - 9 \text{ nm}) \approx 0$ verschoben und entsprechen damit entsprechend Gl. (5.1) der absoluten Temperaturdifferenz über der Sonde bei kleinen Abständen zwischen Sonde und Probe.

Da der z -Nullpunkt der z -Spektroskopien durch den Tunnelkontakt definiert ist, entspricht die genaue Definition:

$$\Delta T_{\text{Abs}}(z_{\text{real}}) = \Delta_{\text{Abs}} T(z + z_{\text{T}}) \quad .$$

Praktisch sind Abstände nur relativ zum Tunnelkontakt messbar, somit weist z immer einen – nicht messbaren – Versatz von +0,1 nm bis +0,5 nm zum Kern-Abstand zwischen Sonde und Probe auf. $\Delta T_{\text{Abs}}(z_{\text{real}})$ wäre die Abstandsabhängigkeit der Temperaturdifferenz als Funktion des realen Abstandes Sonde-Probe z_{real} , beispielsweise definiert über die Kernabstände. Messtechnisch zugänglich ist die Abstandsabhängigkeit der Temperaturdifferenz als Funktion der Auslenkung der Sonde z . Der Unterschied liegt im Versatz durch den nicht messbaren, materialabhängigen, geometrischen Abstand Sonde-Probe im Tunnelkontakt z_{T} . Für z -Spektroskopien bedeutet die Hypothese:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{Abs}}(z_{\text{real, Au}}) &\stackrel{!}{=} \Delta T_{\text{Abs}}(z_{\text{real, NaCl}}) \\ &\Rightarrow \Delta T_{\text{Abs}}(z_{\text{Au}} + z_{\text{T, Au}}) = \Delta T_{\text{Abs}}(z_{\text{NaCl}} + z_{\text{T, NaCl}}) \quad . \end{aligned}$$

Ein materialabhängiges Artefakt in gemessenen z -Spektroskopien sollte durch die Veränderung von z_{T} verursacht sein. Konkret sollte die Veränderung des Nullpunktes in z -Spektroskopien eine Verschiebung der Messkurve entlang der

⁸⁰In NSThM-Abbildungen ist diese Größe aufgrund zeitlicher Driften von Verstärkern etc. bei der erheblich längeren Dauer (Faktor 100) einer Messung im Vergleich zu einer z -Spektroskopie nicht verlässlich enthalten. Prinzipiell wären z.B. Multi-Pass-Messungen durchführbar welche wie z -Spektroskopien auswertbar wären, allerdings mit erheblich höherem Zeitaufwand.

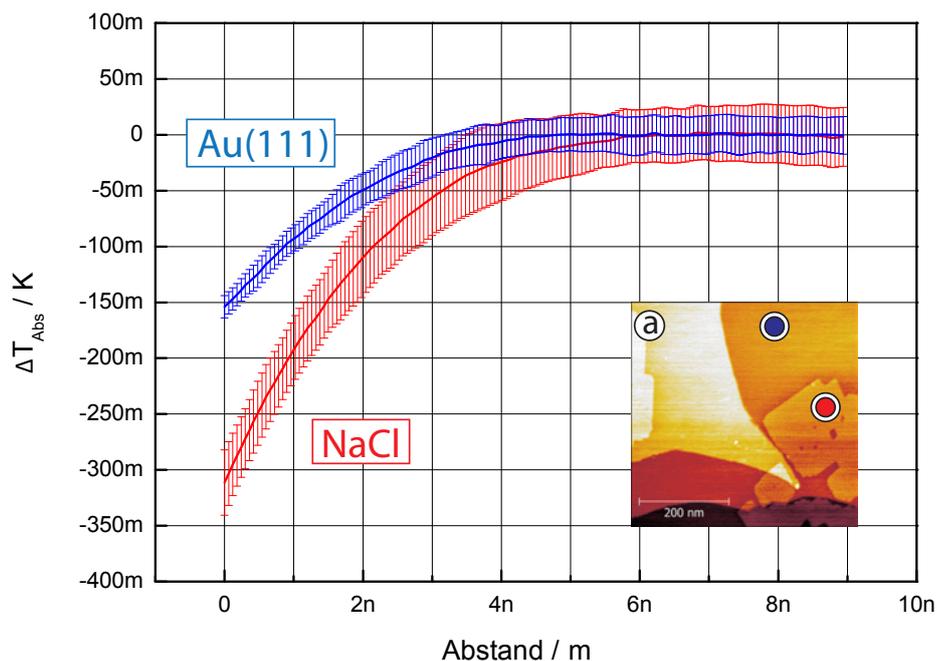


Abbildung 5.28: z-Spektroskopie. Abstandsabhängigkeit der Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{Abs}}(z)$ über Au(111) sowie NaCl. Die Positionen der Messungen sind in der Topographie (a) farblich markiert. Rohdaten siehe Abb. C.1. Veröffentlichung in [1].

(FeTh7, AuFe3, Proben temperatur 135 K, Datensätze 1-20(17.05.2012).)

x-Achse bewirken. Die Größe der Verschiebung sollte der Veränderung des Abstandes Sonde-Probe entsprechen. Die Kurvenform sollte sich nicht anderweitig verändern.

Die Veränderung des Abstandes Sonde-Probe ist die Differenz der scheinbaren Höhe in Tabelle 5.3 und der geometrischen Höhe in Tabelle 5.2. Als Maximalwert ergibt sich eine Differenz von 200 pm, die Mittelwerte ergeben eine Differenz von 140 pm. Ein Vergleich der Kurven über NaCl und Au(111) in Abb. 5.28 zeigt deutlich einen Versatz der Mittelwerte über 1 nm. Dies ist nicht mit der Hypothese von zwei identischen Kurven vereinbar, welche sich ausschließlich durch Verschiebung des Nullpunktes um 200 pm unterscheiden.

Zusammengefasst zeigen z-Spektroskopien, dass die Änderung des Wärmeübertrags über NaCl nicht von Artefakten, bedingt durch die Veränderung des Abstandes Sonde-Probe, dominiert wird. Insgesamt zeigen die NSThM-Experimente damit mit hoher Wahrscheinlichkeit einen erhöhten Wärmeübertrag über einer Monolage NaCl aufgrund einer materialspezifischen Veränderung des Nahfeld-Wärmeübertrags.

Relative Änderung des Wärmeübertrags Die gezeigten Thermobilder als Darstellung des räumlich aufgelösten Thermosignals $\Delta T(x,y)$ erlauben ausschließlich den qualitativen Vergleich des Wärmeübertrags an unterschiedlichen Orten. Um diese Messdaten quantitativ in Form von Wärmeströmen zu analysieren, müsste der thermische Widerstand der individuellen Sonde bekannt sein. Darüber hinaus müssten Temperatur- oder Verstärkerdriften über den Zeitraum einer Abbildung in der Größenordnung 10 min genau bekannt sein.

Eine Möglichkeit, ohne die thermische Kalibrierung zumindest das Verhältnis der Wärmeströme über den verschiedenen Materialien zu bestimmen, besteht in der Untersuchung von z-Spektroskopien. Mit Gl. (2.1) gilt:

$$\Delta T_{\text{Abs}}(z) \propto \dot{Q}_{\text{Nah}}(z) \quad .$$

Damit entspricht das Verhältnis der absoluten Temperaturdifferenzen $\Delta T_{\text{Abs}}(z)$ der Sonde an verschiedenen Orten dem Verhältnis der Wärmeströme $\dot{Q}_{\text{Nah}}(z)$. Die absoluten Temperaturdifferenzen aus den z-Spektroskopien in Abb. 5.28 sind über NaCl $\Delta T_{\text{Abs}}(0) \approx 300$ mK und über Au(111) $\Delta T_{\text{Abs}}(0) \approx 150$ mK. Daraus folgt ein um den Faktor 2 verstärkter Wärmestrom durch eine Monolage NaCl im Vergleich zur reinen Au(111)-Oberfläche. Dieses Verhältnis ist für alle Abstände bis zur Grenze der Auflösbarkeit bei $z \approx 5$ nm innerhalb der Fehler gültig.

Ortsauflösung des Wärmeübertrags Die Bestimmung der Ortsauflösung ist eine grundlegende Charakterisierung von mikroskopischen Verfahren. Bei den bisher untersuchten Probensystemen konnte die Ortsauflösung des Wärmeübertrags nur relativ ungenau über die Abschätzung der Größe von erkennbaren Strukturen im Thermobild bestimmt werden.

Eine klassische Definition der Auflösung in der Mikroskopie, sowie der Signalverarbeitung allgemein, ist die Flankensteilheit. Nach dieser Definition, in Abb. 5.29 dargestellt, ist die Auflösung die Breite einer Flanke zwischen zwei Bereichen mit unterschiedlichem (aber jeweils einheitlichen) Signal in einer Abbildung. Typischerweise wird als Breite der Bereich von 20 % bis 80 % des gesamten Kontrasts gewählt. Dies erfordert eine Probe, auf der die untersuchte Größe eine sprunghafte Änderung mit möglichst scharfen Kanten zeigt⁸¹. Der veränderte Wärmestrom über NaCl-Monolagen erlaubt die Bestimmung der Auflösung des NSThM nach dieser Definition mit NaCl/Au(111) als Messprobe mit atomar scharf definierten Grenzen.

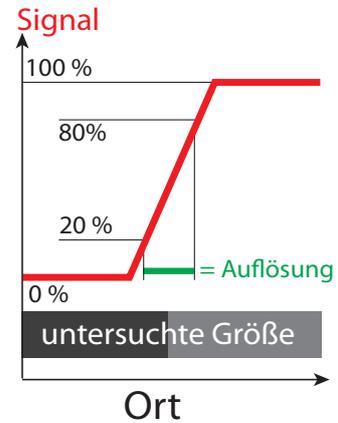


Abbildung 5.29: Definition der Auflösung über 80-20-Flankensteilheit.

Abbildung 5.30 zeigt Profile aus Topographie und Thermobild in Abb. 5.24. Im Thermosignalprofil sind in Grün die Mittelwerte beziehungsweise die Steigung der angepassten linearen Funktion der Flanke mit Zahlenwerten dargestellt. Daraus folgt nach der 80-20-Flankensteilheit eine Auflösung von 26 nm. In weiteren Profilen in den Abb. C.3, C.4, C.5 und C.6 wurden die in Tabelle 5.4 dargestellten Werte für die Auflösung berechnet. Die gemittelte Auflösung beträgt 25 ± 12 nm⁸². Die große Streuung ist vermutlich systematisch, was insbesondere beim Vergleich der in Abb. C.6 und C.4 untersuchten Kanten deutlich wird. Die in Abb. C.6 untersuchte Kante erscheint über die gesamte Länge im Thermobild visuell schärfer, wohingegen die in Abb. C.4 untersuchte

Messung in Abb.	5.30	C.3	C.4	C.5	C.6
Auflösung / nm	26	38	32	22	6

Tabelle 5.4: Auflösung nach Abb. 5.30, C.3, C.4, C.5 und C.6.

⁸¹Damit definiert dieses Verfahren prinzipiell nur die Auflösung für ein bestimmtes Probensystem, hier z.B. für NaCl auf Au(111) mit festem Kontrast zwischen den Materialien. Trotzdem ist das Verfahren auch z.B. für Raster-Elektronen-Mikroskope üblich, wo die Auflösung typischerweise an Metallinseln auf Kohlenstoff, dem Materialsystem mit dem größten Kontrast, definiert wird.

⁸²Werden die in Abb. 5.30 und C.3 dargestellten Profile aus der Statistik herausgenommen, was aufgrund des nicht senkrechten Verlaufs zu den Stufen vertretbar ist, ändert sich die Auflösung geringfügig zu 20 ± 13 nm.

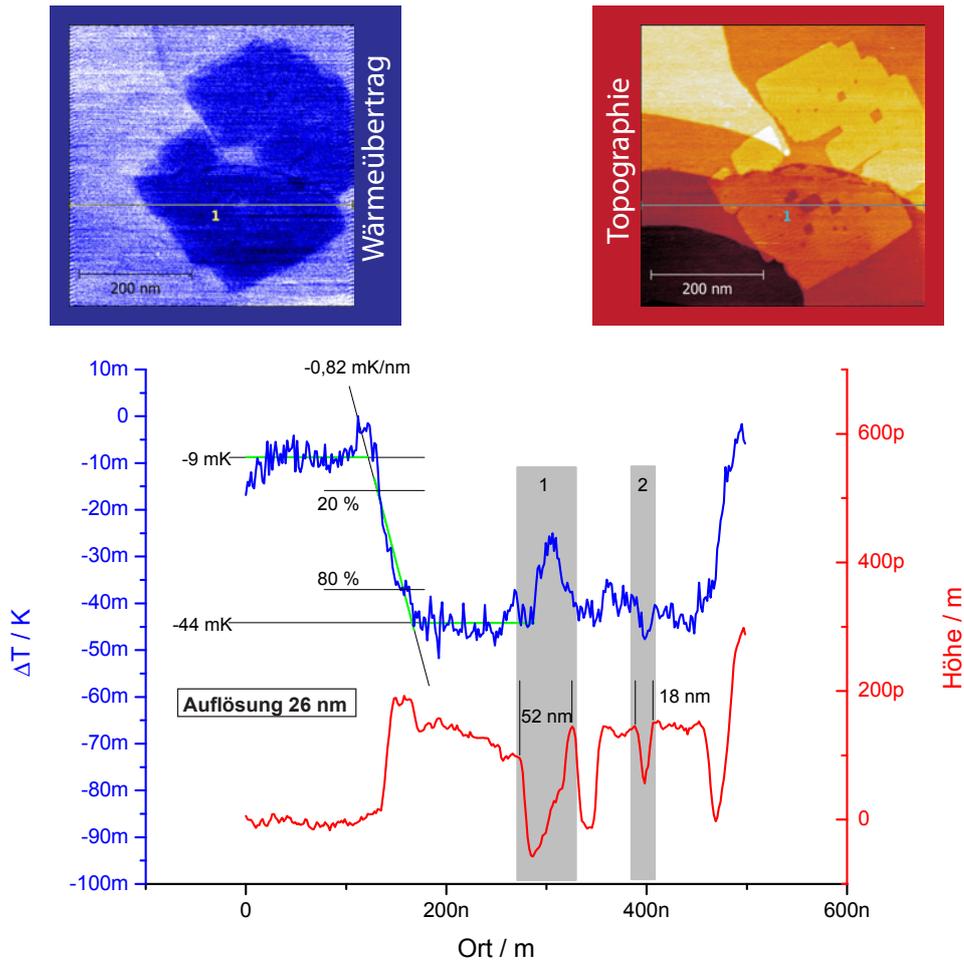


Abbildung 5.30: Profil der Topographie und des Thermobildes aus Abb. 5.24, entlang der Linie. Bestimmung der Ortsauflösung des Wärmeübertrags nach 80-20-Flankensteilheit.

Kante verschmiert wirkt. Die unterschiedliche Abbildung von in verschiedenen Raumrichtungen beziehungsweise unterschiedlich zur Rasterrichtung orientierten Strukturen ist in der Rastersondenmikroskopie allgemein ein Anzeichen für Faltungseffekte einer nicht rotationssymmetrischen Sonde mit der Probenstruktur. Aufgrund der längerreichweitigen Wechselwirkung – im Vergleich zum Tunnelstrom – ist zu erwarten, dass diese Effekte im Wärmeübertrag deutlicher als in der STM-Topographie auftreten.

Der vergrößerte Wechselwirkungsbereich ist vermutlich auch für das Verhalten des Wärmeübertrags an Löchern der NaCl-Schicht verantwortlich. Das Profil in Abb. 5.30 läuft, in der Darstellung grau unterlegt, über Löcher unterschiedlichen Durchmessers. Über Loch (1) mit 52 nm Länge verringert sich der Wärmeübertrag wie erwartet. An Loch (2) mit 18 nm Durchmesser ist eine leichte Verstärkung zu erkennen. Dieser Effekt war häufig an vergleichbar klei-

nen, offenen Au(111) Flächen innerhalb von NaCl-Schichten zu beobachten. Vermutlich wird der Wärmeübertrag der fehlenden NaCl-Schicht direkt unterhalb der Sonde durch den verringerten Abstand der umliegenden NaCl-Schicht überkompensiert.

Aus der räumlichen Auflösung kann auch eine Nachweisgrenze des erhöhten Wärmeübertrags in Atomen (pro Insel) berechnet werden. Mit der besten Auflösung aus Tabelle 5.4 sollte eine NaCl-Inseln in der Größenordnung von 10 nm Kantenlänge im Thermobild erkennbar sein, was zusammen < 1500 Cl und Na Atomen entspricht. Im Vergleich dazu würde die theoretische Nachweisgrenze des AES-Systems der hier genutzten Anlage bei einzelnen Inseln aus ~ 1200 Atomen liegen⁸³, sofern man nur von einer Detektionstiefe einer Atomlage ausgeht. Praktisch dürfte das AES-Detektionslimit schon durch die reale Detektionstiefe um einen Faktor 2-10 schlechter sein.

Änderungen an Sonde / Probensystem Das Probensystem NaCl/Au(111) wurde auch mit den neueren Cr-NSThM-Sonden untersucht, dabei wurden auch mehrlagige NaCl-Inseln beobachtet.

Abbildung 5.31 zeigt eine monolagige NaCl-Inseln, im Thermobild (b) ist ein erhöhter Wärmeübertrag über der Insel zu beobachten⁸⁴. Somit ist der Effekt unabhängig vom Sondenmaterial. Dies ermöglicht weitere Experimente mit den neueren Cr-NSThM-Sonden, die im Allgemeinen bessere Eigenschaften im STM-Betrieb zeigen. So werden zum Beispiel in der Abbildung der Topographie (a) noch kleine Lücken in der NaCl-Schicht aufgelöst.

Abbildung 5.32 zeigt mehrlagige NaCl-Inseln auf einer Au(111)-Ebene. Die Lagen sind in der Abbildung der Topographie (a) bezeichnet. Im Thermobild (b) ist, neben der Erhöhung des Wärmeübertrags über NaCl im Vergleich zu Au(111), eine weitere Erhöhung mit steigender Lagenzahl von NaCl zu beobachten. Dieser Effekt wurde reproduzierbar beobachtet, allerdings wäre auch hier für die jeweilige betrachtete Lage die Exklusion der zuletzt geschilderten Artefakte individuell notwendig. Insbesondere die Austrittsarbeit ist bei den betrachteten Schichtdicken abhängig von der Lagenzahl. Bisher war es aber nicht möglich, die Schichten mit mehrlagigen Inseln zuverlässig zu erzeugen⁸⁵, um ausreichend Daten für diese Untersuchungen zu sammeln.

⁸³Berechnet ausgehend von einer Inseln innerhalb des Elektronstrahlfokus (750 nm Durchmesser) und einer optimalen Nachweisgrenze von 0,01 % pro Element.

⁸⁴Aufgrund des bisher noch nicht experimentell bestimmten Seebeckkoeffizienten wurde das Thermosignal als Thermospannung angegeben.

⁸⁵Die Erzeugung von Multilagen stellt höhere Ansprüche an Reproduzierbarkeit und Kontrollierbarkeit der Aufdampfrate als die bisherigen Versuche, eine einlagige Schicht mit einem relativ beliebigen Bedeckungsgrad < 1 zu erzeugen. Insbesondere ist ein starker Einfluss der Aufdampfrate auf die Wachstumsart, entweder von multilagigen Inseln oder von ausgedehnten Monolagen, zu erwarten. Die entsprechenden Raten sind mit der vorhandenen Technik nicht messbar.

Zusammengefasst zeigen diese Messungen die Möglichkeit, den Effekt mit neueren Sondenentwicklungen weiter zu beobachten. Darüber hinaus stellten sich NaCl-Multilagen als interessantes Probensystem für weiterführende Experimente heraus, an dem signifikante Effekte zu erwarten sind.

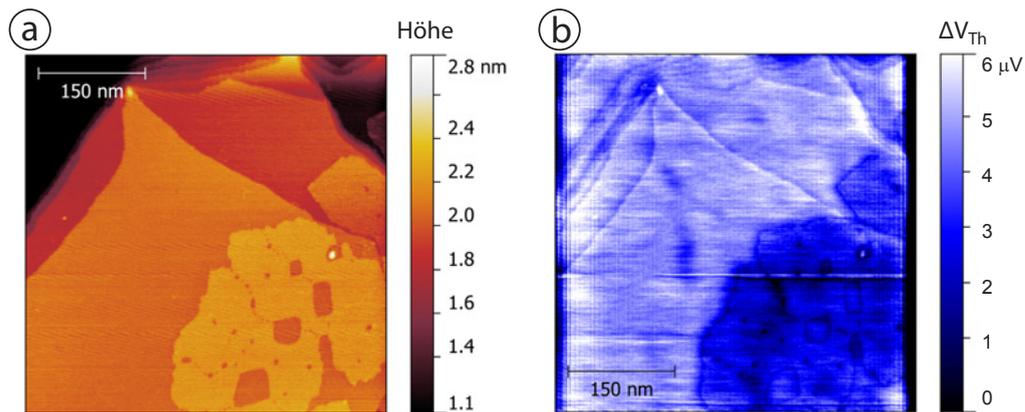


Abbildung 5.31: NSThM-Aufnahme von NaCl-Inseln auf Au(111) mit Cr-NSThM-Sonde. (a) Topographie, (b) Thermobild (gefiltert)⁸⁴.

(TCr1, AuFe3, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 600 mV, Tunnelstrom 250 pA, Proben temperatur 136 K, Datensatz 035(09.06.2012).)

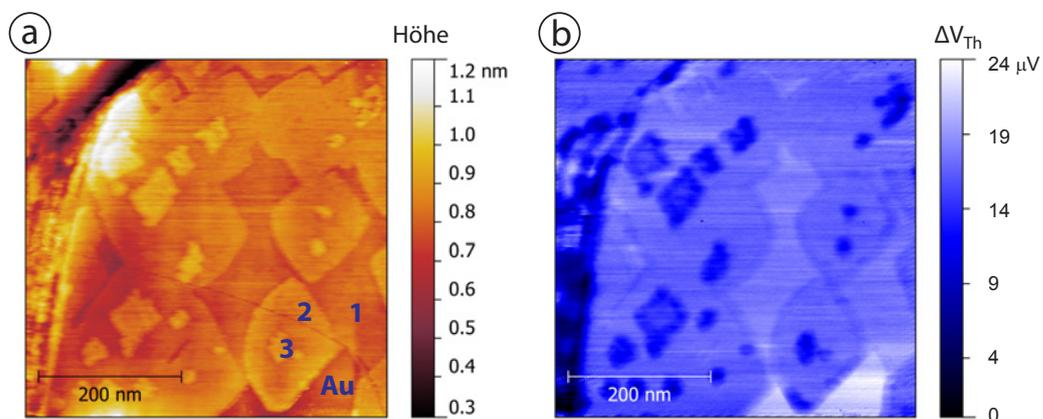


Abbildung 5.32: NSThM-Aufnahme von Multilagen-NaCl-Inseln auf Au(111) mit Cr-NSThM-Sonde. (a) Topographie mit bezeichneten NaCl-Lagen, (b) Thermobild (gefiltert)⁸⁴.

(TCr1, AuFe3, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 600 mV, Tunnelstrom 250 pA, Proben temperatur 137 K, Datensatz 273(25.06.2012).)

Datenbasis Bisher wurden Einzelmessungen vorgestellt, im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Statistik der untersuchten Messungen gegeben. Die Anzahl der untersuchten Abbildungen ist:

Untersuchte Abbildungen:	938
Davon STM-Abbildungen:	488
Davon NSThM-Abbildungen:	450
Davon an NaCl-Inseln:	358

Für die NSThM-Messungen wird im Folgenden die Häufigkeit der Beobachtung eines erhöhten Wärmeübertrags über NaCl-Inseln dargestellt. Zusätzlich werden die Messungen in die weiteren Kategorien „Fehlerhaft“ und „Weitere Phänomene“ klassifiziert. Fehlerhaft bedeutet Signaturen in Topographie oder Wärmeübertrag, welche nur temporär auftraten beziehungsweise welche eine hohe Mobilität zeigten. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür sind Instabilitäten des Tunnelkontaktes durch bewegliche Verunreinigungen. Als weitere Phänomene wurden stationäre Signaturen im Wärmeübertrag bezeichnet, welche nicht den NaCl-Strukturen zugeordnet werden konnten. Typisch dafür sind erhöhter Wärmeübertrag an einzelnen Flecken, wie schon in Kapitel 5.1 beschrieben, oder ein erhöhter Wärmeübertrag an den Grenzen des Rasterbereichs. Im folgenden Abschnitt werden Beispiele gezeigt. Danach kann man die NSThM-Abbildungen an NaCl-Inseln wie folgt kategorisieren⁸⁶:

Erhöhter Wärmeübertrag	291	81,3 %
Davon zusätzlich andere Phänomene	150	51,5 %
Davon Fehlerhaft	42	14,4 %
Kein erhöhter Wärmeübertrag	56	15,6 %
Davon zusätzlich andere Phänomene	43	76,8 %
Davon Fehlerhaft	26	46,4 %
Nicht Bewertbar	11	3,1 %
Davon Fehlerhaft	11	100 %

Zusammengefasst ist die Beobachtung eines erhöhten Wärmeübertrags über NaCl-Inseln auch statistisch signifikant. Bei den Messungen ohne erhöhten Wärmeübertrag fällt das verstärkte Auftreten von Fehlern und zusätzlichen anderen Phänomenen auf, welche eventuell den eigentlichen Effekt an den NaCl-Inseln überdecken.

⁸⁶Die Klassifizierung erfolgte visuell und ohne vorherige Filterung der Thermobilder mit Hilfe der Software *Scan Inspector Generic 4 Release 2947* von *Nanonis/Specs*. Zur Bildbearbeitung wurden ausschließlich die Nivellierungsfunktionen unter *Processing* sowie die individuelle Anpassung des Kontrastes genutzt.

Weitere Phänomene In diesem Abschnitt werden Beispiele für weitere, vereinzelt auftretende Phänomene gezeigt. So wurde wiederholt eine Erhöhung des Wärmeübertrags an den seitlichen Rändern des Rasterbereichs beziehungsweise an der Position der vorhergegangenen Abbildung beobachtet. Abbildung 5.33 ist unmittelbar nach Abb. 5.31 mit einem um 200 nm vergrößerten Abbildungsbereich aufgenommen worden. Im vorher abgebildeten Bereich, sowie noch stärker an dessen seitlichen Kanten, ist ein erhöhter Wärmeübertrag zu beobachten. Unabhängig davon ist der erhöhte Wärmeübertrag über NaCl zu erkennen.

Abbildung 5.34 zeigt eine NSThM-Aufnahme⁸⁷ mit lokal erhöhtem Wärmeübertrag an diversen Punkten unabhängig von der NaCl-Struktur. Dieser Effekt trat erst nach der Präparation der NaCl-Schichten auf. In der Darstellung (c) ist die 3D-Darstellung der Topographie mit der Falschfarbendarstellung des Wärmeübertrags koloriert, deutlich ist die Lage der Punkte mit erhöhtem Wärmeübertrag an Stufen des Substrates zu sehen.

Zusammengefasst deuten diese Messungen auf die Beeinflussung des Wärmeübertrags durch weitere Adsorbate, welche aufgrund ihrer Beweglichkeit oder ihrer elektronischen Eigenschaften nicht mittels STM abzubilden sind. Die Konzentration an den Bildrändern ähnelt der für H₂O geschilderten Manipulation durch die Bildgebung. Die punktuellen Erhöhungen des Wärmeübertrags sind an den gleichen Positionen – an Stufen – an denen auch die bevorzugte Adsorption weiterer Atome zu erwarten ist.

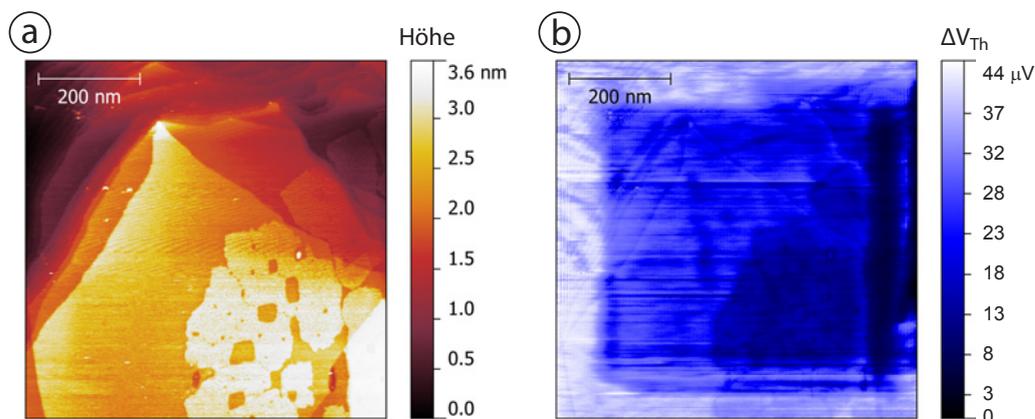


Abbildung 5.33: NSThM-Aufnahme von NaCl-Inseln auf Au(111) mit Cr-NSThM-Sonde. Zeigt erhöhten Wärmeübertrag über vorherigem Scanbereich, dargestellt in Abb. 5.31. (a) Topographie, (b) Thermobild (gefiltert)⁸⁴.

(TCr1, AuFe3, $700 \times 700 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 600 mV, Tunnelstrom 250 pA, Proben temperatur 136 K, Datensatz 36(09.06.2012).)

⁸⁷Das sehr geringe Thermosignal ist vermutlich durch die schlechte Kühlung des verwendeten Einkristalls aufgrund der spielbehafteten Konstruktion des Probenhalters bedingt.

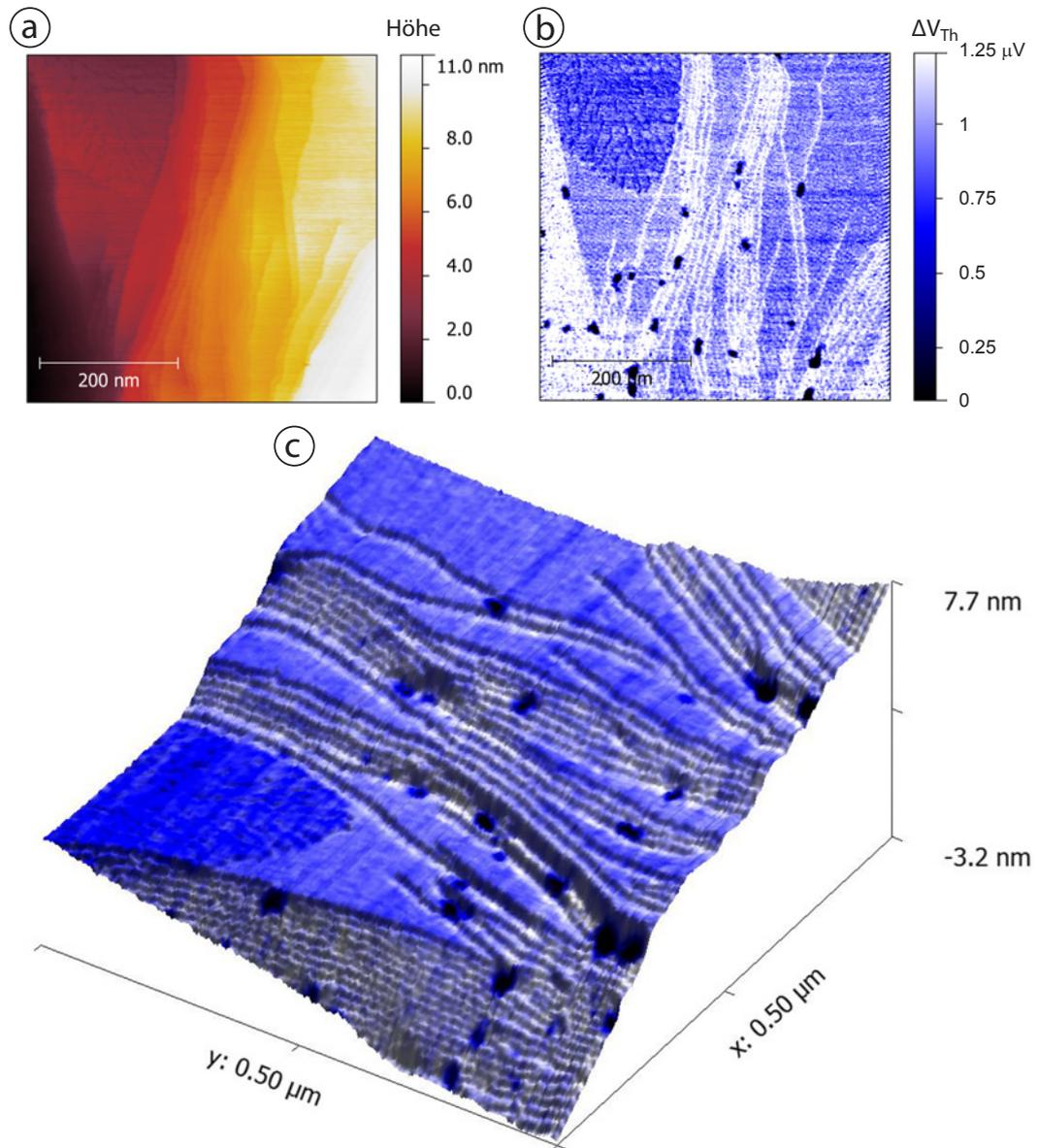


Abbildung 5.34: NSThM-Aufnahme von NaCl-Inseln auf Au(111)-Einkristall mit Cr-NSThM-Sonde, zeigt maximalen Wärmeübertrag an einzelnen Punkten unabhängig von NaCl-Inseln. (a) Topographie, (b) Thermobild (gefiltert)⁸⁴, (c) 3D-Darstellung der Topographie, Farbgebung entspricht Wärmeübertrag. (TCr1, EK2, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 500 mV, Tunnelstrom 500 pA, Proben temperatur siehe ⁸⁷, Datensatz 193(13.10.2012).)

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse An dem Probensystem NaCl auf Au(111) konnte eine signifikante Erhöhung des Wärmeübertrags über NaCl-Inseln beobachtet werden. NSThM-Messungen an monolagigen NaCl-Inseln zeigen eine Erhöhung um den Faktor ~ 2 im Vergleich zur reinen Au(111)-Oberfläche. Artefakte konnten weitgehend ausgeschlossen werden. Der Effekt wurde mit Sonden aus unterschiedlichen Materialien – Au und Cr – beobachtet. Darüber hinaus zeigen erste Messungen einen weiteren Anstieg des Wärmeübertrags bei 2 – 3 Monolagen dicken Schichten, wobei die unterschiedlichen Lagen im Wärmeübertrag klar zu unterscheiden sind.

Damit konnte erstmals eine signifikante materialabhängige Beeinflussung des Wärmeübertrags auf Nanoskalen, durch geringste Mengen – atomare Monolagen – eines genau bekannten Materials, beobachtet werden. Das NSThM sollte diesen Effekt mit einem Detektionslimit < 3000 Atomen, in einer monolagigen NaCl-Insel, messen können. Die Ergebnisse der NSThM-Experimente an NaCl auf Au(111) wurden in [1] veröffentlicht.

Technisch bietet dieses Probensystem die Möglichkeit einer weitergehenden technischen Spezifikation des NSThM, wie zum Beispiel durch die Bestimmung einer definierten und damit reproduzierbar messbaren Auflösung. Gemessen wurde an NaCl-Kanten eine mittlere Ortsauflösung des Wärmeübertrags von 25 ± 12 nm. Daneben bietet die definierte Geometrie der NaCl-Inseln die Möglichkeit, die Charakteristik der NSThM-Sonden zu untersuchen, zum Beispiel die Form der Sonden durch Entfaltung bei bekannter Probenstruktur zu bestimmen.

5 Experiment: NSThM an Adsorbaten

3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid

5.5 PTCDA

Einleitung Als weiteres Probensystem wurde 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) auf Au(111) untersucht. PTCDA wird durch die Summenformel $C_{24}H_8O_6$ beschrieben und hat die in Abb. 5.35 dargestellte Struktur. Es wird großtechnisch⁸⁸ als Farbstoff sowie im experimentellen Rahmen als organischer n-Typ Halbleiter eingesetzt. Die Präparation und STM-Untersuchung von dünnen PTCDA-Schichten auf Metallen ist vielfach untersucht [124–127].

Für NSThM-Untersuchungen erscheinen PTCDA-Schichten aus mehreren Gründen attraktiv. Experimentell zeigt PTCDA im Vergleich zu Metallen kleinere Volumenwerte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit [128], daher wird ein erhöhter Wärmeübertrag durch evaneszente Felder erwartet. Daneben zeigt PTCDA in *High-Resolution-Electron-Energy-Loss-Spectroscopy*-Experimenten (HREELS) vibronische Zustände im thermisch zugänglichen Bereich [129, 130].

Darüber hinaus bietet sich PTCDA als Modellsystem für kohlenstoffhaltige Verschmutzungen an. Im Gegensatz zu realistischeren, aber kleineren Molekülen wie Ethanol, Isopropanol oder Aceton ist PTCDA auf Metallen bei Raumtemperatur ohne Desorptions- oder Diffusionsprobleme zu präparieren und zu untersuchen.

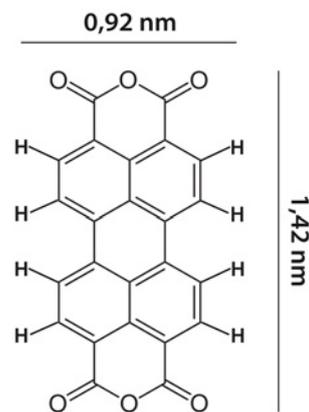


Abbildung 5.35: Struktur von PTCDA, Maße [124].

Probensystem PTCDA-Schichten können durch thermisches Aufdampfen der Moleküle erzeugt werden. Die Moleküle binden an Au(111) primär über van-der-Waals Kräfte [130], wobei einige Veröffentlichungen auch eine schwache chemische Bindung annehmen [131, 132]. Untereinander binden die PTCDA-Moleküle über van-der-Waals Kräfte [133–135]. Auf Au(111) zeigt PTCDA für die ersten Lagen Schichtwachstum, bei dickeren Schichten folgt Inselwachstum [127]. Die Schichten weisen eine kristalline Ordnung mit *herringbone*-Struktur entsprechend der (102)-Ebene von Volumen-PTCDA auf, die in Abb. 5.36 dargestellt ist [135–137]. PTCDA wächst nicht kommensurat auf, sondern zeigt nur ein *point-on-line*-Verhalten, bei dem sich die Moleküle entlang fester Richtungen des Substrates anordnen [137]. Auf Au(111) orientiert sich PTCDA mit der in Abb. 5.36 mit b bezeichneten Richtung unter festen Winkeln von 5° , 16° oder 22° zu den $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtungen des Substrates [135, 136].

⁸⁸Damit ist PTCDA im Vergleich zu in der Oberflächenphysik weit verbreiteten Molekülen wie Rubren oder Pentacen, die im Rahmen der NSThM-Experimente ebenfalls interessant wären, um mehrere Größenordnungen günstiger.

PTCDA ist ein n-Typ Halbleiter, in der elektronischen Struktur zeigt sich eine Bandlücke zwischen dem HOMO bei $-1,9$ eV und dem LUMO bei $+1$ eV relativ zum Fermi-Niveau des Substrates [127]. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit beträgt $1,5 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3} (\Omega\text{m})^{-1}$ bei Raumtemperatur im Volumenkörper [128]. Einige Quellen beobachten eine starke Anisotropie, wobei Elektronenleitung primär entlang der Molekülebenen erfolgt, quantifizieren diese aber nicht [139, 140].

Wie in der Einleitung erwähnt, weist PTCDA im thermisch zugänglichen Bereich vibronische Zustände auf. So wurden in HREELS-Untersuchungen bei 0,3 bis 10 Monolagen PTCDA auf Ag(110) diverse Zustände im Bereich 5 – 30 meV detektiert [129]. Dabei handelt es sich um Torsions- beziehungsweise Deformationsschwingungen des gesamten Moleküls sowie des Komplexes O=C–O. Zu PTCDA auf Au(111) sind keine detaillierten Untersuchungen in diesem Energiebereich bekannt, allerdings ist in [130] Absorption bei ~ 25 meV zu erkennen, die nach [129] Schwingungen des gesamten Moleküls zuzuordnen ist. Bei den Schwingungen des Komplexes O=C–O sind Unterschiede zu erwarten, da im System PTCDA auf Ag im Gegensatz zu PTCDA auf Au Bindungen zwischen Metall und O auftreten [131].

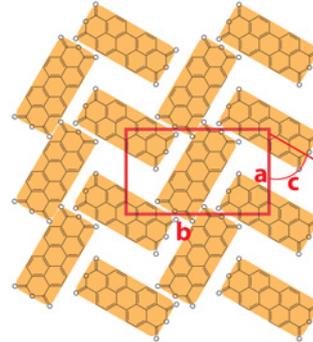


Abbildung 5.36: Struktur der (102)-Ebene von PTCDA, $a \approx 1,2$ nm, $b \approx 2$ nm, $c = 60^\circ$ [124, 135].

Präparation Die untersuchten PTCDA-Schichten wurden in der Präparationskammer auf gereinigte Au(111)-Oberflächen bei Raumtemperatur aufgedampft. Dazu wurden die in Kapitel 3 beschriebenen Keramiktiegel mit integrierten Temperatursensoren verwendet. Verwendet wurde PTCDA mit einer Reinheit von 97 % von *Sigma-Aldrich*⁸⁹ (Produktnr. P11255-25G) ohne weitere *ex-situ*-Aufreinigung, allerdings wurde das Material vor dem Aufdampfen über ~ 5 h bei 200 – 300 °C gehalten um flüchtige Verunreinigungen zu verdampfen. Zum Aufdampfen wurde die Temperatur auf 400 °C erhöht, die erzielten Schichtdicken wurden in ~ 1 min aufgebracht. Die für die Schichterzeugung genutzten Aufdampfpaten waren dabei mit der vorhandenen Technik nicht messbar. Während des Aufdampfens wurde in der Präparationskammer der Druck im Bereich $< 10^{-6}$ mbar gehalten.

⁸⁹Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 82024 Taufkirchen, Deutschland.

STM an PTCDA Abbildung 5.37 (a) zeigt PTCDA-Inseln auf Au(111). Die Inseln haben Kantenlängen im Bereich von 50 – 200 nm, im Höhenprofil in (b) ist die Insel ~ 3 nm hoch. Die unterschiedlichen Inseln weisen, wie in (a) zu erkennen, eine ähnliche Höhe auf. Daneben sind auf den Inseln Stufen auflösbar. Die Stufenhöhe im Höhenprofil beträgt $0,3 \pm 0,05$ nm, dies entspricht dem Literaturwert für eine Monolage PTCDA [125].

Bei höherer Auflösung ist der kristalline Aufbau der Inseln zu erkennen. Abbildung 5.38 (a) zeigt die Oberfläche der in Abb. 5.37 im Höhenprofil untersuchten Insel. Diese Abbildung wurde mittels Fourierfilterung in ihren periodischen Anteil Abb. (b) sowie den Rest in Abb. (c) (entspricht (a)-(b)) zerlegt. Abbildung (d) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus (b), überlagert mit der zu erwartenden Anordnung der Moleküle. Die Anordnung beruht auf den Maßen aus [124]⁹⁰. Um die gezeigte Überlagerung zu erreichen, musste die Anordnung in y-Richtung um 25 % gestreckt werden. Da es sich dabei um die langsame Rasterrichtung handelt, ist dies durch Drift erklärbar. Die Position und Orientierung der in der Anordnung nach links geneigten Moleküle lässt sich mit dieser Anpassung gut reproduzieren. Die in der Anordnung nach rechts geneigten Moleküle sind schlechter aufgelöst, die Maxima scheinen auf Zwischenplätzen zu liegen. Eine entsprechende Struktur oder Abbildung mit Maxima auf Zwischenplätzen ist in der Literatur nicht beschrieben. Als wahrscheinlichste Erklärung sind von der Lage der Moleküle abhängige Abbildungsartefakte aufgrund der Spitzenform zu sehen, welche bei derartig großen Molekülen möglich sind.

⁹⁰In [124] wird die Anordnung auf Cu(111) beschrieben, für Au(111) fehlt in der bekannten Literatur die Angabe des Winkels zwischen den Molekülen. Bei allen angegebenen Größen stimmen die Werten überein.

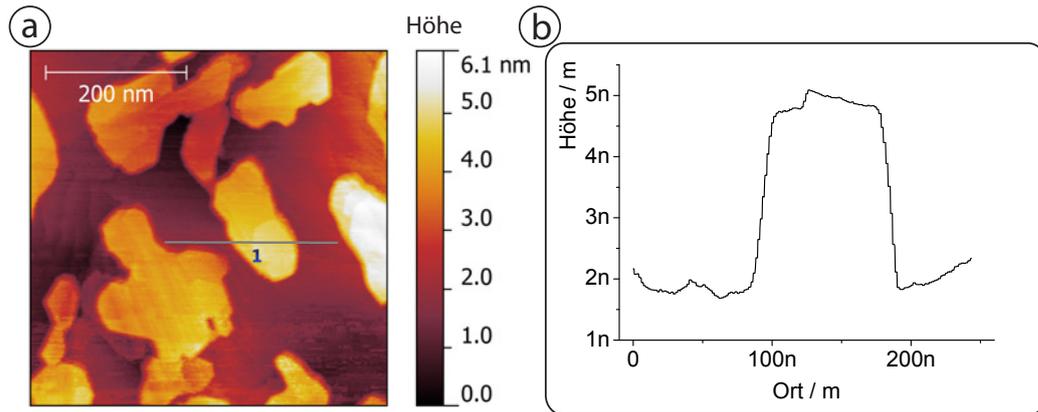


Abbildung 5.37: STM-Aufnahme von PTCDA-Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche. (a) Topographie, (b) Profil entlang der Linie in (a), zu erkennen ist die Höhe einer Inseln von 3 nm sowie eine ein-molekulare Stufe.

(W-Sonde, EK2, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 1,5 V, Tunnelstrom 200 pA, Datensatz 197(17.11.2012).)

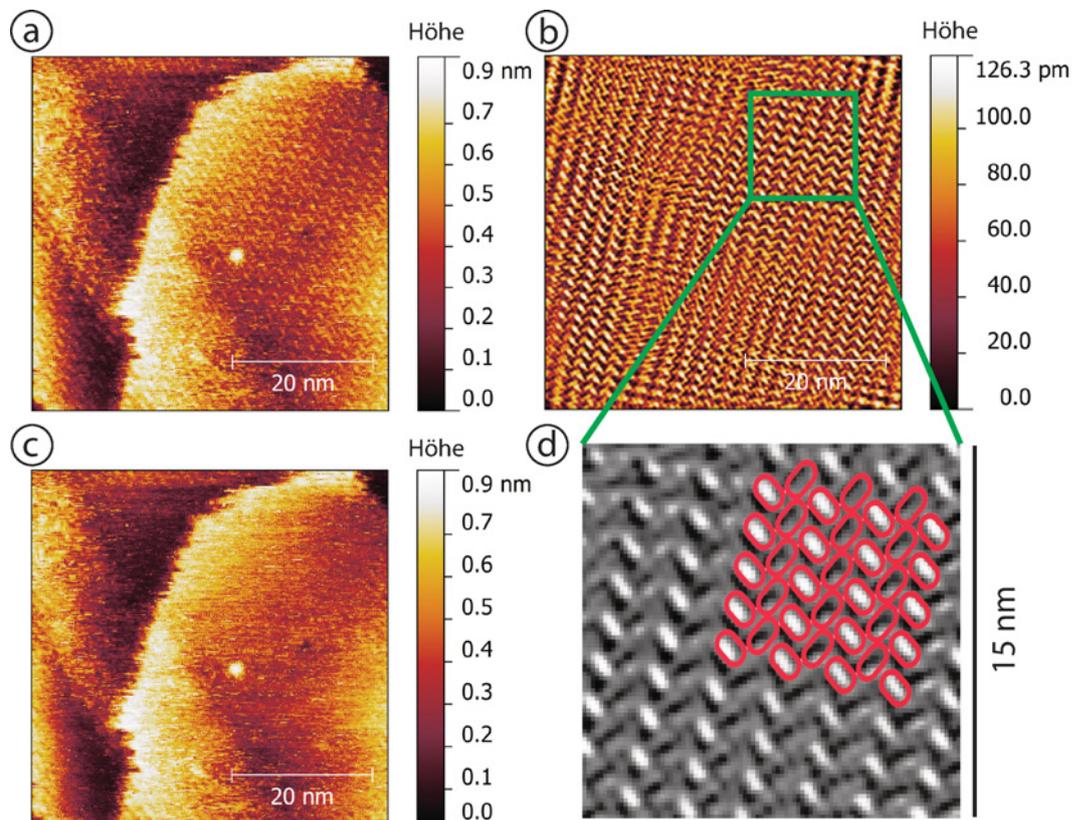


Abbildung 5.38: STM-Aufnahme der Oberfläche einer PTCDA-Insel. (a) Topographie, (b) periodischer Anteil der Topographie aus Fourierfilterung, erlaubt wurden ausschließlich markante Reflexe, (c) zeigt (a)-(b), (d) Ausschnitt aus (b) überlagert mit der Kristallstruktur von PTCDA aus [124].

(W-Sonde, EK2, $50 \times 50 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 1,5 V, Tunnelstrom 200 pA, Datensatz 199(17.11.2012).)

Die Abbildung der PTCDA-Inseln weist die für halbleitende Adsorbate zu erwartende Spannungsabhängigkeit auf. Abbildung 5.39 zeigt denselben Bildausschnitt mit einer Tunnelspannung von 1,5 V (a) beziehungsweise 0,5 V (b). Während in (a) die PTCDA-Inseln zuverlässig aufgelöst werden, sind in (b) zum größten Teil ausschließlich die Kanten der Inseln – verwischt – abgebildet. Die Höhenprofile in (c) zeigen mit 1,5 V Tunnelspannung eine durchgehende Höhe der Inseln von ~ 2 nm, während bei 0,5 V Tunnelspannung die Höhe der Inseln – im Inneren – relativ zur Au-Oberfläche annähernd Null wird.

Bei dem Proben-Potential von 1,5 V können Elektronen aus der Sonde – auf Masse – in das LUMO des PTCDA bei 1 eV relativ zur Fermikante des Substrates tunneln. Die Sonde bildet die Oberfläche einer konstanten elektronischen Zustandsdichte der Kombination PTCDA und Substrat ab, was weitgehend der räumlichen Struktur der Inseln auf der Au(111)-Oberfläche entspricht. Bei dem Proben-Potential von 0,5 V ist das LUMO des PTCDA bei 1 eV für tunnelnde Elektronen noch nicht zu erreichen. Die PTCDA-Inseln tragen nicht zur Zustandsdichte bei, vereinfacht bildet die Sonde die unveränderte Zustandsdichte des Substrates ab. Dies bedeutet praktisch, dass der Abstand zwischen Sonde und Au(111)-Oberfläche auch über PTCDA-Inseln konstant bleibt, was aufgrund der Größenverhältnisse – Kernabstand im Tunnelkontakt $\sim 0,5$ nm, Höhe der PTCDA-Inseln ~ 3 nm – zum Eintauchen der Sonde in die PTCDA-Schicht führen muss.

Die Abbildung der Ränder bei 0,5 V Tunnelspannung ist auf Basis dieser einfachen theoretischen Erklärung unerwartet. Denkbare Erklärungen wären eine Umordnung der schwächer gebundenen PTCDA-Moleküle an den Rändern hin zur Sonde in Kombination mit ihrer anisotropen Leitfähigkeit oder allgemein die Segregation von Verunreinigungen – mit anderen Zustandsdichten – aus dem PTCDA-Kristallit, welches aus relativ unreinem Material abgeschieden wurde.

Durch dieses Verhalten ermöglichen die PTCDA-Inseln eine Überprüfung der Hypothese, dass ein eventuelles Eintauchen der Probe in Adsorbate, welche aufgrund ihrer elektronischen Struktur nicht über STM abgebildet werden, zu einem veränderten Wärmestrom führt.

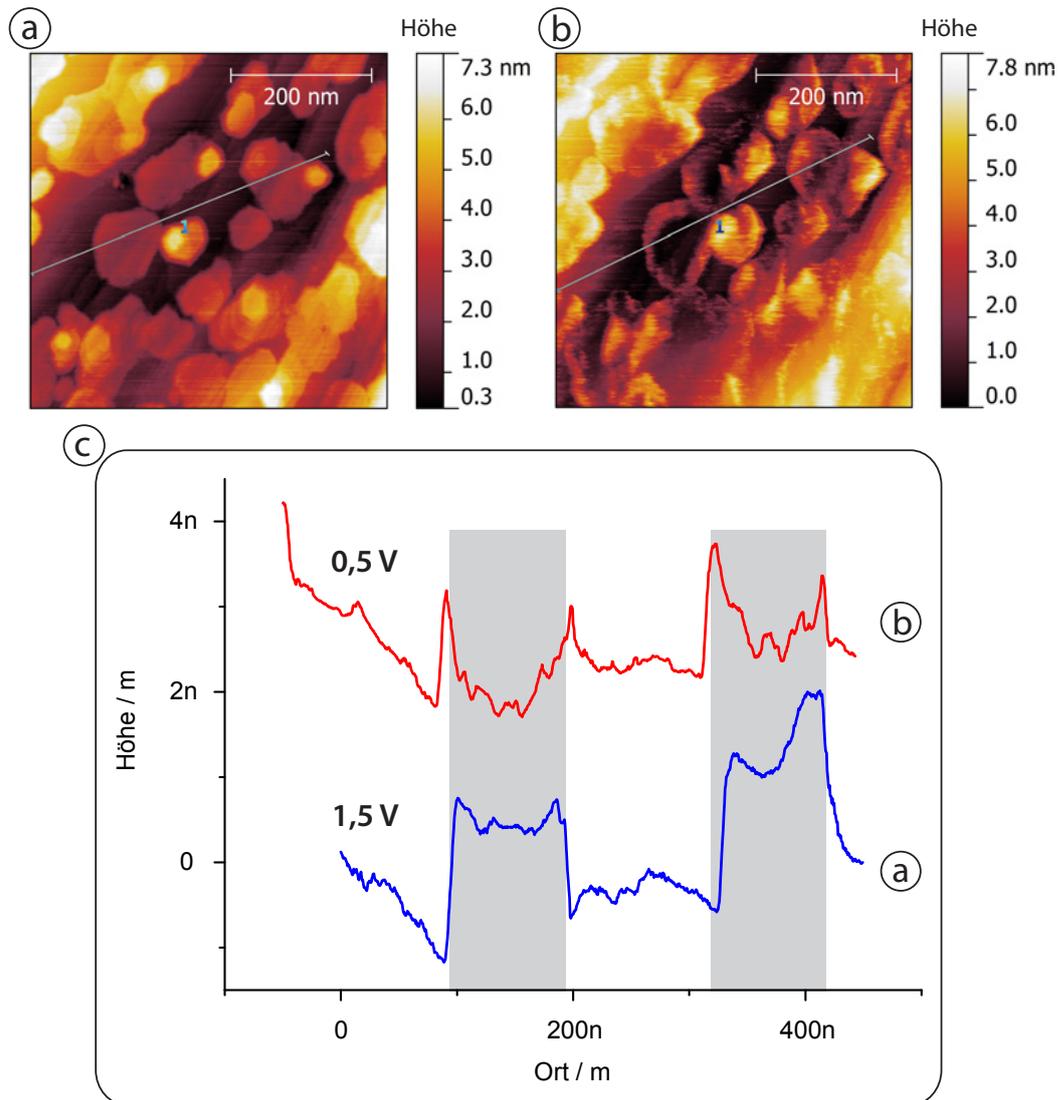


Abbildung 5.39: (a) STM-Aufnahme von PTCDA-Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche bei 1,5 V Tunnelspannung, (b) STM-Aufnahme am gleichen Ort bei 0,5 V Tunnelspannung, (c) Höhenprofile entlang der Linie in (a) und (b). Die PTCDA-Inseln werden mit 0,5 V Tunnelspannung unvollständig abgebildet.

(W-Sonde, EK2, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 1,5 V, Tunnelstrom 200 pA, Datensatz 183(17.11.2012),

W-Sonde, EK2, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 0,5 V, Tunnelstrom 200 pA, Datensatz 178(17.11.2012).)

NSThM an PTCDA

Vorbemerkung: Seebeck-Koeffizienten Aufgrund der notwendigen Tunnelspannungen wurden in den in diesem Abschnitt beschriebenen Experimenten ausschließlich Cr-NSThM-Sonden verwendet. Für diese Sonden ist, wie in Kapitel A.3 begründet, noch kein zuverlässig bestimmter Seebeckkoeffizient bekannt. Daher werden die gemessenen Thermospannungen direkt aufgetragen. Für die Aussagen dieses Kapitels stellt dies jedoch keine Einschränkung dar.

Experimente Abbildung 5.40 zeigt NSThM-Aufnahmen von ~ 4 nm hohen PTCDA-Inseln auf Au(111). Im Vergleich zur Abbildung mit W-Sonden in Abb. 5.37 fällt besonders die mehrfache Abbildung der Inseln im Topographiebild (a) auf. Dieser Faltungseffekt ist typisch für Sonden mit mehreren mikroskopischen Spitzen, welche an Kanten abwechselnd zum Tunnelstrom beitragen. NSThM-Sonden zeigen diesen Effekt im Vergleich zu W-Sonden häufig. Neben diesem Artefakt wird die Struktur der Inseln auch mit Cr-NSThM-Sonden ausreichend aufgelöst, im Höhenprofil (b) entlang der Linie in (a) ist auf der PTCDA-Insel wiederum eine Moleküllage zu erkennen.

In den Thermobildern (c) und (d) ist die Struktur der Oberfläche klar erkennbar. Allerdings unterscheidet sich der Wärmeübertrag über den PTCDA-Inseln nicht erkennbar vom Übertrag über dem Substrat. Deutliche Änderungen im Wärmeübertrag sind an den Kanten der Inseln zu beobachten. Im Vergleich der Thermobilder (c) und (d), welche den gemessenen Wärmeübertrag während unterschiedlicher Rasterrichtungen der horizontalen Achsen darstellen, ist erkennbar, dass die Erhöhungen des Wärmeübertrags deutlich nur beim Auflaufen der Sonde auf die Kante einer Insel auftreten.

Ein vergleichbares Verhalten ist auch in den Tunnelstrombildern (e) und (f) zu beobachten. Ursache dafür sind Regelartefakte des Abstandes zwischen Sonde und Probe, die Sonde kann beim Auflaufen auf steile Kanten nicht schnell genug zurückgezogen werden⁹¹, was sich in einer Vergrößerung des Tunnelstroms äußert. Diese Veränderung des Abstandes zwischen Sonde und Probe könnte auch die Ursache für den erhöhten Wärmeübertrag darstellen.

⁹¹Technisch wird dies durch den zu kleinen Proportionalanteil beim PI-Regler der z-Auslenkung hervorgerufen. Durch einen größeren Proportionalanteil lässt sich dieser Effekt verringern, allerdings treten damit häufiger (Eigen-)Schwingungen des Reglers auf ebenen Bereichen der Probe auf, welche dort die Auflösung verschlechtern.

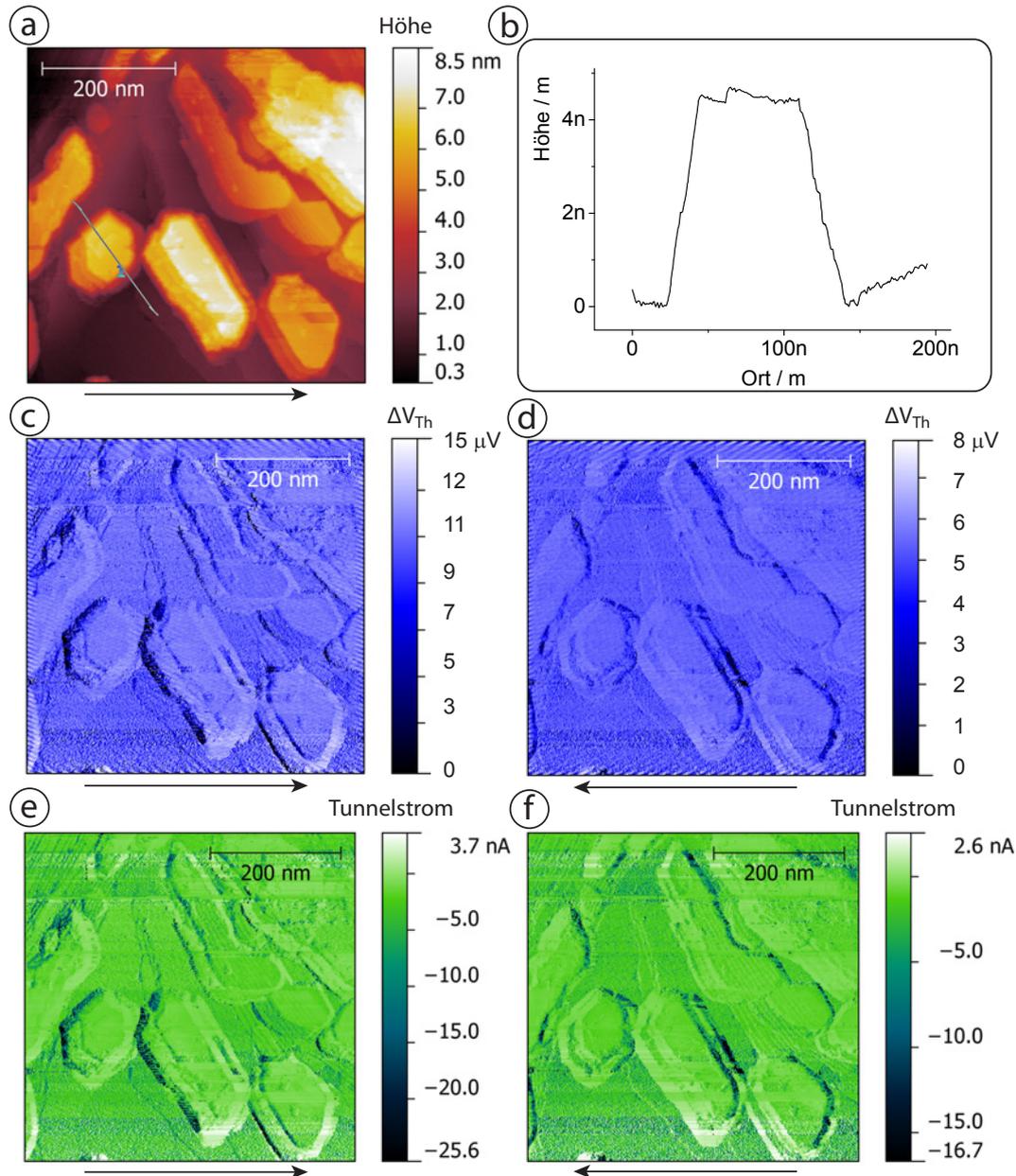


Abbildung 5.40: NSThM-Aufnahme von PTCDA-Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche. (a) Topographie, (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a), zu erkennen ist die Höhe einer Insel von 4 nm sowie auf der Insel eine ein-molekulare Stufe, (c) bzw. (d) Thermobild in Vorwärts- bzw. Rückwärtsrichtung (durch Pfeile gekennzeichnet) (gefiltert). Zu erkennen ist eine scheinbare Erhöhung des Wärmestroms beim Auflaufen der Sonde auf die Inselkanten. Im zugehörigen Tunnelstrom (e) und (f) ist der gleiche Effekt als Erhöhung des Tunnelstroms an denselben Stellen zu beobachten.

(TCr-1, EK2, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 2,5 V, Tunnelstrom 200 pA, Proben temperatur 140 K, Datensatz 235(20.11.2012).)

Das mögliche Auftreten von Tunnelstromartefakten ist deutlich in Abb. 5.41 in der Darstellung der Thermospannungswerte aus Abb. 5.40 als Funktion des Tunnelstroms für die einzelnen Bildpunkte zu erkennen, der Korrelationskoeffizient ist 0,5. Durch Anpassen einer linearen Funktion erhält man den elektrischen Widerstand R mit $332 \pm 2 \Omega$ sowie den Konstant-Spannungsanteil V_{Off} mit $257,14 \pm 0,01 \mu\text{V}$. Geht man, aufgrund der Richtungsabhängigkeit des Auftretens, von einem dominierenden Tunnelstromartefakt aus, so lässt sich aus diesen Werten sowie dem Tunnelstrombild entsprechend Gl. (5.2) das von den Tunnelstromartefakten bereinigte Thermobild $V_{\text{Th, ber}}(x,y)$ berechnen:

$$V_{\text{Th, ber}}(x,y) = V_{\text{Th}}(x,y) - (RI_{\text{T}}(x,y) + V_{\text{Off}}) \quad . \quad (5.2)$$

Abbildung 5.42 zeigt die entsprechenden Daten. Über einigen der PTCDA-Inseln ist in dieser Darstellung eine schwache Erhöhung des Wärmeübertrags zu erkennen. Die massiven Erhöhungen des Wärmeübertrags an den Kanten sind nicht mehr zu beobachten, dieser Effekt wurde somit höchstwahrscheinlich durch Regelartefakte im Tunnelstrom hervorgerufen.

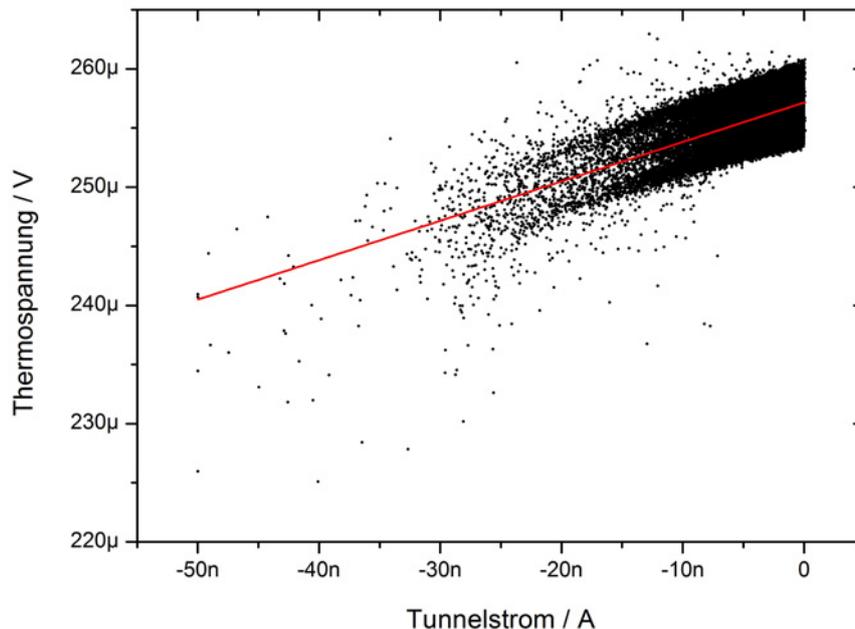


Abbildung 5.41: Darstellung der Thermospannung als Funktion des Tunnelstroms für alle einzelnen Bildpunkte aus Abb. 5.40. Eine Korrelation zwischen Tunnelstrom und Thermospannung ist deutlich zu erkennen.

(Rohdaten. Ein Datenpunkt liegt außerhalb des dargestellten Bereichs.)

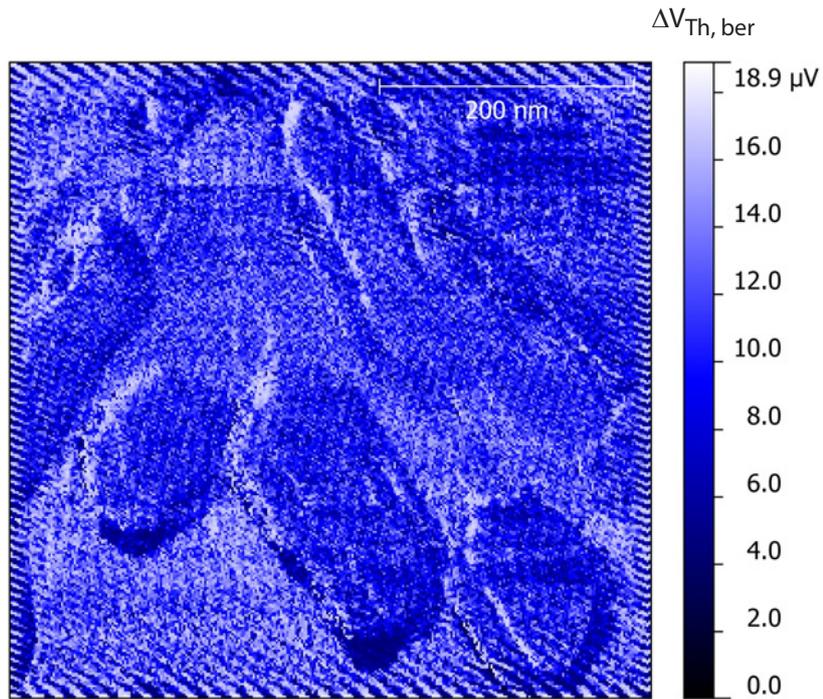


Abbildung 5.42: Von Tunnelstromartefakten bereinigtes Thermobild zu Abb. 5.40. Über einigen PTCDA-Inseln ist eine Erhöhung des Wärmeübertrags zu beobachten (gefiltert).

Um die beobachtete schwache Erhöhung des Wärmeübertrags über PTCDA-Inseln weiter zu analysieren, ist als mögliches Artefakt eine Veränderung des Abstandes zwischen Sonde und Probe über dem Adsorbat – als Ursache für die entsprechende Veränderung des Wärmeübertrags – zu betrachten. Dieser Effekt ist bei halbleitenden Adsorbaten mit einer Bandlücke um die Fermi-Energie des Substrates besonders wahrscheinlich, da hier die elektronische Zustandsdichte aufgrund der Lage der Energiebänder innerhalb des mit üblichen Tunnelspannungen von 0 – 2 V zugänglichen Energiebereichs stark variiert⁹². Dieser Effekt kann auf unterschiedliche Weise den Wärmeübertrag verändern:

- Durch direkten Kontakt zwischen Sonde und Probe mit klassischer Wärmeleitung.
- Durch einen veränderten, nichtleitenden Wärmeübertrag aufgrund des tunnelspannungsabhängig veränderten Abstands zwischen Sonde und Probe über PTCDA und Au(111).

Um diesen Aspekt zu untersuchen, wurden Experimente mit unterschiedlichen Tunnelspannungen durchgeführt. Abbildung 5.43 zeigt denselben Bildausschnitt, mit einer Tunnelspannung von 1,5 V in (a) und (b) beziehungsweise 2,5 V in (c) und (d) abgebildet. Zwischen den Topographiebildern (a) und (c) sind kleinere Unterschiede auf den Inseln zu erkennen, insbesondere sind in (a) bei 1,5 V Tunnelspannung häufiger in Rasterrichtung aufeinanderfolgende Pixel „verwischt“. Dies könnte bereits als Kontakt zwischen Sonde und Probe gedeutet werden. Im entsprechenden Thermobild (b) ist eine Erhöhung des Wärmestroms über den Inseln zu erkennen, während bei größerer Tunnelspannung im Thermobild (d) wiederum ausschließlich an den Kanten eine Änderung des Wärmestroms zu beobachten ist.

⁹²Im Gegensatz dazu sind die elektronischen Zustände bei der größeren Bandlücke von Isolatoren für entsprechende Tunnelspannungen nicht zugänglich.

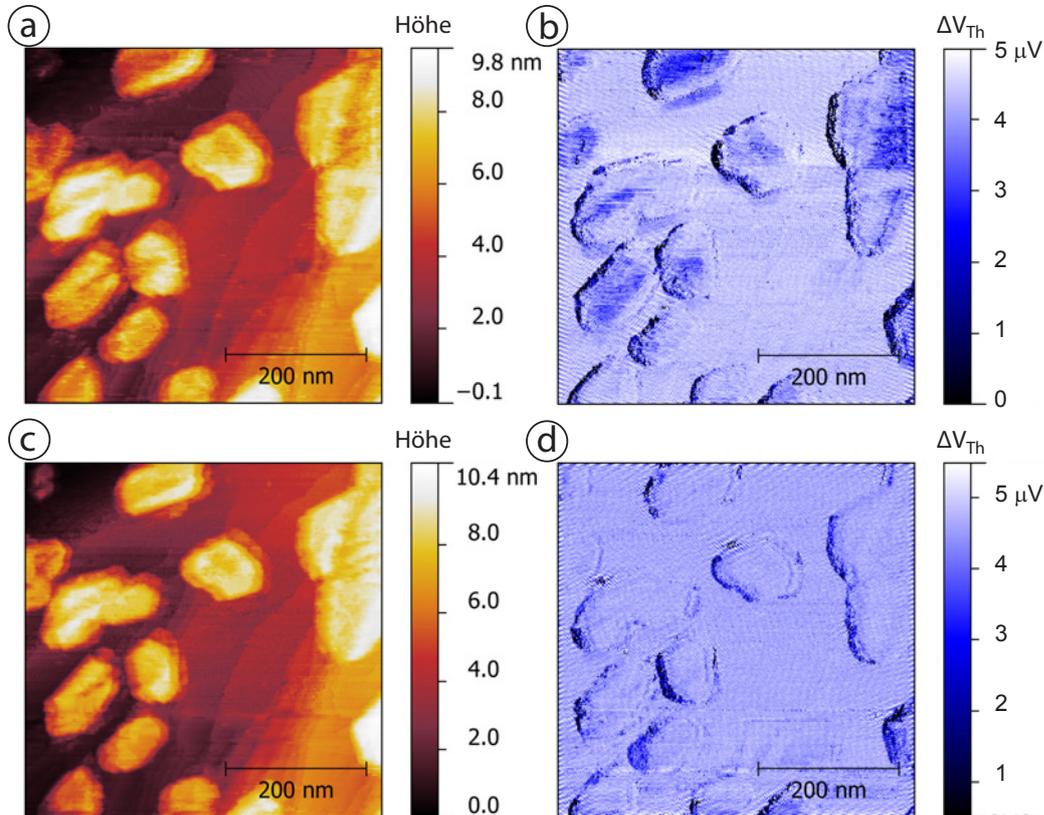


Abbildung 5.43: NSThM-Aufnahme von PTCDA-Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche. (a) Topographie bei 1,5 V Tunnelspannung. Im Thermobild (b) ist ein scheinbar erhöhter Wärmeübertrag über den Inseln zu beobachten (gefiltert). Die Topographie (c) zeigt dasselbe Gebiet mit 2,5 V Tunnelspannung abgebildet. Im zugehörigen Thermobild (d) ist keine Erhöhung über den Inseln zu beobachten (gefiltert).

(TCr-1, EK2, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 1,5 V, Tunnelstrom 200 pA, Proben temperatur 140 K, Datensatz 240(20.11.2012),
 TCr-1, EK2, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 2,5 V, Tunnelstrom 200 pA, Proben temperatur 140 K, Datensatz 241(20.11.2012).)

Dieser Zusammenhang zwischen dem Auftreten von erhöhtem Wärmeübertrag über PTCDA-Inseln und einer schlechten Abbildung der Topographie der Inseln zeigte sich häufiger. Abbildung 5.44 zeigt eine Messung, bei der in der Topographie-Abbildung (a) die PTCDA-Inseln nur schlecht und mit verwischten Strukturen aufgelöst werden. STM-Abbildungen mit derartigen Strukturen werden im Allgemeinen als Kontakt zwischen Sonde und Probe gedeutet, siehe zum Vergleich auch Abb. 5.39. Im Thermobild (b) ist eine deutliche Erhöhung des Wärmeübertrags über PTCDA-Inseln zu beobachten.

Zusammengefasst tritt bei 3 – 4 nm dicken PTCDA-Inseln nur ein signifikant erhöhter Wärmeübertrag auf, wenn gleichzeitig die gewählte Tunnelspannung für dieses Probensystem niedrig sowie die Abbildungsqualität der Topographie schlecht ist.

Um den Einfluss von Abstandseffekten zu verringern, wurden NSThM-Messungen an dünneren PTCDA-Schichten durchgeführt, da im Allgemeinen dünne Schichten bei kleiner elektronischer LDOS des Adsorbates aufgrund der Größenverhältnisse von Schichtdicke und Abstand zwischen Sonde und Probe besser abzubilden sind und damit die Gefahr eines direkten Kontaktes zwischen Sonde und Probe geringer ist. Eine Messung ist in Abb. 5.45 dargestellt, die PTCDA-Inseln auf Au(111) haben mit gemessenen 0,6 nm eine Dicke von zwei Moleküllagen. In dem Thermobild (b) ist trotz des in der Darstellung gewählten, extrem kleinen Kontrastbereichs im Vergleich zu den bisher gezeigten Abbildungen keine Signatur der PTCDA-Inseln zu erkennen. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich um bei der Erhöhung an dickeren Schichten um ein Artefakt aufgrund eines Kontaktes zwischen Sonde und Probe handelt.

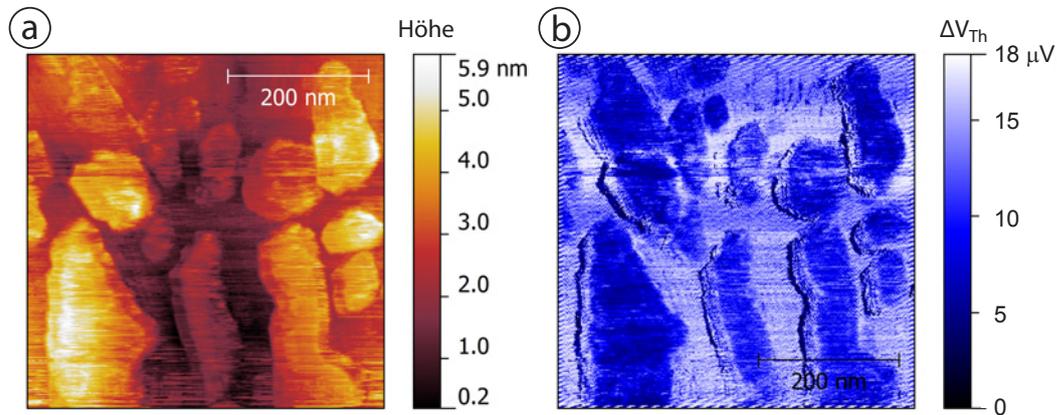


Abbildung 5.44: NSThM-Aufnahme von PTCDA-Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche mit schlechter Abbildung der Inseln. (a) Topographie, (b) Thermobild mit scheinbar erhöhtem Wärmeübertrag über den Inseln (gefiltert). Im Bereich links oben sind die Inseln im Thermobild besser aufgelöst als in der Topographie.

(TCr-1, EK2, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 1,5 V, Tunnelstrom 200 pA, Proben temperatur 140 K, Datensatz 225(20.11.2012).)

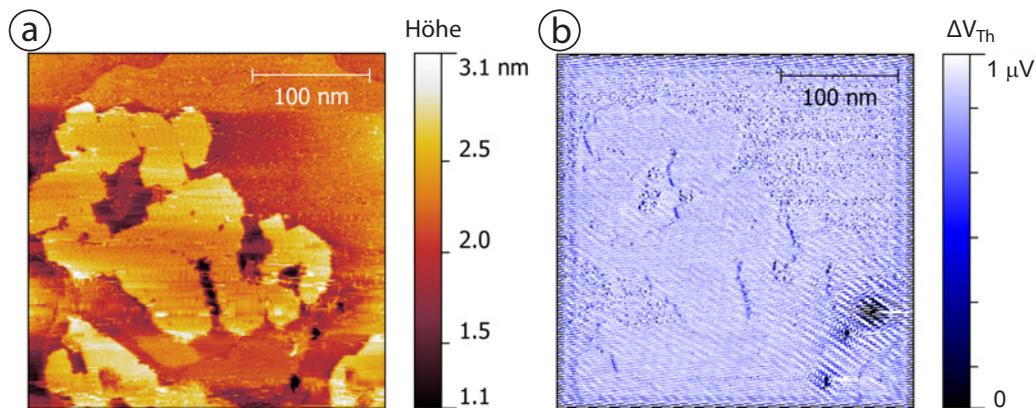


Abbildung 5.45: NSThM-Aufnahme von 2 Moleküllagen dicken PTCDA-Inseln auf einer Au(111)-Oberfläche. (a) Topographie, (b) Thermobild, auf einer Skala von nur $1 \mu\text{V}$ sind ausschließlich Kanten zu erkennen (gefiltert).

(TCr-1, EK2, $300 \times 300 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 1,5 V, Tunnelstrom 200 pA, Proben temperatur 140 K, Datensatz 269(21.11.2012).)

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse Ein signifikanter Einfluss von 3 – 4 nm dicken PTCDA-Inseln auf Au(111) auf den Wärmeübertrag konnte bei gleichzeitiger guter STM-Abbildung nicht festgestellt werden. Auch bei dünnen, nur zwei Monolagen dicken PTCDA-Schichten konnte kein Effekt beobachtet werden.

Eine Erhöhung des Wärmeübertrags über den Inseln korrelierte mit Problemen bei der STM-Abbildung, welche die Vermutung eines direkten Kontaktes der Sonde mit der PTCDA-Schicht nahelegen. STM-Voruntersuchungen mit W-Sonden zeigten deutlich, dass bei zu geringer Tunnelspannung rein geometrisch ein Kontakt bestehen muss. Versuche, dies durch Verringern der Tunnelspannung zu provozieren, führten zu einem erhöhten Wärmestrom über den Inseln. Somit konnte die in Kapitel 5.1 aufgestellte Hypothese bestärkt werden, indem der postulierte Effekt eines erhöhten Wärmeübertrags infolge direkten Kontaktes gezielt hervorgerufen wurde.

Datenbasis Es wurden 123 Abbildungen untersucht, davon 49 STM-Messungen und 74 NSThM-Messungen.

6 Zusammenfassung

Im abschließenden Kapitel werden, nach einer Bewertung des experimentellen Aufbaus, die experimentellen Resultate zusammengefasst und mit Beobachtungen in früheren NSThM-Experimenten sowie den theoretischen Erwartungen verglichen. Zuletzt folgt ein Ausblick auf mögliche weiterführende NSThM-Experimente.

6.1 Fazit: Aufbau

Im Folgenden werden die Erfahrungen mit den in Kapitel 3 beschriebenen Erweiterungen des experimentellen Aufbaus zusammengefasst.

Die Veränderungen an der Schleuse bewirkten eine erhebliche Zeitersparnis beim Transfer in die UHV-Anlage sowie, durch besseren erreichbaren Enddruck in der Schleuse, eine Verbesserung des Drucks in der Hauptkammer. Die Verlegung der Ionen-Quelle in die Präparationskammer erfolgte ohne Probleme. Im Gegensatz dazu konnte der Heizer in der Präparationskammer nur zur Vorpräparation – wie zum Beispiel zum Ausgasen von neu gebauten Proben – verwendet werden. Die eigentliche Endpräparation der durch Ionen-Strahl-Ätzen gereinigten Oberflächen konnte in der Präparationskammer nicht erfolgreich durchgeführt werden. Zum einen konnte die in der Hauptkammer benutzte Temperatur von 550 °C nicht erreicht werden, zum anderen resultierte das Ausheizen in der Präparationskammer, vermutlich aufgrund des erheblich schlechteren Vakuums im Vergleich zur Hauptkammer, in unsaubereren Oberflächen.

Das AES-System funktionierte ebenfalls erwartungsgemäß, einige Beispiele für die Nutzung sind im Anhang in Kapitel A.3 zu finden.

Das zur Präparation von H₂O-Schichten konstruierte Gaseinlass-System funktionierte wie geplant, eine Weiterverwendung für die Präparation von Thiol-Schichten ist bereits angedacht [138].

Die Erfahrungen mit den Einkristall-Probenhaltern wurden bereits in Kapitel 3 beschrieben.

Größere Probleme bei der Präparation zeigten sich bei folgenden Punkten:

- Aufbau der Proben
- Probenkühlung im NSThM
- Aufdampfen in der Präparationskammer

Diese Punkte werden im Folgenden ausführlich behandelt.

Probenaufbau Der Aufbau der Probenhalter ergibt sich aus den besonderen Randbedingungen im NSThM. Die äußere Form ist technisch festgelegt durch die Probenaufnahme im Mikroskop. Dazu kam die Notwendigkeit, den von der Probe abfließenden Tunnelstrom zu messen, und der Wunsch, zusätzliche elektrische Kontaktierungsmöglichkeiten, zum Beispiel zur Temperaturmessung oder Probenheizung, zu haben. Die Besonderheiten der Probenhalter für das NSThM im Vergleich zu anderen STM ist in Kapitel B.1 dargestellt.

Die resultierenden Probenhalter weisen einige technische Probleme auf und sind durch ihre Komplexität zeitintensiv zu fertigen. Die primären Probleme

sind der Verlust des Isolierwiderstandes sowie das Lösen der aufgeklebten Probe. Beides trat bei den hier geschilderten Experimenten im Vergleich zu den früheren Experimenten an reinen Metall-Oberflächen erheblich häufiger auf. Dies ist aufgrund der stärkeren thermischen und mechanischen Belastungen wegen der häufiger notwendigen Grundpräparation durch Ionen-Strahl-Ätzen und Tempern und des dazu notwendigen Transports erklärbar.

Die weiteren elektrischen Kontaktierungsmöglichkeiten, welche zum Teil für einige der Probleme verantwortlich sind, wurden für diese Experimente nur vereinzelt zur Temperaturmessung genutzt, die Probenheizung wurde nicht genutzt. Die Temperaturmessung direkt am Probehalter ist im vorhandenen NSThM notwendig, da sie einzige Möglichkeit darstellt, die ebenfalls unzuverlässige Ankopplung⁹³ des Probehalters an die Kühlung zu überprüfen. Diese Probleme beeinträchtigten⁹⁴ den Zeitablauf der Messungen durch:

- die Notwendigkeit, häufig Proben zu reparieren oder neu zu fertigen. Diese Proben müssen daraufhin neu eingeschleust werden und erreichen erst nach mehreren Grund-Präparationszyklen gute Qualität.
- eine zeitintensivere Präparation wegen dem Versuch, die Proben durch langsames Erhitzen mechanisch schonender zu präparieren. Ein Tempern einfach aufgebauter Proben durch Elektronenstoß- oder Direkt-Strom-Heizung würde den Zeitaufwand für diesen Schritt von ca. 1 h auf unter 10 min herabsetzen.
- die Beschränkung der Anzahl der parallel genutzten Proben. Schneller zu bauende und zu präparierende Proben könnten in größerer Anzahl parallel für Experimente, wie zum Beispiel für die Bestimmung der Aufdampfparameter eines Adsorbates, zur Verfügung stehen.

Probenkühlung Die Probleme der Probenkühlung in Form der erreichbaren Minimaltemperatur und die Ursachen dafür sind in Kapitel B.2 beschrieben, wobei auch dieses Problem eng mit der Konstruktion der Proben verknüpft ist. Praktisch ermöglichte die begrenzte Kühlleistung keine zuverlässige Abbildung von adsorbiertem H₂O. Die in der Literatur üblichen Temperaturen für die mikroskopische Abbildung von H₂O konnten nicht erreicht werden, was zu Problemen durch die erhöhte Beweglichkeit führte. Damit sind weitere Probensysteme, wie kleine organische Moleküle, nicht zugänglich.

⁹³Hauptursache dafür ist der in Kapitel B.2 beschriebene Kontakt des Probehalters mit verschiedenen Bauteilen auf unterschiedlichen Temperaturen.

⁹⁴Zum Vergleich wurde die Präparation mit einfacheren, beispielsweise im UHV-AFM genutzten Probehalter betrachtet.

Aufdampfen Die Konstruktion der Präparationskammer zeigte beim Aufdampfen folgende Probleme:

- Die Temperaturen der Bauteile sind zu hoch.
- Der Druck ist zu hoch, was in fehlender Sauberkeit resultiert.
- Die Aufdampfraten sind unzureichend messbar.
- Das temperaturgeregelte Aufdampfen aus Tiegeln ist unzureichend möglich.

Die als Basisbauteil gewählte elektrische Durchführung ist für die anfallende Wärme unzureichend ausgelegt, die maximal zulässige Erwärmungsrate wird überschritten. In kommerziell erhältlichen Anlagen werden daher in der Regel größer dimensionierte und wassergekühlte Durchführungen verwendet oder der Wärmewiderstand zwischen heißer Region und Durchführung konstruktiv durch längere Wege, über denen die Temperatur abfällt, erhöht.

Der Druck in der Präparationskammer steigt beim Aufdampfen mit hoher Leistung auf Werte im Bereich 10^{-5} mbar, womit von Verschmutzungen der Probe ausgegangen werden muss. Insbesondere Versuche, Proben in der Präparationskammer zu tempern, resultierten in unsauberen Oberflächen. Ursache für den Druckanstieg ist zum einen die Erwärmung großer Oberflächen in Form der Abschirmbleche innerhalb der Kammer. Eine bessere Lösung wären vermutlich kleinere Abschirmbleche direkt um die Aufdampfquelle, was aber bei der gewählten Größe (auf CF-40 Basis) und Geometrie (Verdampfung 90° zur Achse) schwierig zu realisieren ist. Zum anderen wird die Kammer durch die alleinige Nutzung der Pumpe an der Schleuse sowie durch die Impedanz der weitgehend geschlossenen Abschirmbleche ineffizient gepumpt.

Die unbeabsichtigte Erhitzung einiger Bereiche der Präparationskammer führte zu unbeabsichtigtem Koverdampfen. So zeigten AES-Untersuchungen von Fe- oder Cr-Schichten deutliche Cl-Signale, wenn zu irgendeinem Zeitpunkt vor dem Aufdampfen der Metalle NaCl aufgedampft wurde. Ein Materialwechsel von niedrigen zu hohen Aufdampftemperaturen erforderte daher grundsätzlich den Ausbau und die Reinigung der Abschirmbleche, was einen Zeitaufwand von mindestens 2 Tagen verursacht.

Eine Kontrolle der Aufdampfrate während des Aufdampfprozesses war praktisch nicht möglich. Die Auflösung der vorhandenen Schwingquarz-Steuergeräte ist für die benötigten Raten zur Erzeugung dünnster Schichten ungenügend. Somit konnte die Schichtdicke ausschließlich nachträglich durch STM bestimmt werden⁹⁵. Der zusätzliche Zeitaufwand bei der Probenpräparation durch das Fehlen einer effektiven Messung der Aufdampfrate dürfte einige Monate betragen haben.

⁹⁵Dabei kann insbesondere bei Schichten wie NaCl praktisch nicht zwischen zu dicken Schichten und verschmutzten, aber nicht NaCl-belegten Proben unterschieden werden.

Ursprünglich waren klassische Verdampferschiffchen als Quellen vorgesehen. Diese stellten sich für alle genutzten Probensysteme als untauglich heraus. Fe legiert mit den Schiffchen und zerstört diese. NaCl und PTCDA benötigen relativ geringe Temperaturen zum Verdampfen. Da eine Messung der Aufdampfraten für diese Materialien nicht möglich war, blieb nur die Möglichkeit, die Raten über Verdampfen bei einer bekannten Temperatur zumindest konstant zu halten beziehungsweise zu reproduzieren. Dies ließ sich am besten durch Verdampfen aus einem von außen beheizten Tiegel mit Temperatursensor erreichen⁹⁶. Die Bauform der Aufdampfquelle lässt nur sehr kleine Tiegel zu, was diverse Nachteile nach sich zieht. Kleine Tiegel erfordern häufiges Befüllen und damit neues Evakuieren der Präparationskammer. Um eine optimale Sauberkeit zu erreichen, wäre es dagegen sinnvoll, die Kammer möglichst lange unter Vakuum zu halten. Auch wären größere Mengen Aufdampfmaterial besser aufzureinigen, indem man sie über längere Zeit bei Aufdampf-temperatur hält, um die Konzentration von Verunreinigungen mit höherem Dampfdruck zu verringern. Zusätzlich verändert sich der relative Füllstand schneller als in größeren Tiegeln. Dieser Veränderung führt bei konstanter Temperatur zu einer Veränderung der Aufdampfrate. Dadurch wird die Bestimmung der Aufdampfparameter für die Probenpräparation erschwert. Das Verdampfen von Fe aus den Keramiktiegeln war mit der zur Verfügung stehenden Leistung nicht effektiv möglich. Bei maximaler Leistung waren, je nach manueller Positionierung der nachträglich eingebauten Strahlungsschilder, erratisch Aufdampfraten zwischen 0 – 0,1 Monolage/min möglich. Dabei traten die geschilderten Druck- und Temperaturprobleme auf. Insbesondere da die Versuche NSThM-Sonden in der Präparationskammer zu fertigen scheiterten⁹⁷, wäre im Nachhinein die Konstruktion einer Effusionszelle auf Basis einer wassergekühlten CF-63 Flanschdurchführung effizienter gewesen.

Perspektive: Veränderungen am Aufbau Basierend auf den in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen erscheinen besonders Veränderungen an der Probenkonstruktion, der elektrischen Verschaltung des NSThM sowie der Aufdampf-anlage von Bedeutung.

Für die routinemäßige Erzeugung von Monolagen sind Änderungen an der Aufdampf-anlage notwendig, bereits beschafft wurde nach Abschluss dieser Arbeit eine Effusionszelle, darüber hinaus sollte auch die Schichtdickenmessung – hin zur tatsächlichen Messbarkeit von Raten ~ 1 Monolage/Min – erweitert werden. Darüber hinaus kann die Pumpleistung, beziehungsweise das Vakuum in der Präparationskammer, natürlich nie zu gut sein.

⁹⁶Eine Temperaturmessung am Schiffchen wäre prinzipiell möglich, eine ausreichend genaue Regelung der Heizleistung mit der vorhandenen Technik hingegen nicht.

⁹⁷Ausschließlich für diese Versuche war die Möglichkeit, dicke (~ 100 nm) metallische Filme aufzudampfen, notwendig.

6 Zusammenfassung

Die Probleme der Probenkonstruktion beruhen auf dem hohen Isolierwiderstand, welcher aufgrund der elektrischen Verschaltung des NSThM notwendig ist. Ziel bereits angedachter Veränderungen sollte die Messung sowohl vom abfließendem Tunnelstrom als auch der Thermospannung an der Sonde sein. Diese Änderung würde im Wegfall der Anforderungen an den Isolierwiderstand der Proben resultieren. Zusätzlich stellt sich die Frage, ob langfristiger ein Umbau der Probenaufnahme im NSThM ähnlich der Bauweise im *Omicron* Typ *VT-SPM XA* möglich ist. Dies sollte das Problem der hohen Minimaltemperatur lösen. Letztendlich wäre es damit möglich, die Konstruktion der Probenhalter auf eine Metallplatte zu reduzieren und somit diverse Fehlerquellen zu eliminieren.

6.2 Fazit: Experimente

Im Folgenden werden die experimentellen Resultate zusammengefasst und mit Beobachtungen in früheren NSThM-Experimenten verglichen. Den Abschluss bildet ein Vergleich mit den in Kapitel 2.2.2 geschilderten Theorien.

Experimentelle Ergebnisse Untersucht wurden 1 Monolage bis einige nm dünne Schichten aus Fe, FeO, H₂O, NaCl und PTCDA auf Au(111). Bei Fe, FeO, H₂O und PTCDA konnte keine signifikante Veränderung des Nahfeldwärmeübertrags im Vergleich zur Au(111)-Oberfläche beobachtet werden. Dagegen ist an NaCl-Monolagen eine Vergrößerung des Wärmeübertrags um den Faktor 2 zu beobachten. Bei dickeren Schichten – 1-3 Monolagen – ist eine weitere Erhöhung mit jeder weiteren Lage festzustellen, wobei die unterschiedlichen Lagen im Thermobild klar zu unterscheiden sind. Damit konnte mit diesen NSThM-Experimenten erstmals eine Materialabhängigkeit des Nahfeldwärmeübertrags von Adsorbatbelegungen in der Größenordnung einer atomaren Monolage nachgewiesen werden.

Die Beobachtung von Effekten an Monolagen erweitert die möglichen NSThM-Experimente in Richtung der klassischen STM-Oberflächenphysik, mit einer Vielzahl an unterschiedlichsten Probensystemen. Im Forschungsfeld des Nahfeldwärmeübertrags besitzt das NSThM eine Monopolstellung auf der betrachteten Größenordnung.

Zur Bewertung früherer NSThM-Experimente sind besonders die Untersuchungen an H₂O und PTCDA von Interesse. Aufgrund der im Experiment vorliegenden Temperaturen und H₂O-Partialdrücke musste latent von adsorbiertem H₂O auf den untersuchten Oberflächen ausgegangen werden, dessen Einfluss unbekannt war. Die hier geschilderten Experimente zeigten sowohl, dass unter den normalerweise herrschenden Bedingungen nicht mit starker Adsorption zu rechnen ist, als auch, dass adsorbiertes H₂O im NSThM abzubilden ist und keinen signifikanten Einfluss auf den gemessenen Wärmeübertrag hat. PTCDA kann als Modellsystem für kohlenstoffbasierte Verunreinigungen betrachtet werden, welche an Oberflächen unter Laborbedingungen nicht zu vermeiden sind. Insbesondere an NSThM-Sonden konnte mit den bisher benutzten Reinigungsverfahren nicht von einer zuverlässigen Entfernung ausgegangen werden. In früheren Experimenten wurde wiederholt lokal erhöhter Wärmeübertrag an Orten mit geringen Auffälligkeiten in der STM-Topographie beobachtet. Dies führte zur Hypothese von im STM nicht direkt abbildbaren Verunreinigungen, welche einen erhöhten Wärmeübertrag durch Wärmeleitung über das Adsorbat verursachen. An PTCDA-Inseln konnte beispielhaft die Nicht-Abbildbarkeit einiger Adsorbate – bei an Metalloberflächen üblichen Tunnelspannungen – gezeigt werden, wobei geometrisch von einem mechanischen Kontakt zwischen Sonde und Adsorbat ausgegangen werden muss. Unter diesen Bedingungen

konnte ein erhöhter Wärmeübertrag am Ort der Inseln beobachtet werden. Damit konnte das vorher hypothetische Artefakt gezielt hervorgerufen werden. Der Wärmeübertrag über Wärmeleitung wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht – dies geschieht in [138] – die hier dargestellten Experimente zeigen aber bereits, dass die Vergrößerung des Wärmeübertrags durch das Einsetzen von Wärmeleitung im Vergleich zum Wärmestrom über die Tunnelbarriere weniger als eine Größenordnung beträgt.

In [6] wurde die Hypothese diskutiert, dass der gemessene Wärmeübertrag im NSThM primär durch einen Meniskus zwischen Sonde und Probe, bestehend aus einem unbekanntem Adsorbat, verursacht wird. Es wurden keine neuen Argumente für diese Hypothese gefunden. Dagegen sprechen, neben der immer weiter verbesserten Proben- und Oberflächenpräparation, auch einige der neuen experimentellen Resultate. So wurde Wasser als wahrscheinlichstes Adsorbat explizit untersucht und zeigte kein entsprechendes Verhalten. Auch die Verstärkung des Wärmeübertrags an NaCl passt nicht zu dieser Hypothese. Im Bild der Hypothese wäre dieser Effekt nur durch eine massiv erhöhte Konzentration – durch stärkere Bindung – des unbekanntem Adsorbats über NaCl-Inseln zu erklären. Geht man in der ursprünglichen Hypothese von einem beweglichen Meniskus zwischen Sonde und Probe aus, so sollte dieser Meniskus durch Rastern über – für das Adsorbat attraktiven – NaCl-Inseln eher abgebaut oder zumindest verändert werden, was zu stärkeren Schwankungen im Wärmeübertrag führen sollte. Praktisch war die Signatur der NaCl Inseln das am besten stabil reproduzierbare Ergebnis aller NSThM-Experimente. Zuletzt sind auch die Unterschiede im Wärmeübertrag über unterschiedlich dicken NaCl-Schichten in dieser Hypothese kaum erklärbar. Das unbekanntes Adsorbate müsste im Verhalten je nach Dicke der NaCl-Schicht deutliche Unterschiede zeigen, gleichzeitig aber relativ stabil auf der jeweiligen Lage verbleiben. Zusammengefasst scheint diese Hypothese eher unwahrscheinlicher.

Deutlich wurde allerdings, dass geringste Mengen Adsorbat – hier NaCl – einen deutlichen Einfluss auf den Wärmeübertrag haben können. Es ist unwahrscheinlich, dass neben NaCl keine weiteren Adsorbate diese Wirkung zeigen. So wurden bei Experimenten mit Wasser, wie in Abb. 5.17, und NaCl, wie in Abb. 5.33 und 5.34, indirekte Anzeichen für andere Adsorbate beobachtet, welche zu einem verstärkten Wärmeübertrag führten. Somit stellt sich die Frage, ob einige der bisher unerklärten Phänomene, wie Hysterese in z-Spektroskopien und langsame Veränderungen im Wärmeübertrag, durch die Umordnung von entsprechenden Adsorbaten entstehen.

Vergleich mit der Theorie Als Motivation für die Untersuchung des Nahfeldwärmeübertrags an adsorbatbelegten Oberflächen wurden in Kapitel 2.2.2 einige theoretisch zu erwartende Mechanismen geschildert, die im Folgenden mit den experimentellen Resultaten verglichen werden.

Als erste Möglichkeit wurde die Beeinflussung des Nahfeldwärmeübertrags durch die elektrische Leitfähigkeit beschrieben. In [26] wird eine Maximierung des Wärmeübertrags bei einer spezifischen Leitfähigkeit von $300 - 700 (\Omega\text{m})^{-1}$ berechnet, wobei bereits bei dünnen adsorbierten Schichten mit entsprechender Leitfähigkeit ein Effekt angenommen wird⁹⁸. Ausgehend von den Volumenwerten⁹⁹, sollten unter den untersuchten Materialien FeO und PTCDA diesem Wert am nächsten kommen. Im Gegensatz dazu war im Experiment nur bei NaCl ein Effekt zu beobachten, welches unter den untersuchten Materialien das mit der geringsten Leitfähigkeit von $\sim 10^{-13} (\Omega\text{m})^{-1}$ war [115–117]. Für die betrachteten, dünnsten Schichten ist der elektrische Widerstand nicht bekannt, entspricht aber zum Teil nachweislich nicht dem Volumenwert. So ist die STM-Abbildung von relativ dicken H₂O-Schichten nicht mit dem Isolatorverhalten im Volumenkörper vereinbar, das in Kapitel 5.3 geschilderte Modell geht von einer höheren Leitfähigkeit aus. Auch die STM-Abbildung von NaCl auf Metallen beruht auf der Bildung eines Grenzflächenzustands, welcher in der Bandlücke des NaCl liegt.

Zusammengefasst kann der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit auf den Wärmeübertrag nicht schlüssig beantwortet werden. Der von Volumenwerten erwartete Zusammenhang ist nicht erkennbar, allerdings erlauben die Volumenwerte keine zuverlässigen Aussagen über die elektrische Leitfähigkeit bei den verwendeten Schichtdicken. Die Annahme aus [26], welche eine Verstärkung des Wärmeübertrags durch dünne Kohlenstoff(-haltige) Schichten erwartete, wurde nicht bestätigt.

Eine weitere Veränderung des Wärmeübertrags ist durch polaritonische Anregungen von Adsorbatschichten beziehungsweise vibronische Anregung der einzelnen Adatome/Moleküle möglich. Hier fehlen direkt vergleichbare theoretische Arbeiten, welche insbesondere die im Vergleich zum Volumenkörper veränderten Anregungen für Monolagen berücksichtigen müssten. Betrachtet man die untersuchten Proben, so ist bei NaCl [41] und FeO [75] IR-Absorption im thermisch anregbaren Bereich zumindest im Volumenkörper gegeben. PTCDA [130] und H₂O [98] zeigen auch bei Sub-Monolagen Absorption im gleichen Energiebereich. Damit weist NaCl im Vergleich zu den anderen Proben keine offensichtlichen Merkmale auf, welche einen erhöhten Wärmeübertrag erwarten lassen.

Zusammengefasst ist auch hier ein direkter Zusammenhang zwischen dem Auf-

⁹⁸Zitat [26]: „In fact only a thin coating of the right conductivity would be required and this might comprise an adsorbate from the gas phase“.

⁹⁹Bei PTCDA wurde in [128] die Leitfähigkeit an 70 nm dicken Schichten gemessen.

treten von polaritonischen/vibronischen Anregungen und einem experimentell erhöhtem Wärmeübertrag – ohne genauere Berechnungen – nicht erkennbar.

Unter den neueren theoretischen Ansätzen ist der Phononenübertrag durch interatomare Kräfte nach [49] nicht überprüfbar, bis vergleichbare Rechnungen mit den hier verwendeten Materialien vorliegen. Die Ausgangshypothese liefert keine Anzeichen für einen erhöhten Wärmeübertrag durch NaCl.

Der Ansatz mit piezoelektrischen Materialien in [47] ist für die gewählten Probenysteme unpassend.

Das Modell in [46,48] postuliert einen erhöhten Wärmeübertrag für das System NaCl/Metall, basierend auf der Kopplung von phononischen Anregungen des NaCl an Spiegel-Ladungen im Metall. Berechnungen mit diesem Modell für die anderen hier geschilderten Probenysteme existieren nicht, allerdings ist zum Teil ein ähnlicher Effekt zu erwarten. Prinzipiell sollte FeO als Ionenkristall einen Wärmübertrag aufgrund des beschriebenen Mechanismus ermöglichen. Allerdings weist FeO als Halbleiter im Unterschied zu NaCl eine höhere Leitfähigkeit auf [73,74]. Damit ist offen, inwiefern vergleichbare Spiegelladungsverteilungen in der Sonde induziert werden können, oder ob die verursachenden Felder abgeschirmt werden. Es ist auch zu bedenken, ob die induzierte Ladungsverteilung aufgrund der Ionenverteilung weniger ausgeprägt ist, da FeO als Schichtsystem aus einer Lage O über einer Lage Fe vorliegt [71]. Allerdings ist der Abstand der Schichten im Vergleich zum Ionenabstand klein. Beispielsweise beträgt der Abstand bei FeO auf Pt(111) 68 pm [141]. Zuletzt muss auch betont werden, dass die erfolgreiche Oxidation von Fe zu FeO nicht experimentell überprüft werden konnte, sondern nur aufgrund der gewählten Präparation erwartet wurde. Dies wäre mit dem vorhandenen AES-System möglich, wurde aber nicht versucht, da Fe-Schichten mit der vorhandenen Technik nicht zuverlässig zu präparieren waren. Bei den untersuchten H₂O-Schichten handelt es sich vermutlich um amorphes Wasser ASW oder Eis I_c, bei welchen die Protonen keine Fernordnung aufweisen. Daher zeigt Eis aufgrund der Überlagerung der Dipolmomente der verschiedenen Moleküle keine permanente makroskopische Polarisation [97]. Damit ist vermutlich auch die Ladungsverteilung der resultierenden Bildladungen im Metall weniger ausgeprägt. PTCDA zeigt Polarität, allerdings im Vergleich zu NaCl mit großen Abständen der Landungsschwerpunkte, was nach [48] den Wärmeübertrag im geschilderten Mechanismus verkleinert. Bei metallisch gebundenen Fe-Schichten fehlt die Polarität als Ursache für den Wärmeübertrag.

Zusammengefasst scheint keine der vorgestellten Theorien die Erhöhung des Wärmeübertrags über einer Monolage NaCl zufriedenstellend zu beschreiben. Insbesondere muss deutlich darauf hingewiesen werden, dass die Annahme von Volumen-Materialeigenschaften bei NaCl-Monolagen kaum sinnvoll erscheint, was den Vergleich erschwert.

6.3 Perspektive

Experimente Zuletzt soll versucht werden, aufbauend auf den durchgeführten Experimenten, eine Perspektive für weitere NSThM-Experimente ausgehend von dem Probensystem NaCl/Au(111) zu zeigen.

Bereits in ersten Messungen vorgestellt, scheint die Untersuchung von mehrlagigen NaCl-Inseln ein naheliegendes Ziel zu sein. An unterschiedlichen Lagen durchgeführte z-Spektroskopien sollten Artefakte aufgrund eines unterschiedlichen Abstandes zwischen Sonde und Probe über verschiedenen Lagen bestätigen oder widerlegen können. Kann man Artefakte ausschließen, so sollte aus den z-Spektroskopien auch direkt die Vergrößerung des Wärmeübertrags als Funktion der Schichtdicke quantifizierbar sein.

Für einen Erkenntnisgewinn über den zugrundeliegenden Mechanismus ist als erster Ansatz die Untersuchung weiterer, ähnlicher Adsorbate naheliegend. Im vorhergehenden Abschnitt wurde NaCl bereits mit den Resultaten an FeO als ebenfalls ionische Schicht verglichen, wobei die sichere Unterscheidung von Fe, FeO und weiteren Fe-Oxiden mit der vorhandenen Technik schwierig ist, was die Interpretation der Ergebnisse erschwert. Im Gegensatz dazu bilden einige weitere Salze, genau wie NaCl, bereits beim Aufdampfen Schichten in der richtigen Stöchiometrie. Die verschiedenen Salze zeigen in diversen Eigenschaften Unterschiede, welche eventuell einen Rückschluss auf die den Wärmeübertrag definierenden Eigenschaften zulassen könnten: Geht man von einem Wärmeübertrag durch Phonon-Polaritonen aus, so liegt die mögliche Anregungswellenlänge im Bereich zwischen 85 μm bei KBr und 18 μm bei MgF₂ [31]. Betrachtet man zum Beispiel das Modell der Spiegelladungen [46, 48], so ist der Vergleich von Salzen mit unterschiedlichen Ionenwertigkeiten oder Gitterkonstanten interessant.

Sofern man die eventuell schwierigere stöchiometrische Präparation in Kauf nimmt, sind auch Oxide, neben FeO zum Beispiel MgO, ein vergleichbares Probensystem¹⁰⁰.

Neben Experimenten an einem Adsorbat – NaCl – erscheint die Untersuchung von Kombinationen aus NaCl mit anderen Adsorbaten interessant. Zum einen kann das NSThM bei Adsorbaten mit unterschiedlichem Einfluss auf den Wärmeübertrag als STM mit einem zusätzlichen, Materialkontrast zeigenden Messkanal eingesetzt werden. Allein die Fähigkeit, als räumlich hochauflösendes Rastersondenmikroskop Materialkontraste mit einer Auflösung im Bereich ~ 10 nm zu erkennen, dürfte interessante und eindrucksvolle Experimente, wie zum Beispiel Wachstum unterschiedlicher Adsorbate an NaCl-Inseln, erlauben und reine STM-Untersuchungen der gleichen Systeme in den Schatten stellen.

¹⁰⁰An dieser Stelle bieten sich Kooperationen innerhalb der Universität Oldenburg mit Prof. Nilius an.

6 Zusammenfassung

Als erster, bereits untersuchter Kandidat, könnte H_2O dienen, welches keinen Einfluss auf den Wärmeübertrag zeigte und somit im Thermobild deutlich von NaCl unterscheidbar sein sollte. An dieser Stelle kann nur spekuliert werden, was beim Aufdampfen von H_2O auf eine $\text{Au}(111)$ -Oberfläche mit NaCl -Inseln zu beobachten wäre: Anordnung der Adsorbate zueinander, Lösungseffekte,... ?

Zum anderen stellt sich die Frage, inwiefern andere Adsorbate eventuell die Verstärkung des Wärmeübertrags durch NaCl beeinflussen könnten. Wie würde das Thermobild einer Monolage NaCl auf $\text{Au}(111)$ aussehen, die wiederum von einer Monolage Au überdeckt ist? Alle Ergebnisse des Experiments sollten weiterführende Ergebnisse liefern: Ist die NaCl Struktur weiterhin erkennbar, so ist das NSThM in der Lage, 3-Dimensionale Strukturen zu untersuchen und in die Tiefe der Oberfläche zu sehen. Sollte eine Monolage Au den Wärmeübertrag massiv dämpfen, so wäre dies für das Verständnis des Wärmeübertrags sicher weiterführend.

In all diesen denkbaren Experimenten verfügt das NSThM über einzigartige Möglichkeiten.

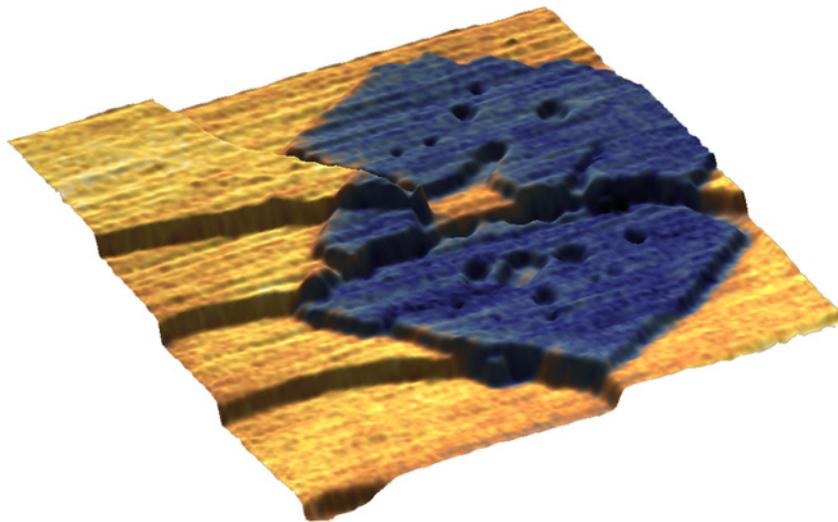


Abbildung 6.1: 3-Darstellung einer NSThM-Aufnahme von NaCl -Inseln auf $\text{Au}(111)$, koloriert mit dem Thermosignal, $500 \times 500 \text{ nm}^2$. (Daten aus Abb. 5.24, gefiltert.)

Anhang

A Sondenentwicklung

In diesem Kapitel wird die Weiterentwicklung der Sonden beschrieben, welche parallel zu den eigentlichen NSThM-Experimenten erfolgte. Zuerst wird auf die Präparation von STM-Sonden aus W eingegangen. Im Anschluss werden verschiedene Versuche geschildert, verbesserte Reinigungsprozesse während der Fertigung der NSThM-Sonden zu nutzen, die zur Implementation eines nasschemischen Reinigungsschrittes führten. Zuletzt werden NSThM-Sonden vorgestellt, bei denen die Au-Schicht durch Cr ersetzt wurde. Es werden einige experimentelle Ergebnisse gezeigt, welche für eine technische Überlegenheit der Cr-NSThM-Sonden sprechen.

A.1 Wolfram-Sonden

Motivation STM-Sonden für die Verwendung im UHV werden aktuell überwiegend aus W gefertigt [4]. Bisher wurde relativ wenig Wert auf den reinen STM-Einsatz des NSThM gelegt, daher wurden ausschließlich die einfacher zu fertigenden PtIr-Sonden benutzt. Allerdings wurde mit diesen Sonden selten die prinzipiell zu erwartenden Leistungsfähigkeit¹⁰¹ des Mikroskops erreicht. Somit bestand niemals die Möglichkeit, den NSThM-Betrieb direkt mit dem Betrieb des Mikroskops als hochauflösendes STM mit guten STM-Sonden zu vergleichen. Damit fehlte auch die Erfahrung, um die Leistungsfähigkeit der NSThM-Sonden zu bewerten und so Verbesserungspotentiale zu erkennen. Dies war die Motivation für die Fertigung und *in-vacuo*-Präparation von STM-Sonden aus W. Dabei sprechen folgende Punkte für dieses Material:

- Die mechanische Härte ist sehr hoch, damit widersteht die Sonde Probenkontakten durch Regelfehler. Dies erlaubt auch die *in-situ*-Präparation durch Eintauchen der Sonde in weicherer Material wie eine Au-Probe [4].
- Die elektronische Struktur einer W-Oberfläche besteht aus d_{z^2} -Orbitalen bei der Fermi-Energie. Solche räumlich scharf begrenzten Orbitale sind entscheidend für die erreichbare Auflösung der STM-Sonde [142, 143].
- W lässt sich mittels elektrochemischen Ätzens einfach und ohne Verwendung gefährlicher Chemikalien bearbeiten¹⁰².

Einzig für Anwendungen an Luft sind STM-Sonden aus W durch die Oxidbildung ungeeignet, dort werden PtIr-Sonden verwendet. Für Spezialanwendung (Optische Anregung, SNOM) werden Ag- oder Au-Sonden verwendet.

Präparation Die Fertigung von W-Sonden beruht auf dem elektrochemischen Durchätzen eines W-Drahtes in einer NaOH(aq)-Lösung. Als Rohmaterial wurde 0,3 mm W-Draht von *Goodfellow*¹⁰³ beziehungsweise *MaTeck*¹⁰⁴ mit einer Reinheit von 99,95 % verwendet. Die Drähte wurden vor dem Ätzen im HV gegläht. Dies erhöht durch Bildung größerer Kristallite die Chance, eine aus einem Kristallit gebildete, atomar scharfe Spitze zu erhalten. Bei kleinen Kristalliten ist die Gefahr der Bildung von mehreren Spitzen mit geringem Höhenunterschied größer [144]. Auch die makroskopische Handhabbarkeit der Sonden verbessert sich, da massive Gefügefehler vom Ziehen des Drahtes beseitigt

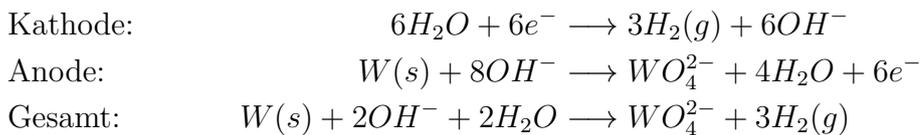
¹⁰¹Neben der erreichbaren Auflösung ist damit besonders die zeitliche Stabilität der Auflösung, und die Möglichkeit die Auflösung – ansatzweise reproduzierbar – mit den bekannten Methoden wie Spannungspulsen, Betrieb mit erhöhter Tunnelspannung, Ionen-Strahl-Ätzen etc. zu verbessern, gemeint.

¹⁰²Die Verfahren sind durch die Verwendung von W-Sonden als Elektronenemitter seit langem bekannt.

¹⁰³Goodfellow GmbH, 61213 Bad Nauheim, Deutschland.

¹⁰⁴MaTeck GmbH, 52428 Jülich, Deutschland.

werden. Diese führen zu technischen Problemen wie einem makroskopischen Aufspalten des Drahtes beim Schneiden. Zum Ätzen wurde das in der Literatur [145–148] als *Lamellae-drop-off*-Technik bezeichnete Verfahren genutzt. In Abb. A.1 ist der entsprechende Aufbau schematisch dargestellt. Entscheidendes Bauteil ist eine ringförmige Kathode aus rostfreiem Stahl (1.4301), welche eine Lamelle aus einer 2-molaren NaOH(aq)-Lösung trägt. Durch diese Lamelle hängt der W-Draht als Anode. Dieser Draht wird relativ zur Ring-Elektrode auf +5 V gelegt. Die beim Ätzprozess ablaufenden Reaktionen sind [149]:



Aufgrund der Strömungsverhältnisse in der Lamelle, welche schematisch in Abb. A.2 dargestellt sind [145], wird durch den Ätzprozess eine Einschnürung im Draht geformt: Bei angelegter Spannung fließen OH^- -Ionen in Richtung W-Draht (Anode). Dort wird WO_4^{2-} gebildet, welches in Wasser gelöst um den Draht absinkt. Diese Strömung schirmt den unteren Teil des Drahts vor den OH^- -Ionen ab und verhindert so im unteren Bereich den Ätzprozess. Dies führt zu einem taillierten Durchätzen des Drahtes, wobei schließlich die Einschnürung durch das Gewicht des unteren Drahtsegmentes abreißt.

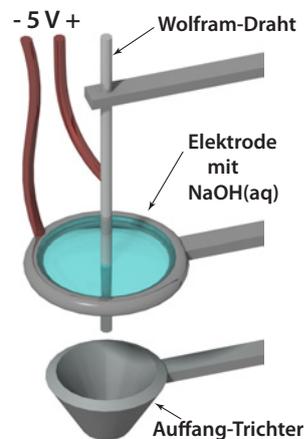


Abbildung A.1: Aufbau zum Sondenätzen.

Von entscheidender Bedeutung ist, den Ätzprozess an diesem Zeitpunkt möglichst schnell zu stoppen, da die durch das Abreißen gebildete Spitze durch den weiteren Ätzprozess zwangsläufig stumpfer wird. Dies kann elektronisch gesehen, im *Lamellae-drop-off*-Verfahren wird dies einfacher gelöst, indem das

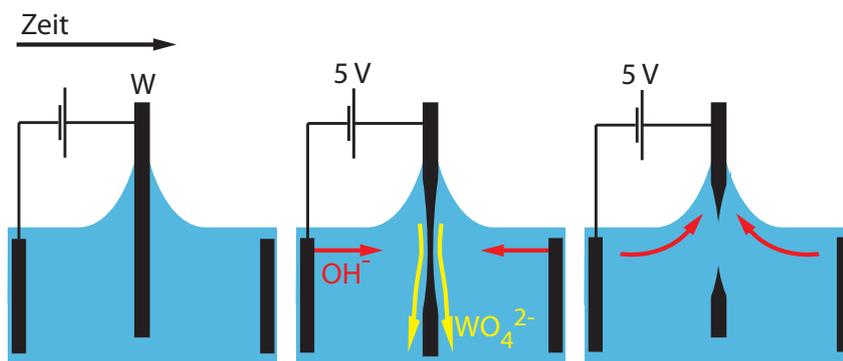


Abbildung A.2: Schematische Darstellung des Ätzprozesses, nach [145].

untere Drahtsegment als Sonde benutzt wird. Dieses Segment liegt nach dem Durchätzen trivialerweise nicht mehr auf Anodenpotential und wird außerdem durch die Schwerkraft aus der Lamelle gezogen¹⁰⁵, wodurch der Ätzprozess automatisch gestoppt wird. Zum Auffangen der Sonden dient der in Abb. A.1 dargestellte Auffang-Trichter.

Typischerweise sind mit diesem Verfahren 2-3 Sondenrohlinge pro Stunde zu fertigen, wobei davon im eingefahrenen Prozess über 50 % nach Prüfung im REM geometrisch als STM-Sonde geeignet sind.

Die entscheidenden Parameter für den Prozess waren die Form der Ringelektrode und die angelegte Spannung, durch ihren Einfluss auf die Lamelle aus NaOH(aq). Die Größe der Ringelektrode bestimmt die Form und die Stabilität der Lamelle sowie, durch den Vorrat an OH⁻, die Größe sowie den zeitlichen Verlauf der Ätzrate. Bei zu kleiner Ringelektrode und damit zu kleinem NaOH(aq)-Vorrat wird der Draht nicht durchtrennt. In einer kleineren Lamelle ist es schwieriger, den Draht präzise zu positionieren, um einen ausreichend symmetrischen Meniskus zu bilden. Abweichungen des Meniskus von der Rotationssymmetrie um den Sondenrohling führen zur Bildung von nicht rotationssymmetrischen Sonden. Diese knicken häufig beim Ätzen innerhalb der Lamelle ab, was in verbogenen Sonden oder einem Hängenbleiben der Sonde in der Lamelle resultiert. Zu große Ringelektroden führen zu dünnen Lamellen, welche durch Verdunstung frühzeitig reißen und damit den Ätzprozess stoppen¹⁰⁶. Nach unterschiedlichen Bauformen wurde zuletzt erfolgreich eine Ring-Kathode mit einem Innendurchmesser von ~ 8 mm verwendet, welche aus 0,8 mm Draht aus rostfreiem Stahl (1.4301) geschweißt wurde.

Zu hohe angelegte Spannungen führen durch Blasenbildung zur Störung der Lamelle, wobei hier die angelegte Spannung entsprechend dem Zustand der NaOH(aq)-Lösung zwischen 3 – 7 V gewählt wurde. Höhere Spannungen bewirken außerdem eine stärkere Oxidation der Sonden [145].

Die Länge des Drahtsegmentes unterhalb der Lamelle wurde nicht variiert, da bereits die in der Fertigung am besten zu handhabende Längen von 4 – 6 mm gute Resultate lieferten. Ebenso wurde eine Vibrationsdämpfung nicht berücksichtigt¹⁰⁷.

Fein-Präparation Sowohl beim elektrochemischen Ätzen als auch bei der Lagerung an Atmosphäre ist die Bildung einer isolierenden Oxidschicht sowie

¹⁰⁵Vereinzelt bleiben die Sonden aufgrund der Grenzflächenspannung in der Lamelle hängen. Obwohl formell die für den Ätzprozess notwendige Spannung fehlt, sind diese Sonden in der Regel abgerundet.

¹⁰⁶Nachfüllen von NaOH(aq) ist möglich, allerdings weisen die Spitzen durch die Überlagerung mehrerer Ätzstrukturen unkontrollierbare Öffnungswinkel auf.

¹⁰⁷Die Präparation fand im Abzug statt, damit unter in diesem Punkt schlechten Bedingungen bei relativ starken Luftströmungen.

von Verunreinigungen auf den W-Sonden nicht vermeidbar. Neben *in-vacuo*-Methoden wie Ausheizen und Ionen-Strahl-Ätzen, wurde eine Methode entwickelt, um die Sonden zeitnah vor dem Transfer in die Vakuumanlage zu reinigen. Einige STM-Gruppen¹⁰⁸ kochen dazu ihre Sonden vor der Verwendung in Wasser. Dies könnte zum Beispiel im Ätzprozess entstandenes Natriumwolframat entfernen, eine Wasserlöslichkeit der Oxide selbst ist nicht bekannt. In der Praxis ist bei diesem Präparationsschritt bereits visuell eine Veränderung in Form einer Verfärbung von Grau nach Silber zu beobachten.

Dieses Verfahren wurde dahin gehend erweitert, dass zwischen der Sonde als Anode und einer Kathode aus rostfreien Stahl (1.4301) in kochendem VE-Wasser eine Spannung von 5 V angelegt wurde. Motivation war, zusätzlich zum Lösungseffekt, eventuell einen leichten Ätzeffekt durch OH^- aus dem Wasser zu erreichen. Abbildung A.3 zeigt eine STM-Sonde in drei Vergrößerungen vor und nach einem Reinigungsschritt von 10 min. Dabei sind deutlich eine Veränderung der Oberflächenstruktur sowie die Entfernung von Staub zu erkennen. In Abb. A.4 wird deutlich, dass der Prozess auch Strukturänderungen in der Größenordnung einiger μm verursacht. Die ursprünglich verbogene Spitze wurde komplett weggeätzt, eine neue funktionsfähige Spitze entstand.

¹⁰⁸Persönliches Gespräch mit einem Mitarbeiter des FZ Jülich.

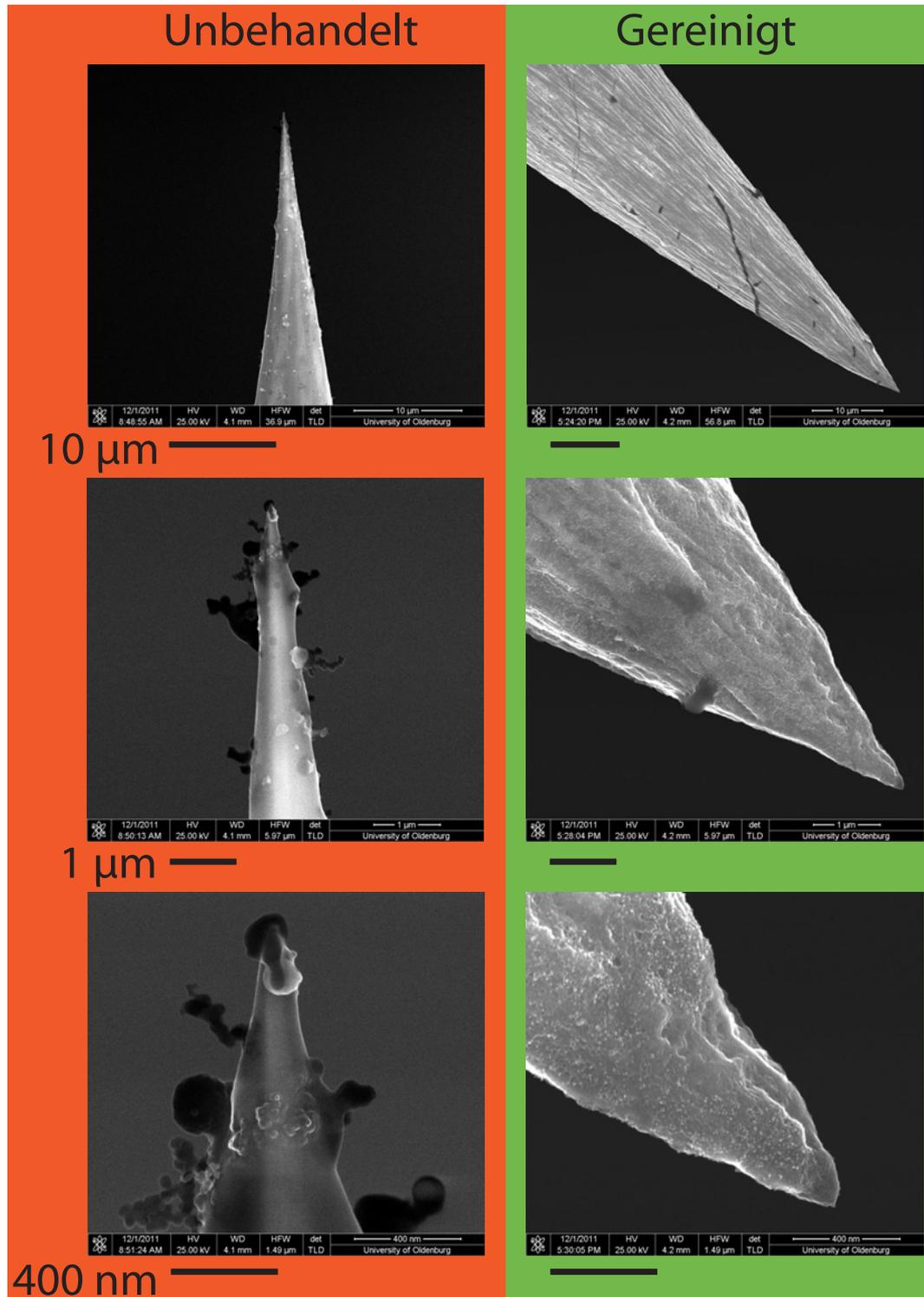


Abbildung A.3: Vorher/Nachher REM-Aufnahmen einer W-Sonde nach Fein-Präparation durch das im Text beschriebene Verfahren, Abbildung bei verschiedenen Vergrößerungen.

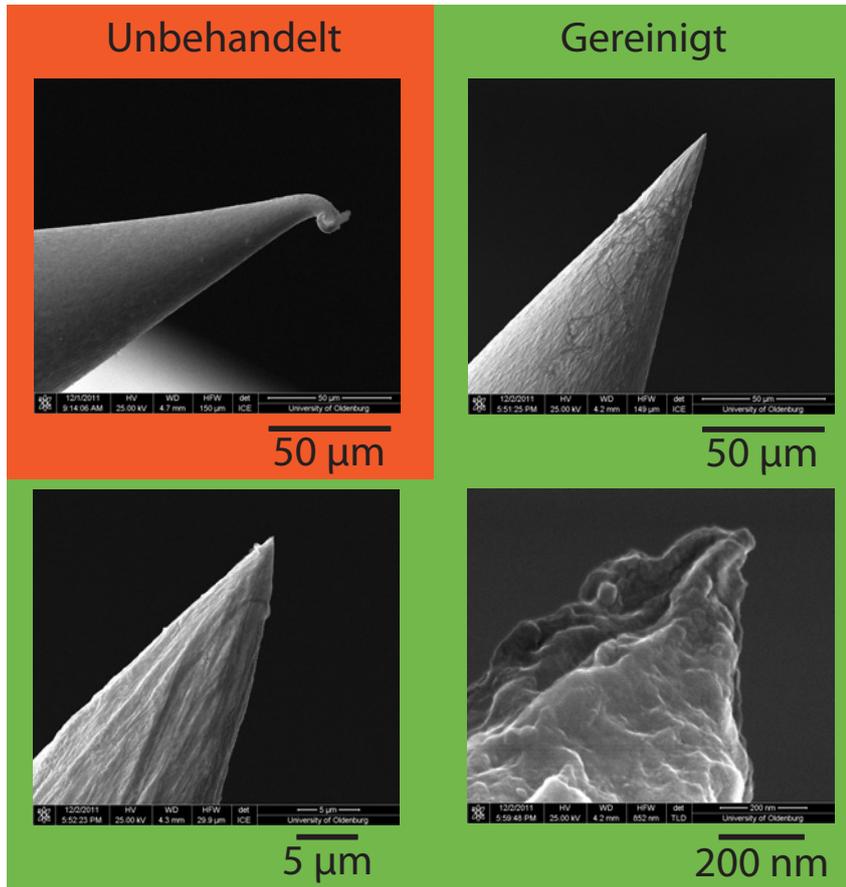


Abbildung A.4: Vorher/Nachher REM-Aufnahmen einer anfänglich unbrauchbaren W-Sonde nach Fein-Präparation durch das im Text beschriebene Verfahren, Abbildung bei verschiedenen Vergrößerungen.

In-vacuo-Präparation Letzte Präparationsschritte zum Entfernen von Oxidschichten sind in der UHV-Anlage erforderlich. Folgende Ansätze sind weit verbreitet [4, 142] und werden in kommerziell gefertigten Anlagen¹⁰⁹ genutzt:

- **Ionen-Strahl-Ätzen**, entfernt Verunreinigungen physikalisch (Ar-Ionen) oder reaktiv (H-Ionen).
- **Ausheizen durch Elektronenstoßheizung**.
- **Mechanisch**, durch Rastern oder Eindrücken in die Probe.

Das Ausheizen durch Elektronenstoßheizung wird bei [150] ausführlich behandelt. Als weiteres, zeiteffizientes und wirkungsvolles Verfahren wurde hauptsächlich Ionen-Strahl-Ätzen mit Ar bzw. H₂ durchgeführt, je nach Probensystem und Verschmutzung wurde die eingesetzte Sonde täglich bis wöchentlich gereinigt. Typischerweise wurden die Sonden frontal mit 2 kV Beschleunigungsspannung und einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar für 5 – 10 min Ionen-Strahl-Geätzt. Sowohl Ar als auch H₂ wurden erfolgreich genutzt, Versuche mit O₂ führten, wie zu erwarten, zu einer Verschlechterung der Sonden durch Oxidation.

Technische Bewertung W-Sonden als STM-Sonden stellen eine deutliche Verbesserung der experimentellen Möglichkeiten dar. Sie liefern im Allgemeinen eine bessere und zeitlich stabilere Auflösung als mechanisch geformte PtIr-Sonden oder NSThM-Sonden. Abbildung A.5 zeigt ein Beispiel für atomare Auflösung auf Au(111). Die W-Sonden können bei Verschlechterung durch Ionen-Strahl-Ätzen regeneriert werden und sind erstaunlich unempfindlich gegen Probenkontakte¹¹⁰. Damit ist eine ständige Benutzung über Monate möglich.

Im Rahmen der NSThM-Experimente sind zuverlässige STM-Sonden während der Präparationsversuche von neuen Probensystemen essentiell, da mit ihnen weniger experimentelle Probleme – und damit auch weniger Zeitaufwand – durch die Sonden verursacht werden.

¹⁰⁹*SPECS* Ionen-Strahl-Ätzen, *Omicron* Elektronenstoßheizung.

¹¹⁰Durch technische Probleme kommt es regelmäßig vor, dass die Sonde in die Probe rammt, wobei zum Teil optisch sichtbare Krater in der Probe entstehen. W-Sonden sind danach zum Teil funktionsfähig, was bei keinem anderen Sonden-Typ beobachtet wurde.

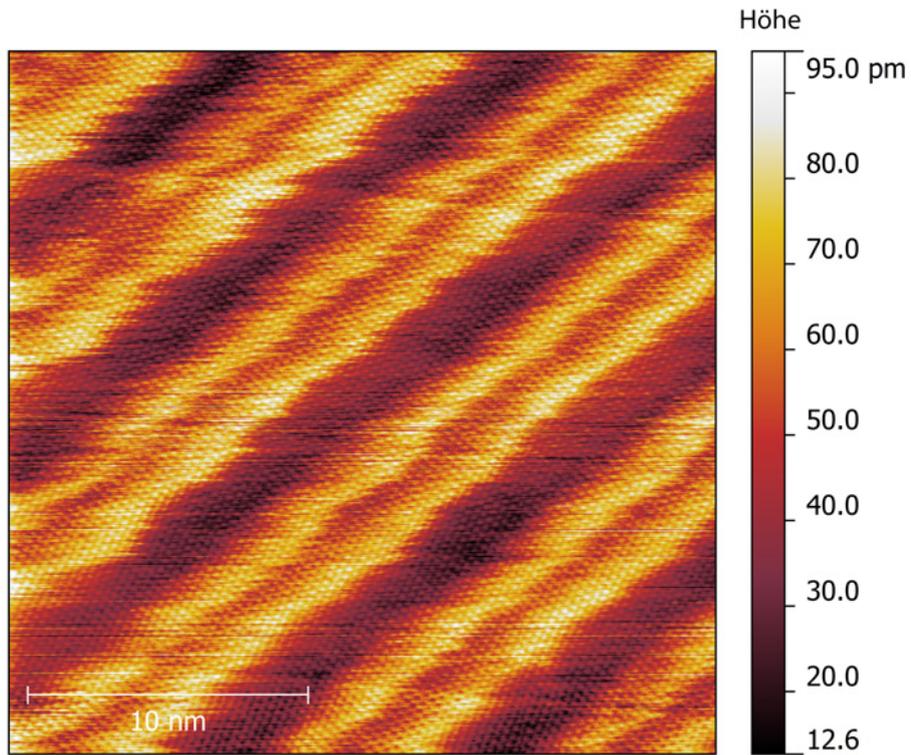


Abbildung A.5: Atomare Auflösung einer Au(111)-Oberfläche mit W-Sonde.
(W8, AuFe₃, 25×25 nm², Tunnelspannung 600 mV, Tunnelstrom 10 nA, Raumtemperatur, Datensatz 030(18.11.2011).)

A.2 Nasschemische Reinigung der NSThM-Sonden

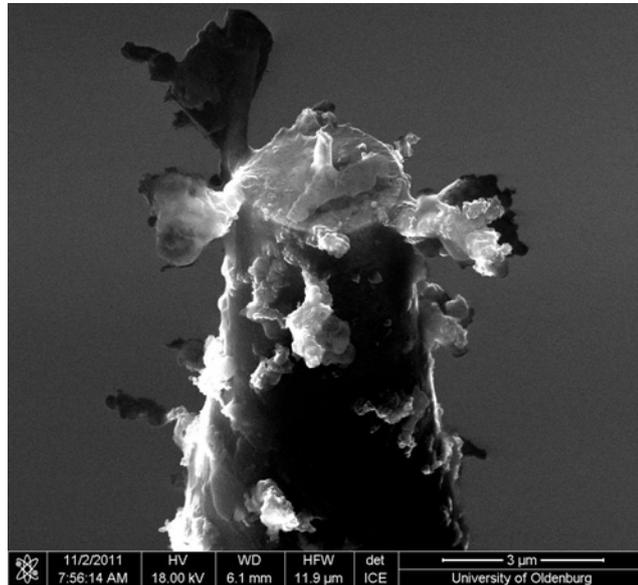


Abbildung A.6: REM-Aufnahme einer verschmutzten NSThM-Sonde nach einigen Monaten Lagerung.

Motivation NSThM-Sonden zeigen nach Lagerung oft die in Abb. A.6 zu sehenden Verschmutzungen. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit, Methoden zur Reinigung der NSThM-Sonden zu entwickeln. Die bei der Reinigung von W-Sonden gewonnenen Erfahrungen sprachen für ein nasschemisches Verfahren, um die einige μm großen Verunreinigungen zu entfernen, gegenüber denen das bisher genutzte Verfahren mittels Sauerstoff-Plasma-Ätzen wirkungslos war¹¹¹. Bei einem Teil der Sonden ist auch erkennbar, dass die Verschmutzungen bereits am Glasrohling anhafteten und überdampft wurden, wie in Abb. A.7 zu erkennen. Deshalb sollte die Reinigungsprozedur idealerweise auch für die Glasrohlinge anwendbar sein.

Folgende Verfahren auf Basis üblicher Reinigungsverfahren sowie der Erfahrungen bei W-Sonden stellten sich als nicht tauglich heraus:

H₂O + Wärme Basierend auf den Erfahrungen mit W-Sonden, wurden die NSThM-Sonden ebenfalls in H₂O gekocht. Eine signifikante Reinigungswirkung war nicht zu beobachten.

¹¹¹ Mehrere Stunden langes Sauerstoff-Plasma-Ätzen entfernt auch größere Partikel, hinterlässt aber Rückstände, welche gegenüber allen weiteren Reinigungsversuchen extrem widerstandsfähig sind, und verursacht Thermische/Oxidations-Schäden.

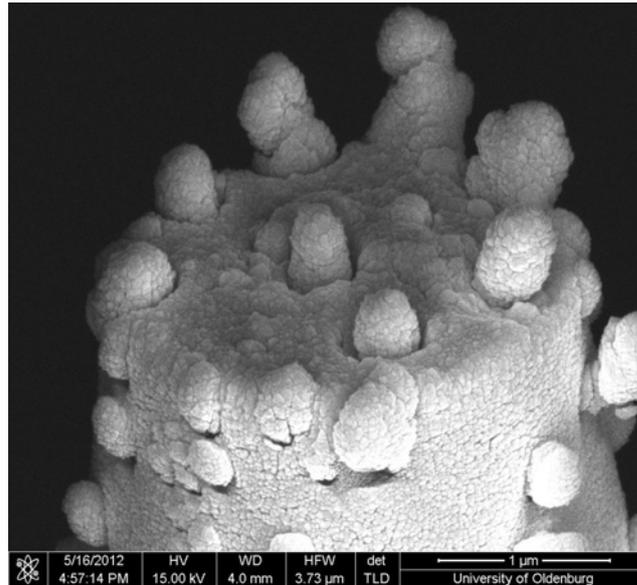


Abbildung A.7: REM-Aufnahme einer aus einem verschmutzten Rohling gefertigten NSThM-Sonde (Aufnahme David Hellmann).

H₂O + Wärme + Strom Der Versuch, die komplette Reinigungsprozedur der W-Sonden mit angelegter Spannung zu nutzen, zeigte keine signifikante Reinigungswirkung.

Lösungsmittel + Wärme Erwärmte Lösungsmittel (Ethanol und Isopropanol) zeigten ebenfalls selbst bei Einwirkung über Stunden keine signifikante Reinigungswirkung.

Lösungsmittel + Ultraschall Die Reinigung mit Lösungsmitteln im Ultraschall-Bad führte zur Entfernung von Partikeln sowie der Spitze.

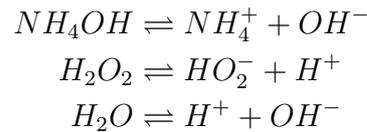
SC-1 Reinigung Der Aspekt, das Reinigungsverfahren besonders auch für die Glasrohlinge (SiO₂) verwenden zu können, führte bei Literaturrecherche zu einem als RCA-Prozess bezeichneten üblichen Verfahren zur Reinigung von Si-Wafern [151]. Dieses Verfahren konnte erfolgreich zur Reinigung von NSThM-Sonden angewendet werden. Der Prozess besteht aus Tauchbädern in zwei als SC-1 und SC-2 (*Standard Clean*) bezeichneten Mischungen, wobei SC-1 auf Partikel und organische Verunreinigungen, SC-2 auf metallische Verunreinigungen spezialisiert ist.

A Sondenentwicklung

Das für unsere Anwendungen interessante SC-1 ist eine Mischung aus:

	Mischungsverhältnis
Wasser H_2O VE	5
Wasserstoffperoxid H_2O_2 35%	1
Ammoniumhydroxid NH_4OH 25%	1

Die folgenden Gleichgewichtsreaktionen beschreiben nach [152, 153] die Bestandteile:



Dabei wirken H_2O_2 und HO_2^- oxidierend, OH^- ätzt SiO_2 , die Lösung ist insgesamt alkalisch. In Abb. A.8 sind schematisch die verschiedenen Reinigungswirkungen dargestellt. Zum einen führen die oxidierenden Bestandteile der Mischung zu einer Zersetzung von Verschmutzungen, zum anderen bewirkt das Ätzen des Substrates eine Unterätzung der Verschmutzungen, die dementsprechend schlechter elektrostatisch anhaften. Durch Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht aus OH^- -Ionen werden die Partikel von der Oberfläche abgestoßen [154].

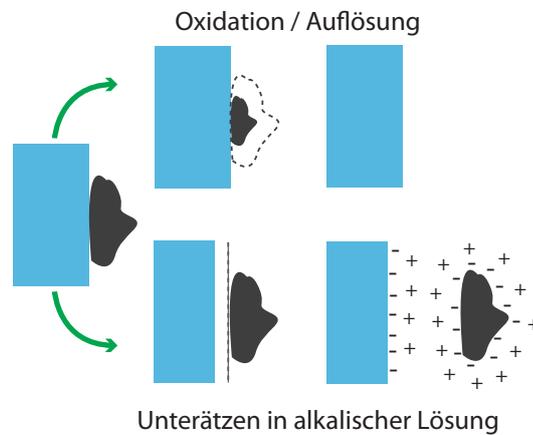


Abbildung A.8: Reinigungswirkung von SC-1 auf Partikel durch Oxidation bzw. Unterätzen und elektrostatische Abstoßung.

Technische Bewertung Abbildung A.9 zeigt die Wirkung auf eine fertig prozessierte NSThM-Sonde¹¹² nach 10 min in 50 – 80 °C heißem SC-1.

Abbildung A.10 zeigt die Wirkung auf einen Glasrohling. In diesem Fall ist die Reinigung noch effizienter, was durch den Wirkungsmechanismus auf SiO₂ zu erwarten ist. Die Sonde wurde nach der Reinigung zur verbesserten REM-Abbildbarkeit mit 5 nm Fe bedampft, wobei der Spitzenüberstand zerstört wurde. Dies ist an der Schichtstruktur der Fe-Lage zu erkennen. Eine Beschädigung des Spitzenüberstandes durch die Reinigung mit SC-1 konnte nie beobachtet werden.

Zusammengefasst stellt die nasschemische Reinigung mit SC-1 die bisher erfolgreichste Methode sowohl zur Reinigung der Sondenrohlinge als auch der fertigen NSThM-Sonden von makroskopischen Verunreinigungen dar. Eine Reinigungswirkung auf mikroskopische Verschmutzungen ist mit den vorhandenen Methoden nicht nachweisbar, aufgrund des Wirkmechanismus aber zu erwarten.

¹¹²Diese Sonde wurde aufgrund der verbogenen Spitze ausschließlich für Reinigungsversuche verwendet. Zur Untersuchung des Reinigungsprozesses wurden primär nicht funktionsfähige Sonden genutzt, da der Schwerpunkt auf einer möglichst guten REM-Abbildung der Sonde bei verschiedenen Vergrößerungen lag, um die Verschmutzungen und die Reinigung zu dokumentieren. Dies bedeutet eine hohe Elektronenbestrahlung der Sonden, was wiederum zu einer Verschmutzung der Sonden durch Cracken von Kohlenstoffverbindungen führt. Daher sollten bei funktionsfähigen bzw. für Messungen zu verwendenden Sonden möglichst wenige REM-Bilder gemacht werden. In Bezug auf die Reinigungswirkung sind die gezeigten Abbildungen repräsentativ.

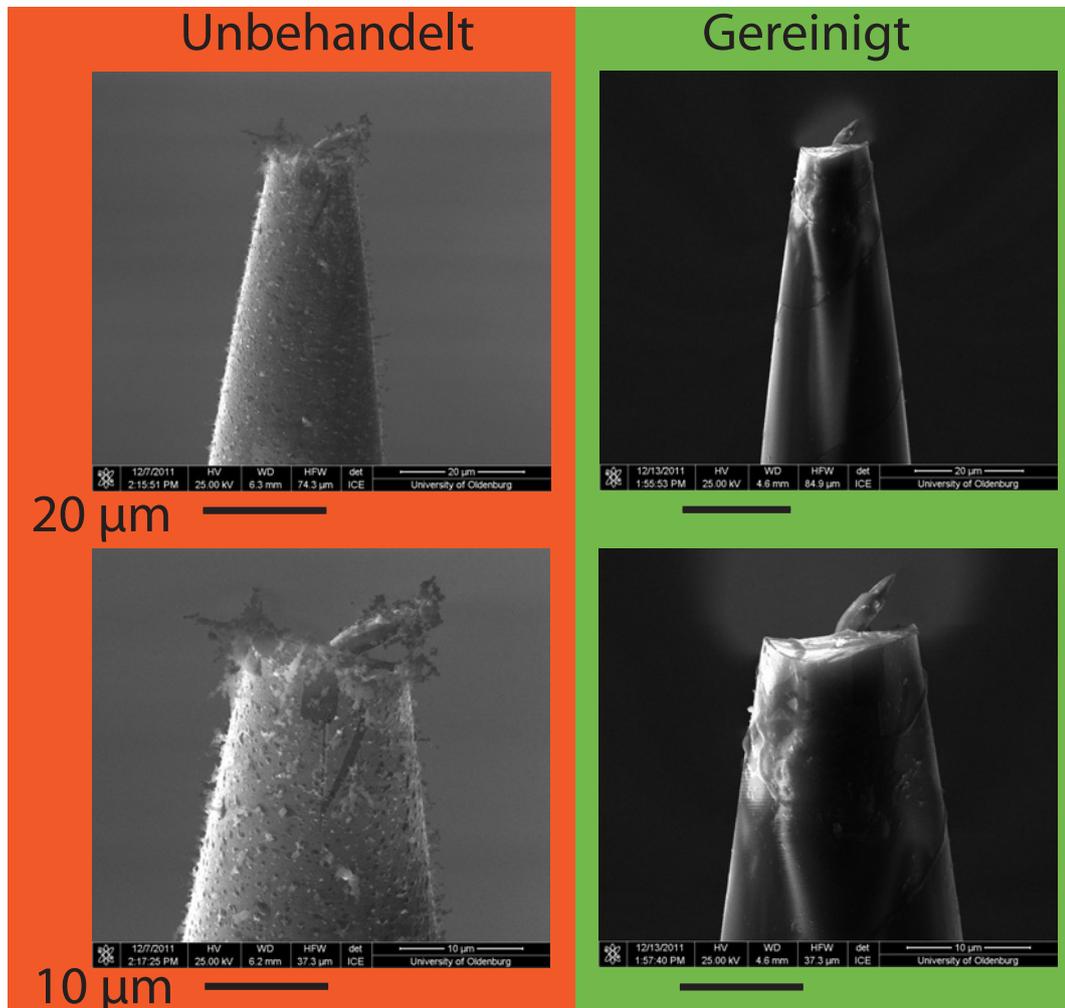


Abbildung A.9: Mit SC-1 gereinigte NSThM-Sonde, Vorher/Nachher REM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen.

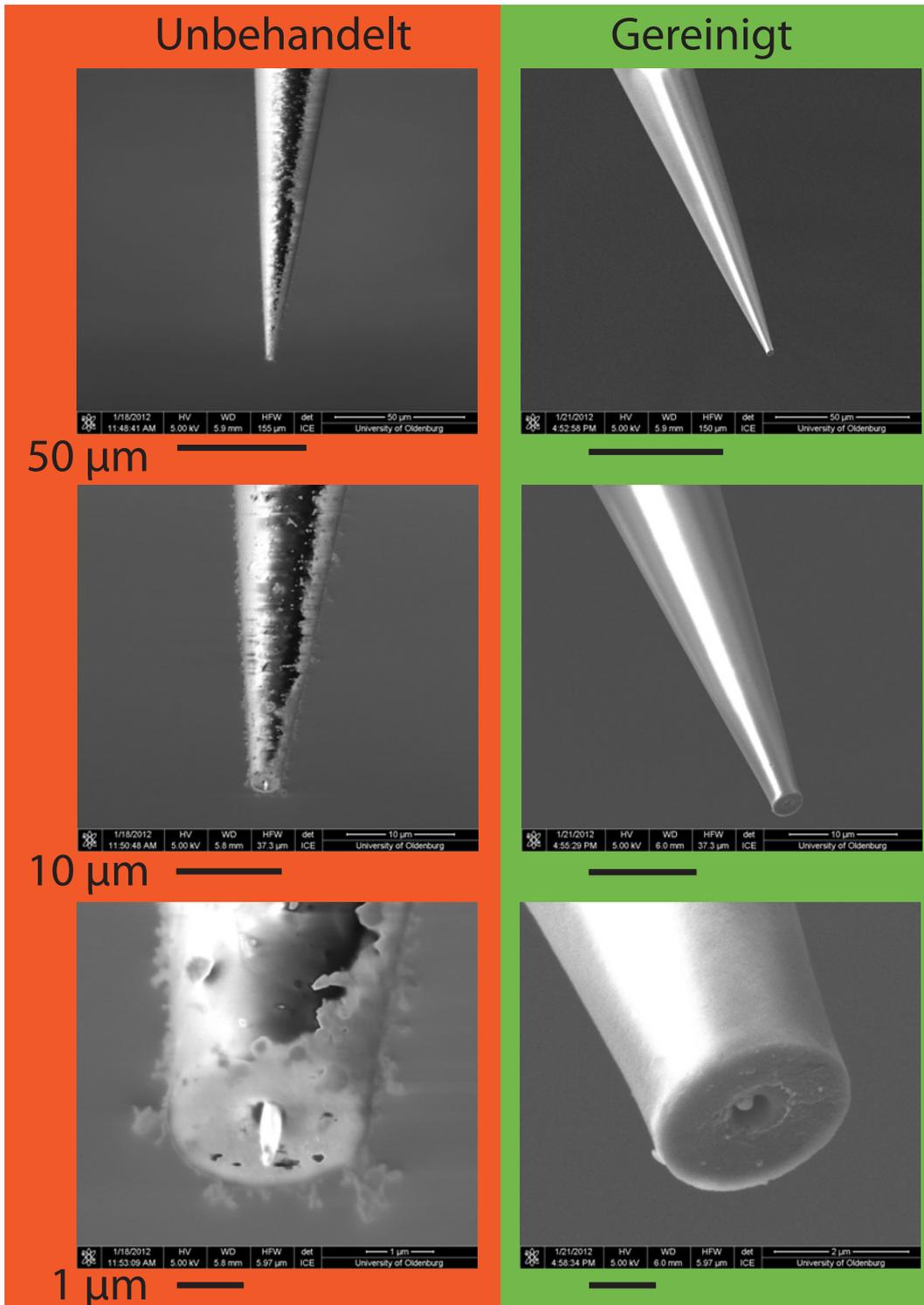


Abbildung A.10: Mit SC-1 gereinigter NSThM-Sonden-Rohling, Vorher/Nachher REM-Aufnahmen.

A.3 Chrom-NSThM-Sonden

Motivation Im Vergleich mit W-Sonden zeigten die NSThM-Sonden mit Au als Außenmaterial eine deutlich schlechtere Leistungsfähigkeit als STM-Sonde. Dies betrifft weniger die maximale Auflösung, vielmehr war im Vergleich zu W-Sonden seltener eine gute Auflösung über einen längeren Zeitraum zu beobachten. Als mögliche Ursache ist eine instabilere und/oder verunreinigte Spitze denkbar. Besonders bei den Versuchen, H_2O auf Au(111) abzubilden, wozu erhöhte Tunnelspannungen notwendig wurden, war die schlechtere Leistungsfähigkeit der NSThM-Sonden zu beobachten. Dieses Verhalten ist durch Veränderungen der Spitze aufgrund der Einwirkung des höheren elektrischen Feldes auf bewegliche Verunreinigungen oder das Sondenmaterial selbst erklärbar. Die Probleme von Au in diesen Punkten werden hier an Beispielen verdeutlicht, im Anschluss werden daraus folgende Verbesserungen vorgestellt.

Instabilität von Au Für die Abbildung mittels STM ist das vorderste Atom der Spitze entscheidend. Dementsprechend bewirkt jede Umstrukturierung der Spitze eine Veränderung der Abbildung. Idealerweise sollte daher die atomare Struktur der Spitze auf der für STM-Untersuchungen notwendigen Zeitskala stabil sein.

Abbildung A.11 zeigt die Veränderung einer Au(111)-Oberfläche durch STM-Abbildung bei 2 V Tunnelspannung, innerhalb von vier in 15 min aufeinanderfolgenden Bildern. Dabei handelt es sich um eine insgesamt recht flache Probe, die Oberflächenatome befinden sich somit in einem energetisch günstigen Zustand. Innerhalb der Sequenz ist das Verschmelzen einer Insel mit der nächsten Stufe zu beobachten. Die neu entstandene Verbindungsfläche ist $\sim 1000 \text{ nm}^2$ groß, was ~ 14000 Atomen entspricht. In Abb. A.12 ist eine durch Ionen-Strahl-Ätzen stark strukturierte Oberfläche zu sehen, die Veränderung der Struktur auf der linken Seite ist durch Abrastern mit einer Tunnelspannung von nur 0,5 V in 1,5 h entstanden.

Diese Messungen zeigen deutlich die Mobilität von Au-Oberflächen, in Form von Umordnung einiger 10000 Atome. Im Gegensatz zu diesen Oberflächen ist die geometrische Struktur einer Au-Tunnelsonde energetisch weitaus ungünstiger, außerdem ist die Stabilität eines einzigen Atoms von Bedeutung. Dies spricht gegen die Verwendung von Au als STM-Sondenmaterial.

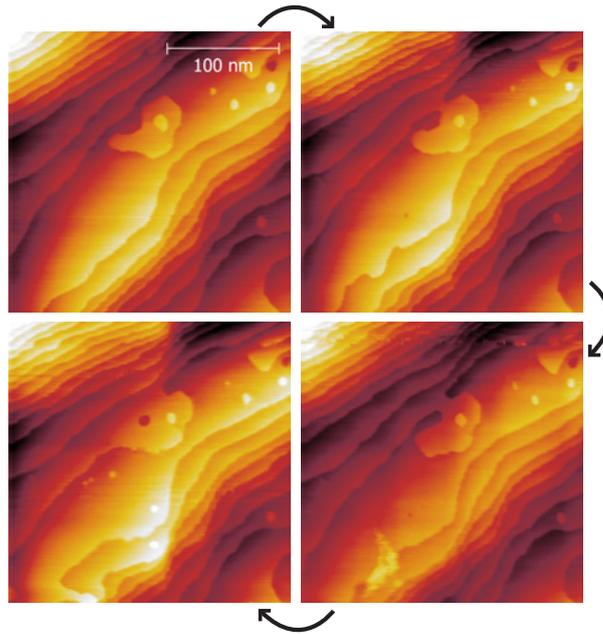


Abbildung A.11: Umstrukturierung einer Au(111)-Oberfläche durch Abbilden innerhalb von 15 min.

(W-Sonde, EK1, $250 \times 250 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 2 V, Tunnelstrom 10 nA, Raumtemperatur, Datensatz 057-060(19.10.2011).)

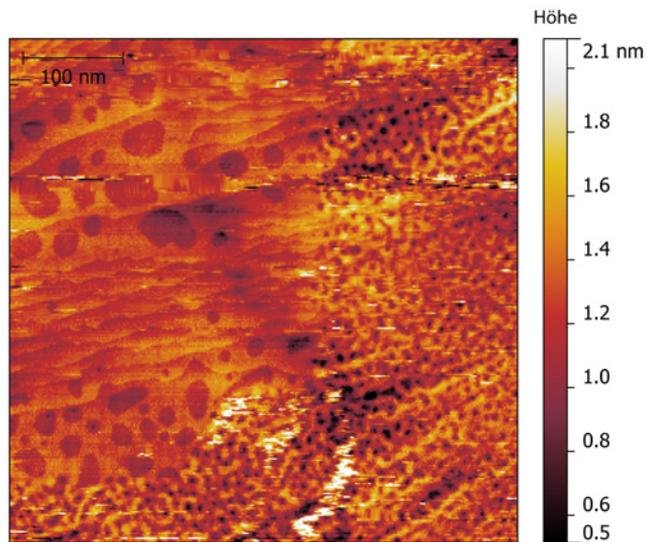


Abbildung A.12: Umstrukturierung einer Ionen-Strahl-geätzten Au(111)-Oberfläche innerhalb von 1,5 h. Auf der linken Seite ist der Überlapp mit den vorhergehenden Aufnahmen zu sehen.

(W-Sonde, EK1, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 500 mV, Tunnelstrom 2 nA, Raumtemperatur, Datensatz 018(02.01.2012).)

Reinigung Die Sonden werden zwangsläufig vor dem Einschleusen durch die Umgebung verunreinigt. Die erfolgreiche Präparation der W-Sonden durch Ionen-Strahl-Ätzen legte nahe, diesen Prozess auf NSThM-Sonden zu übertragen. Aufgrund der mechanischen und elektrischen Empfindlichkeit der NSThM-Sonden wurde ein Ionen-Strahl-Ätzen mit H-Ionen bei kleinen (< 1 keV) Energien als bester Kompromiss aus geringem Materialabtrag der Sonde und Reinigungswirkung, verursacht durch reaktives Ätzen, angesehen. Um die Reinigungswirkung dieses Prozesses zu untersuchen, wurden diverse AES-Experimente mit Au-Schichten¹¹³ durchgeführt, welche unterschiedlich hergestellt und gereinigt wurden. Um den Einfluss der Schichtherstellung zu dokumentieren, wurden in der externen Aufdampfanlage¹¹⁴ hergestellte Au-Schichten mit in der Präparationskammer hergestellten Schichten verglichen.

Abbildung A.13 zeigt zwei typische AES-Spektren, zum einen von einer 100 nm dicken extern aufgedampften Au-Schicht, zum anderen von einer in der Präparationskammer aufgedampften 25 nm Au-Schicht. Deutlich erkennbar sind bei beiden Oberflächen Signale von S bei 150 eV und C bei 260 eV. Beide Stoffe, beziehungsweise Verbindungen daraus, stellen die wahrscheinlichsten Verunreinigungen dar: C aufgrund des häufigen Vorliegens, S aufgrund der Bindung an Au. Die Intensitäten unterschiedlicher AES-Spektren lassen sich nicht direkt miteinander vergleichen, die entscheidende Aussage ist, dass beide Präparationsschritte zu qualitativ vergleichbaren Verunreinigungen führen.

Abbildung A.14 zeigt die AES-Spektren von einer 100 nm Au-Schicht nach zwei Reinigungsversuchen, sowie zum Vergleich ungereinigt. Dabei wurde die Probe zuerst 10 min mit H-Ionen mit einer geringen Energie von 660 eV Ionen-Strahl-Geätzt¹¹⁵. Dies entspricht einem Ionen-Strahl-Ätzen für NSThM-Sonden mit geringem Materialabtrag. Nach der AES-Untersuchung wurde die Probe für 10 min mit H-Ionen einer Energie von 2 keV Ionen-Strahl-Geätzt¹¹⁶. Vergleichbare Parameter werden zur Probenpräparation verwendet, zur Präparation von NSThM-Sonden ist dieser Prozess aufgrund des größeren Materialabtrags weniger geeignet. Nach beiden Reinigungsversuchen sind S und C noch detektierbar.

¹¹³AES-Experimente an NSThM-Sonden sind in den üblichen Sonden-Haltern geometriebedingt nicht möglich. Zur Auswahl stand daher entweder NSThM-Sonden in speziellen (nicht zum Mikroskop kompatiblen) Sonden-Haltern oder auf AES-Experimente ausgerichtete Proben zu verwenden. Spezielle Proben wiesen für AES praktische Vorteile wie chemisch besser definiertes Substrat, bessere Leitfähigkeit und größere Flächen auf. Für die Schichterzeugung und Reinigung sollten, insbesondere in Bezug auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche, keine Unterschiede zu NSThM-Sonden zu erwarten sein.

¹¹⁴Pfeiffer PLS 500

¹¹⁵Prozessdaten: 660 V Beschleunigungsspannung, 6 mA Heizstrom, ~ 1 μ A Strahlstrom, 10 min. Dauer, $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ mbar H-Partialdruck.

¹¹⁶Prozessdaten: 2000 V Beschleunigungsspannung, 6 mA Heizstrom, ~ 1 μ A Strahlstrom, 10 min. Dauer, $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ mbar H-Partialdruck.

Das Verhalten der extern beziehungsweise in der Präparationskammer aufgedampften Schichten unterschied sich nicht. Zum Vergleich sind in Abb. A.15 die AES-Spektren zu einem Reinigungsversuch an einer in der Präparationskammer komplett im Vakuum gefertigten Schicht gezeigt.

Somit stellt reaktives Ionen-Strahl-Ätzen keine zuverlässige Reinigungsprozedur für Au-NSThM-Sonden dar.

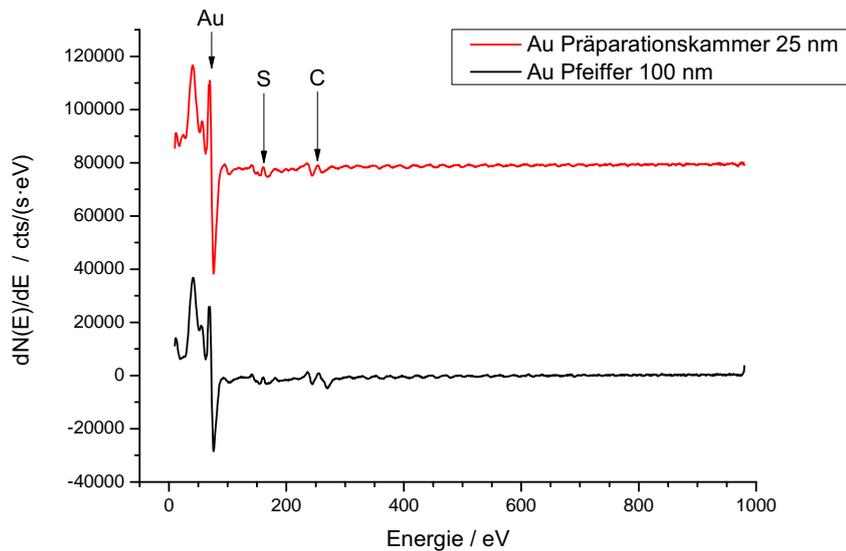


Abbildung A.13: Auger-Spektren, Au-Schichten aus unterschiedlichen Aufdampfanlagen.

(Datensatz Vergleich-Gold.aes (06.06.2012).)

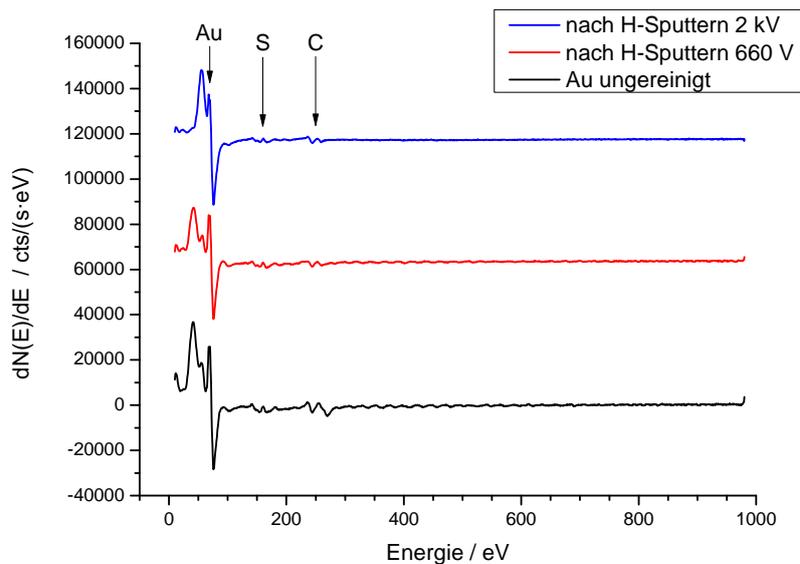


Abbildung A.14: Auger-Spektren, Reinigung einer Au-Schicht aus der Pfeiffer-Aufdampfanlage durch H-Ionen-Strahl-Ätzen. (Datensatz Vergleich-Gold.aes (06.06.2012).)

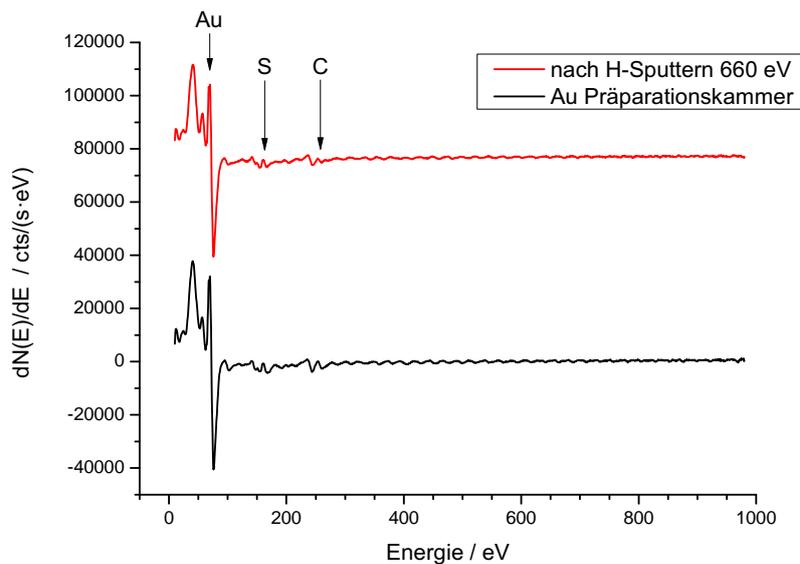


Abbildung A.15: Auger-Spektrum, Reinigung einer Au-Schicht aus der Präparationskammer durch H-Ionen-Strahl-Ätzen. (Datensatz Vergleich-Gold.aes (06.06.2012).)

Vorversuche mit neuen Materialien Die hohe Mobilität und ineffektive Reinigung der mit Au bedampften NSThM-Sonden führte zu Versuchen mit anderen Materialien. Erste Versuche bestanden aus dem Überdampfen einer fertigprozessierten Au-NSThM-Sonde mit weiteren Materialien. Dies wurde durch Erfahrungen während der Probenpräparation mit Fe-Inseln motiviert. Tempern von mit Fe bedampften Au(111)-Proben führte wiederholt zu den in Abb. A.16 zu beobachtenden Strukturen. Die Fe-Inseln fixieren die darunterliegenden Au-Lagen beim Tempern, was zur Ausbildung von – durch konkave Kanten miteinander verbundenen – Vorsprüngen führt. Dies ist eine eigentlich nicht zu erwartende, energetisch ungünstige Struktur. Es wurde erhofft, dass die Mobilität der Au-Schicht einer NSThM-Sonde durch eine dünne Fe-Schicht ebenfalls begrenzt wird, und somit eine stabilere mesoskopische Spitzenform erreicht wird. Erste Versuche an mit 2 nm Fe bedampften Au-NSThM-Sonden waren erfolgversprechend, die erreichte Auflösung ist in Abb. A.17 zu erkennen¹¹⁷. Die modifizierten Sonden waren auch zeitlich deutlich stabiler.

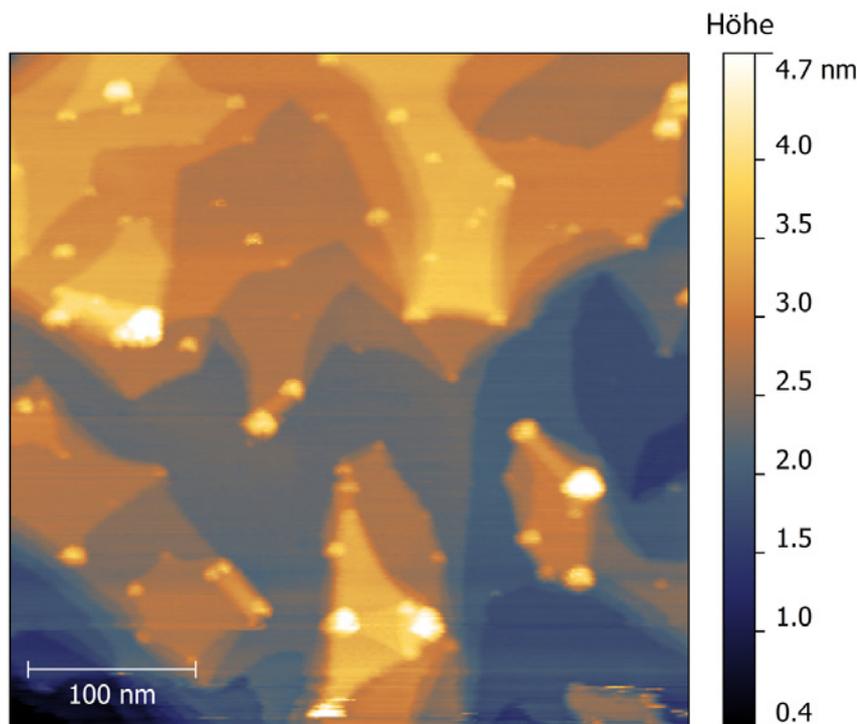


Abbildung A.16: STM-Aufnahme einer Au(111)-Oberfläche mit Fe-Inseln, eine Fixierung der Au-Strukturen durch die Fe-Inseln ist zu beobachten.

(W-Sonde, AuFe₂, 400 × 400 nm², Tunnelspannung -500 mV, Tunnelstrom 5 nA, Raumtemperatur, Datensatz 044(05.09.2011).)

¹¹⁷Allerdings erlaubt die Anzahl (2) der Versuche keine statistisch relevante Aussage.

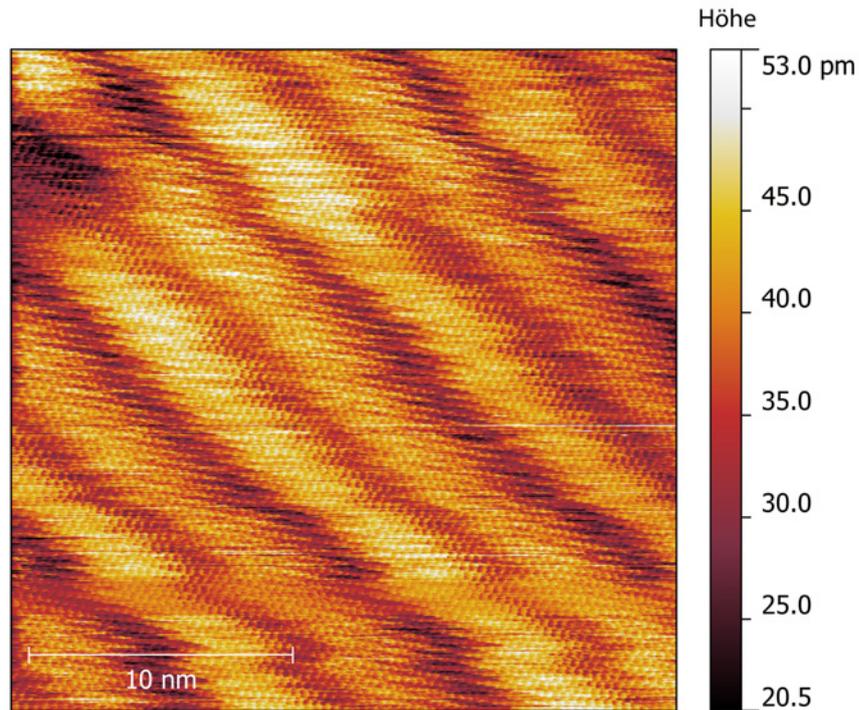


Abbildung A.17: Atomare Auflösung einer Au(111)-Oberfläche mit Fe-bedampfter Au-NSThM-Sonde, ungefiltert.

(T640, AuFe2, $25 \times 25 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 500 mV, Tunnelstrom 5 nA, Raumtemperatur, Datensatz 007(11.01.2012).)

Die ineffektive Reinigung der Au-Schichten legte allerdings nahe, die Au-Schicht komplett durch ein härteres und besser zu reinigendes Material zu ersetzen. Außerdem muss das Material mit Pt ein Thermoelement bilden. Fe würde diese Bedingung erfüllen und Reinigungsversuche waren erfolgversprechend. Allerdings ist Fe, wie in Kapitel 5.2 geschildert, technisch schwierig aufzudampfen.

Materialwahl Chrom Als Material mit vergleichbaren Eigenschaften, aber besserer Aufdampfbarkeit wurde Cr untersucht, welches sich durch die im Folgenden geschilderten Punkte als sinnvolles Material für den Bau von NSThM-Sonden herausstellte. Es wurde Cr von *Umicore*¹¹⁸ (Reinheit 99,6 %) beziehungsweise *Lesker*¹¹⁹ (Reinheit 99,9 %) verwendet.

Reinigung Abbildung A.18 zeigt das AES-Spektrum einer extern¹²⁰ aufgedampften Cr-Schicht. Im ungereinigten Zustand sind als Fremdelemente C und O zu beobachten. H-Ionen-Strahl-Ätzen mit verschiedenen Energien von 660 eV beziehungsweise 2 keV¹²¹ entfernt C bis unterhalb der Nachweisgrenze, O steigt hingegen an. Das Ansteigen des O-Gehaltes könnte durch eventuelle Rückstände im Ätzgas erklärt werden¹²², da O allerdings als Oxid in gebundener Form vorliegen sollte, kann diese Verunreinigung ignoriert werden. In der Präparationskammer hergestellte Cr-Schichten unterscheiden sich nur im O-Gehalt von gereinigten, extern präparierten Schichten, wie im AES-Spektrum in Abb. A.19 zu beobachten.

Zusammenfassend zeigt H-Ionen-Strahl-Ätzen selbst bei geringen Energien und damit geringen Schäden an der Metalloberfläche eine gute Reinigungswirkung gegenüber kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen auf Cr.

Struktur Cr zeigt insbesondere bei höheren Aufdampfraten $> 0,1$ nm/s das Verhalten, in Form kleiner Kristallite in der Größe von 50–100 nm aufzuwachsen. Diese weisen, wie in Abb. A.20 und A.21 erkennbar, ausgeprägte Spitzen und Kanten auf. Au zeigt auf der gleichen Größenordnung eher abgerundete Strukturen. Somit sollte bei Cr die Chance auf eine STM-Sonde mit einer einzigen ausgeprägten Spitze größer sein.

¹¹⁸Umicore AG & Co. KG, Hanau-Wolfgang, Süd-Hessen.

¹¹⁹Kurt J. Lesker Company Ltd., Hastings, UK.

¹²⁰*Pfeiffer PLS 500*

¹²¹Prozessdaten: 2000 V bzw. 600 V Beschleunigungsspannung, 6 mA Heizstrom, ~ 1 μ A Strahlstrom, 10 min. Dauer, $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ mbar H-Partialdruck.

¹²²Wechsel zwischen den Ätzgasen erfordern ein teilweises Belüften der Gaszuführung. Dies könnte zu Sauerstoff-Resten in der Gaszuführung führen.

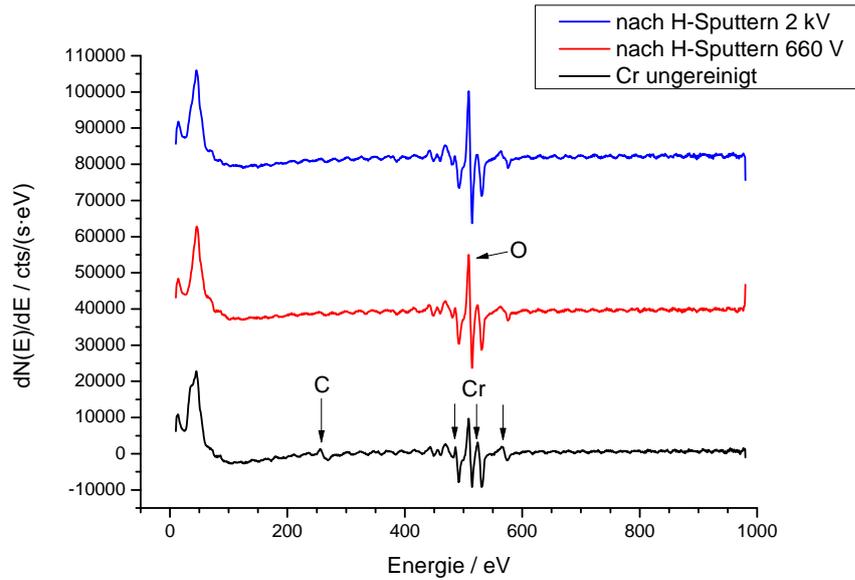


Abbildung A.18: Auger-Spektren, Reinigung einer Cr-Schicht aus der Pfeiffer-Aufdampfanlage durch H-Ionen-Strahl-Ätzen. (Datensatz Vergleich-Chrom1.aes (12.06.2012).)

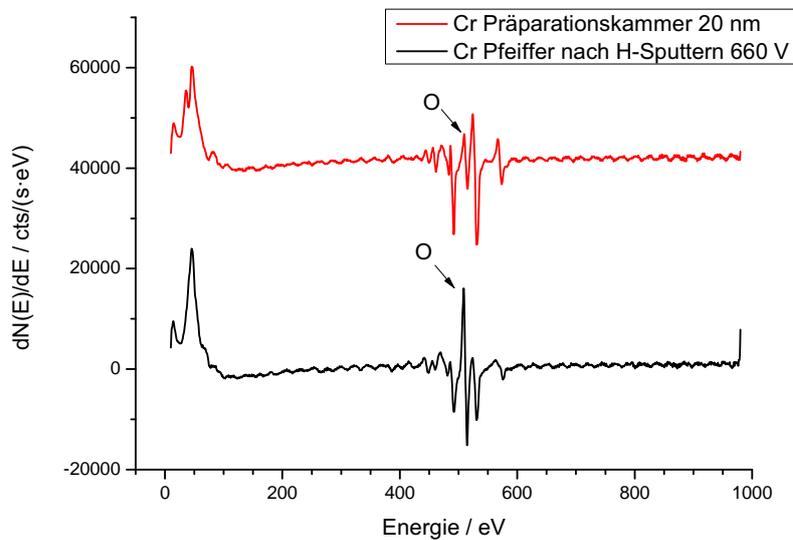


Abbildung A.19: Auger-Spektren, Vergleich von einer Cr-Schicht aus der Präparationskammer mit einer extern präparierten und durch Wasserstoff-Ionen-Strahl-Ätzen gereinigten Schicht. (Datensatz Vergleich-Chrom1.aes (12.06.2012).)

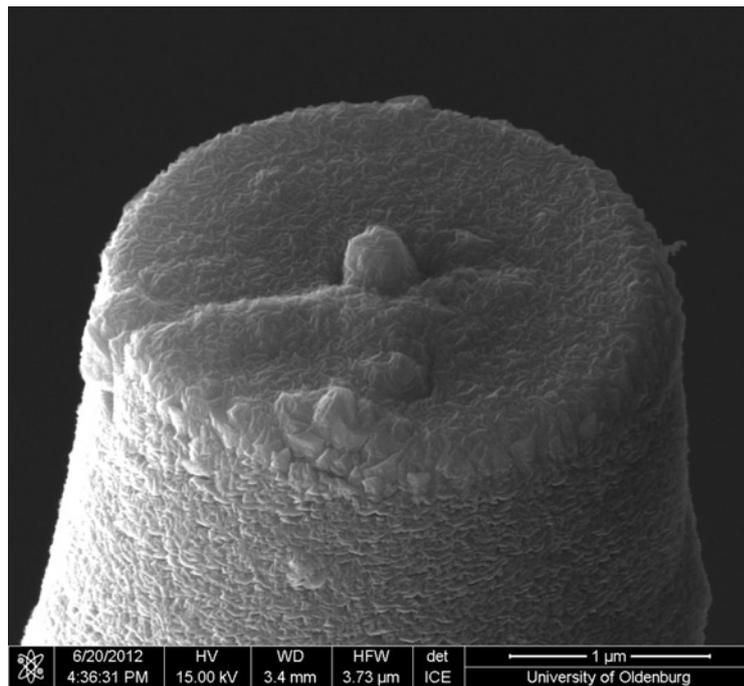


Abbildung A.20: REM-Aufnahme einer Cr-NSThM-Sonde.
(Aufnahme David Hellmann.)

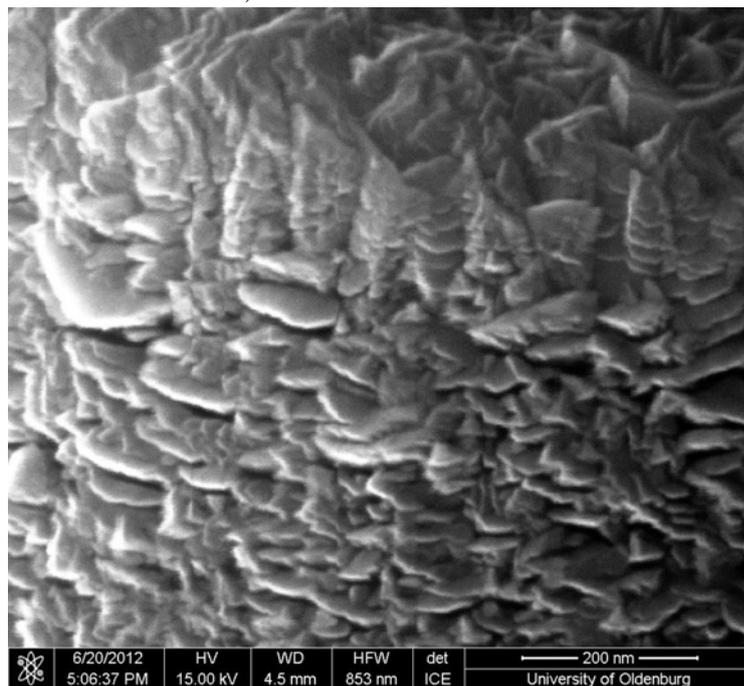


Abbildung A.21: REM-Aufnahme eines Ausschnitts einer Cr-NSThM-Sonde, die Cr-Kristallite sind zu erkennen. (Aufnahme David Hellmann.)

Seebeckkoeffizient Cr weist im experimentell genutzten Temperaturbereich um 300 K einen Seebeckkoeffizienten von 22 $\mu\text{V}/\text{K}$ auf [155]. In Verbindung mit einer Wärmeleitfähigkeit von 93,7 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [72] sollten damit Cr-NSThM-Sonden sensitiver als Au-NSThM-Sonden sein¹²³. Cr-Oxide können allerdings noch erheblich höhere Seebeckkoeffizienten bis zu 4500 $\mu\text{V}/\text{K}$ aufweisen [156, 157]. Somit sollte der tatsächliche Seebeckkoeffizient der Cr-NSThM-Sonden mittels der in [9] verwendeten Methode gemessen werden, da schon während des Aufdampfens eine teilweise Oxidation der Schichten stattfindet, wie in Abb. A.19 erkennbar.

Bei der Lagerung der Sonden an Atmosphäre muss mit einer fortschreitenden Oxidation und daher mit einer deutlichen zeitlichen Änderung des Seebeckkoeffizienten der individuellen Sonde gerechnet werden. Bisher wurde der Seebeckkoeffizient nur exemplarisch *ex-situ* an einzelnen Sonden gemessen, da das verwendete Verfahren die untersuchte Sonde für eine weitere Verwendung unbrauchbar macht. Da bei Au/Pt-Thermoelementen von einem konstanten Seebeckkoeffizienten, unabhängig von Alter und Umwelteinflüssen, ausgegangen werden kann, ließ sich der so gewonnene Seebeckkoeffizient auf alle Proben übertragen. Dies erscheint bei Cr-Sonden ohne weitere Untersuchung aufgrund der geschilderten Eigenschaften nicht realistisch.

Technische Bewertung Bisher wurden mehrere Cr-NSThM-Sonden erfolgreich eingesetzt. Die Sonden erscheinen stabiler in Bezug auf die Bildqualität, was allerdings statistisch schwer zu belegen ist, da die Eigenschaft „das Mikroskop funktioniert gut“ von unzähligen weiteren Parametern abhängt. Abbildung A.22 zeigt beispielhaft die Abbildung der Au(111)-Oberflächenrekonstruktion. Bei einer maximalen Höhenvariation von 107 pm wird die Qualität der Abbildung bereits durch eingestreute Störungen¹²⁴ bei Netzfrequenz limitiert, somit stellt die Sonde nicht mehr den Schwachpunkt in der Topographieabbildung im NSThM dar.

Prinzipiell sollten Cr-NSThM-Sonden durch die geschilderten Eigenschaften überlegen sein, insbesondere auch durch die Möglichkeit erheblich höhere Seebeckkoeffizienten durch Oxidation zu erreichen. Problematisch ist die Oxidschicht für den Tunnelkontakt, wie bei W-Sonden bekannt. Allerdings tritt bei Cr das Oxid in Form einer Passivierungsschicht auf. Diese dünne Schicht sollte durch Ionen-Strahl-Ätzen – oder Rastern – zu entfernen sein. Außerdem erfordert die massive Änderung des Seebeckkoeffizienten von Cr-Oxid im Vergleich zu Cr eine Bestimmung des Seebeckkoeffizienten der fertigen Sonde *in-situ*.

¹²³Au: Seebeck 10 $\mu\text{V}/\text{K}$ (experimentell bestimmt), Wärmeleitfähigkeit 317 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [72].

¹²⁴W-Sonden zeigen bei identischer Verschaltung im Mikroskop erheblich weniger Netzeinstreuung im STM, vermutlich aufgrund des unterschiedlichen elektrischen Widerstandes.

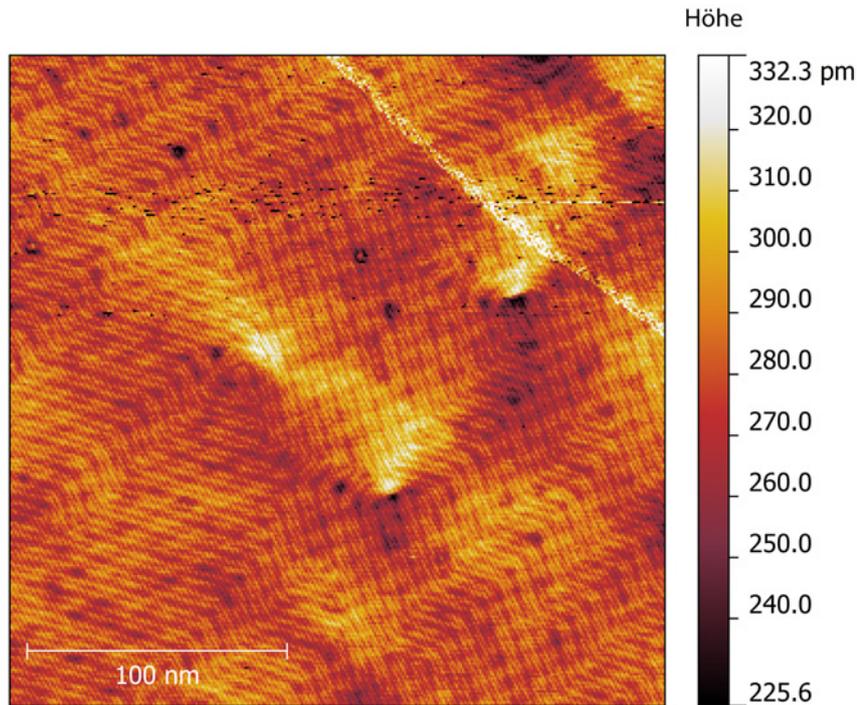


Abbildung A.22: STM-Topographie einer rekonstruierten Au(111)-Oberfläche mit Cr-NSThM-Sonde aufgenommen.

(TCr1, AuW1, $250 \times 250 \text{ nm}^2$, Tunnelspannung 600 mV, Tunnelstrom 250 pA, Raumtemperatur, Datensatz 211(22.06.2012).)

In-vacuo-Fertigung Es wurde mehrere Versuche unternommen, die Bedampfung der fertig montierten Sondenrohlinge komplett in der Präparationskammer durchzuführen. Trotz dicker – 200 nm – Schichten zeigte nur ein geringer Teil der Sonden elektrischen Durchgang. Zum Teil wurden die Sonden anschließend ausgeschleust und in der normalerweise genutzten Aufdampfanlage mit einer weiteren Au-Schicht überdampft, wobei sie anschließend Durchgang zeigten. Dies ist vermutlich geometrisch bedingt, da die Sonden während der bisher durchgeführten Präparation um ihre Längsachse rotieren, wogegen sie in der Präparationskammer nur geschwenkt werden können. Da eingeschleuste Cr-Oberflächen nach H-Ionen-Strahl-Ätzen sich in der Sauberkeit nicht von in der Präparationskammer aufgedampften Schichten unterscheiden, wurde von weiteren Versuchen der *in-vacuo*-Fertigung abgesehen.

A.4 Zusammenfassung Sondenentwicklung

Zusammengefasst konnten zwei entscheidende Neuerungen im Bereich der Sonden entwickelt werden. Dies ist die Fertigung von STM-Sonde aus W und von NSThM-Sonden mit einer äußeren Schicht aus Cr in Verbindung mit neuen Reinigungsschritten.

Die Fertigung von STM-Sonden aus W hat indirekt einen großen Einfluss auf den Betrieb des NSThM. Dies kann in zwei Bereiche unterteilt werden:

- Der Betrieb des Mikroskops als leistungsfähiges STM erlaubte das Sammeln von Erfahrungen, welche zum Erkennen von Problemen im NSThM-Betrieb führten. Diese ließen sich erstmals dem Zustand der Sonde zuordnen, da ein direkter Vergleich einer guten STM-Sonde mit einer NSThM-Sonde möglich war. Der Vergleich führte zu den geschilderten Neuerungen bei der Fertigung von NSThM-Sonden.
- Das Vorhandensein von leistungsfähigen und im Besonderen auch regenerierbaren Sonden stellt einen Vorteil für die Präparation neuer Probensysteme dar. Eine gleichbleibende (beziehungsweise regenerierbare) Leistungsfähigkeit der Sonden ermöglicht eine Vergleichbarkeit von verschiedenen Präparationsversuchen der Probe. Die stark wechselnde Leistungsfähigkeit von mechanisch gefertigten PtIr-Sonden erschwerte es, den Einfluss von Sonde und Probe zu trennen. Zuletzt ist durch die Langzeitstabilität auch der Zeitaufwand, den die Sonde durch Fertigung, Einschleusen und Testen benötigen, geringer. Dies kann durchaus einige Stunden pro Woche betragen, die nun der Probenpräparation zur Verfügung stehen.

Mit der Einführung von Cr-NSThM-Sonden steht ein neuer Sonden-Typ zur Verfügung. Wie in Kapitel A.3 begründet, sollte Cr einige Vorteile gegenüber Au aufweisen. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung neuer Probensysteme lag, wurden keine systematischen und statistisch relevanten Tests der Cr-NSThM-Sonden durchgeführt. Allerdings zeigten die wenigen benutzten Cr-NSThM-Sonden überzeugende Eigenschaften.

Mit der Einführung eines Reinigungsschrittes mittels SC-1 konnte die Fertigung von NSThM-Sonden erheblich erleichtert werden. Dies ist am direktesten im geringeren Ausschuss an Sondenrohlingen durch mesoskopische Verunreinigungen (Staub) sichtbar.

B Technische Besonderheiten des NSThM

Im Folgenden werden zwei Besonderheiten des NSThM-Aufbaus im Vergleich zu üblichen STM beschrieben, welche die Ursache für wiederholt auftretende Probleme sind. Dies ist die hohe Anforderung an den Isolierwiderstand der Proben, verursacht durch die besondere elektrische Verschaltung von Sonde und Probe, sowie die Konstruktion der Probenkühlung.

B.1 Verschaltung des NSThM und resultierende Anforderungen an die Probenkonstruktion

Die Verschaltung von Sonde und Probe im NSThM muss folgende Funktionen ermöglichen:

- Thermospannung messen
- Tunnelspannung anlegen
- Tunnelstrom messen

Die üblichen Schaltungen, um im STM eine Tunnelspannung anzulegen und den Tunnelstrom zu messen, sind schematisch in Abb. B.1 dargestellt. In (a) wird die Probe auf Tunnelspannung U_T gelegt, der über die Sonde zur Masse abfließende Tunnelstrom I_T wird mittels eines Transimpedanzverstärkers (Strom-Spannungswandlers) gemessen. Die Firma *Omicron* verwendet für ihre STM die in (b) gezeigte Variante. Dabei liegt die Probe auf Masse, die Sonde wird mit dem gesamten Strom-Spannungswandler auf Tunnelpotential U_T angehoben, der von der Sonde über die Probe zur Masse abfließende Tunnelstrom wird gemessen.

Die beiden Varianten weisen unterschiedliche Anforderungen an den Isolierwiderstand auf. Bei Variante (a) muss der Isolierwiderstand des in Orange umrandeten Bereichs gegenüber Masse groß gegenüber dem Eingangswiderstand des Transimpedanzverstärkers sein, welcher typischerweise $< 10 \text{ k}\Omega$ ist. In Variante (b) muss der Isolierwiderstand des in Rot umrandeten Bereichs groß gegenüber dem Widerstand des Tunnelkontaktes sein, welcher im Bereich $\text{G}\Omega$ liegt. Bei Isolierwiderständen in dieser Größenordnung sind bereits Verunreinigungen, wie Fingerabdrücke auf Platinen, entscheidend.

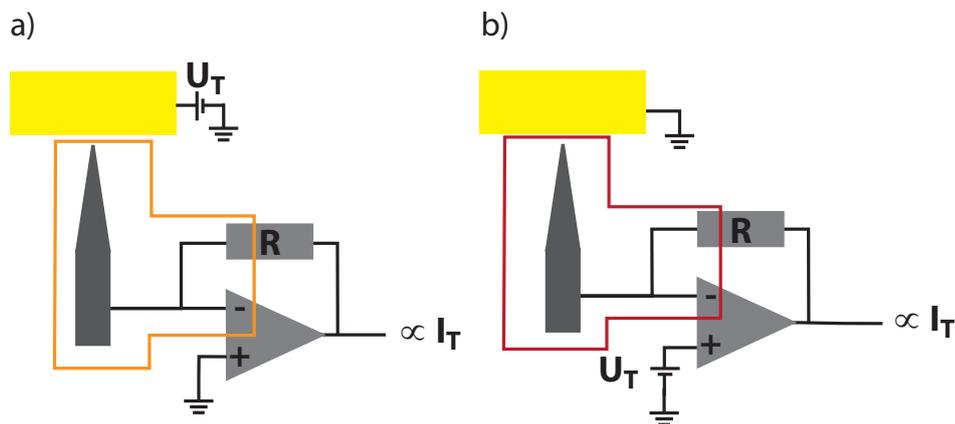


Abbildung B.1: Tunnelstrommessung im STM, a) normaler Transimpedanzverstärker, b) *Omicron* Typ *VT-PRE*-Verstärker.

Die *Omicron*-Variante der Verschaltung stellt die Grundlage für die Schaltung des NSThM dar. Sie bietet den Vorteil, dass für die STM-Funktionalität nur sensible oder spannungsführende Leitungen zu Sonde oder Probe benötigt werden. Dies ermöglicht die in Abb. B.2 schematisch gezeigte Verschaltung. Darin wird im Vergleich zur *Omicron*-STM-Schaltung die Verschaltung von Sonde und Probe vertauscht. Der Außenleiter der NSThM-Sonde wird auf Masse gelegt, die Thermospannung U_{Th} wird zwischen Innen- und Außenleiter gemessen.

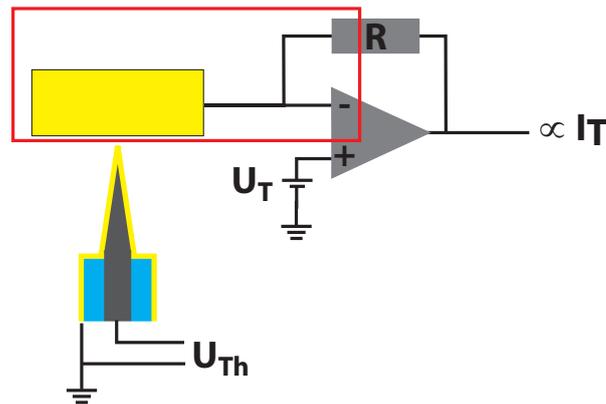


Abbildung B.2: Tunnelstrom- und Thermospannungsmessung im NSThM.

Diese Verschaltung ermöglicht eine Trennung der für die STM-Funktion notwendigen Schaltung von der für die Temperaturmessung notwendigen Schaltung. So sind an der STM-Elektronik keinerlei Änderungen notwendig. Die Messung der Thermospannung wiederum ist mit einem handelsüblichen Spannungsverstärker und AD-Wandler möglich.

Bei einer auf der in Abb. B.1 (a) basierenden Schaltung müsste die Elektronik zur Messung der Thermospannung vor dem Strom-Spannungswandler integriert werden. Würde man stattdessen in dieser Schaltung Sonde und Probe tauschen, so würde die variable Tunnelspannung als Offset auf der Thermospannung liegen. Aus diesen Gründen wurde bisher die Verschaltung nach Abb. B.2 präferiert.

Der Nachteil dieser Verschaltung ist, dass die Probe zu den Komponenten gehört, welche einen hohem Isolierwiderstand gegenüber Masse aufweisen müssen, da jegliche Leckströme vom Strom-Spannungswandler erfasst werden¹²⁵.

Dazu bieten sich zwei Möglichkeiten, zum einen die Probenaufnahme im STM mit einem hohem Isolierwiderstand zu konstruieren, zum anderen die eigentliche Probe auf dem Probenhalter mit hohem Isolierwiderstand (sowie einer

¹²⁵Diese sind als konstanter scheinbarer Tunnelstrom bei allen Abständen von Sonde und Probe zu beobachten. Diesen Wert als Offset abzuziehen, um den realen Tunnelstrom zu erhalten, ist möglich, allerdings mit maximal 50 nA, was oft nicht ausreicht.

elektrischen Kontaktierungsmöglichkeit) zu befestigen. Im aktuellen Aufbau wurde die zweite Möglichkeit genutzt, da ansonsten aufwendigere Umbauten an der Probenaufnahme und Kühlung des Mikroskops notwendig gewesen wären. Bereits in [6] wurde geschildert, wie isolierte und hochtemperaturbeständige Probenhalter entwickelt wurden, um eine Präparation durch Sputtern und Annealen im UHV zu ermöglichen.

Allerdings zeigten sich bei der Nutzung dieser Proben wiederholt zwei Probleme:

- Die Anforderungen an die Proben führen zu konstruktiv aufwendigen Probenhaltern, bei denen die Proben (Au-Schichten auf Muskovit) auf die Probenhalter geklebt werden¹²⁶. Diese Klebungen mit hochtemperaturbeständigen Klebstoffen wie Silberleitlack oder keramischen Klebern sind mechanisch unzuverlässig im Vergleich zu Epoxidklebern, wie sie zuvor für nicht hochtemperaturbeständige Proben verwendet wurden.
- Das thermische Annealen der Proben bei ~ 500 °C und die Anforderung, einen Isolierwiderstand $\gg 10$ G Ω zu halten, sind praktisch inkompatibel. Auch unter ausschließlicher Verwendung von Kupfer, Al₂O₃-Keramik, Stahl (1.4301) und Au ist neben dem Absinken des elektrischen Widerstandes zum Teil sogar visuell die Degradation der Probenhalter zu beobachten. Ausgehend von den Verschraubungen und von metallischem Abrieb an den Kontaktpunkten des Probenhalters mit der Aufnahme im NSThM sind sich ausbreitende Verfärbungen der Keramik zu beobachten, welche wahrscheinlich metallisch sind.

Dies macht deutlich, dass auch die (technisch und finanziell aufwendige) ausschließliche Verwendung von Keramik und hochschmelzenden Metallen vermutlich nicht ausreichen würde, um einen hohen Isolierwiderstand zu halten.

Diese beiden Probleme führten geschätzt bei 3/4 aller verwendeten Proben zu deren Unbrauchbarkeit, bevor sie aus anderen Gründen nicht mehr nutzbar oder aussortiert wurden. Zudem ist der Zusammenbau der einzelnen Probe zeitaufwendig.

¹²⁶Andere Befestigungsmöglichkeiten wie z.B. Klemmen sind für diese Art von Proben nicht praktikabel, aufgrund von Randbedingungen wie Größe, Kühlbarkeit.

B.2 Konstruktion der Probenkühlung

Bei dem zugrundeliegenden STM handelt es sich um ein *Omicron VT-STM*. Bei diesem Typ erscheint die Konstruktion der Probenkühlung für den vorrangigen Betrieb mit gekühlten Proben nicht sonderlich durchdacht¹²⁷. Dies lässt sich an der Darstellung des NSThM in Abb. B.3 verdeutlichen. Die einzelnen Bauteile wurden entsprechend ihrer Temperatur in Falschfarben koloriert, wobei wie üblich Rot für hohe Temperaturen und Blau für tiefe Temperaturen steht. In der Mitte ist eine Probe zu erkennen, die untersuchende Oberfläche weist nach unten, in Richtung der gerade zu erkennenden NSThM-Sonde. Die Probe wird in Schienen in der Probenhalterung (Rot) eingesetzt, die auf Raumtemperaturniveau liegt. Darüber befindet sich in Dunkelblau die Probenkühlung, welche an die Grundplatte der Probe angepresst wird. Die Probenkühlung ist mechanisch über eine Plexiglasplatte (Hellblau) mit schlechter Wärmeleitfähigkeit gehaltert.

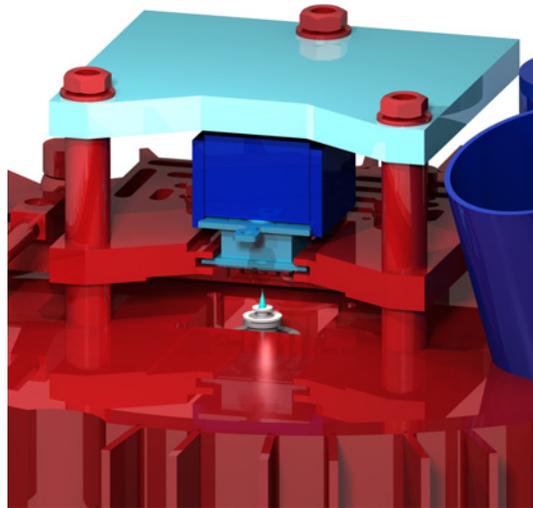


Abbildung B.3: Farbliche Darstellung der Temperaturverteilung im NSThM.

Somit wird die Probe von der Rückseite gekühlt, die mechanische Halterung und die im NSThM zusätzlich notwendige elektrische Kontaktierung der Platine liegen aber auf Raumtemperatur. Dies führt zu einer ineffizienten Kühlung der Probe, je nach Probenkonstruktion sind mit flüssigen N_2 Minimaltemperaturen von 120 – 140 K möglich. Dieses Problem wurde durch die hochtemperaturbeständigen Proben verschärft, da die thermische Leitfähigkeit der keramischen Platinen besser als die der ursprünglich verwendeten aus GFK ist.

¹²⁷Zum Teil ist die Konstruktion durch die ursprüngliche Möglichkeit, Proben bis 1500 K zu erhitzen erklärbar, vergleichbare Mikroskope anderer Hersteller erreichen dies aber ohne die geschilderten Probleme.

C Daten

C.1 Daten NaCl

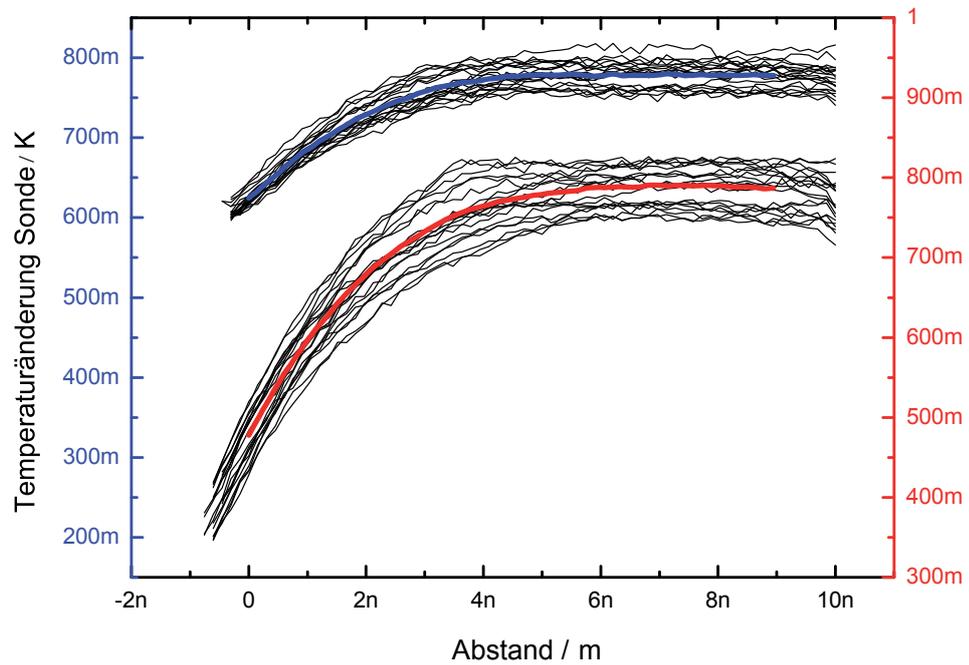


Abbildung C.1: Rohdaten zu Abb. 5.28. Abstandsabhängigkeit des Temperaturabfalls der Sonde mit Mittelwert. Rot über NaCl, Blau über Au(111). Veröffentlicht in [1].

(FeTh7, AuFe3, Proben temperatur 135 K, Datensatz 1-20(17.05.2012).)

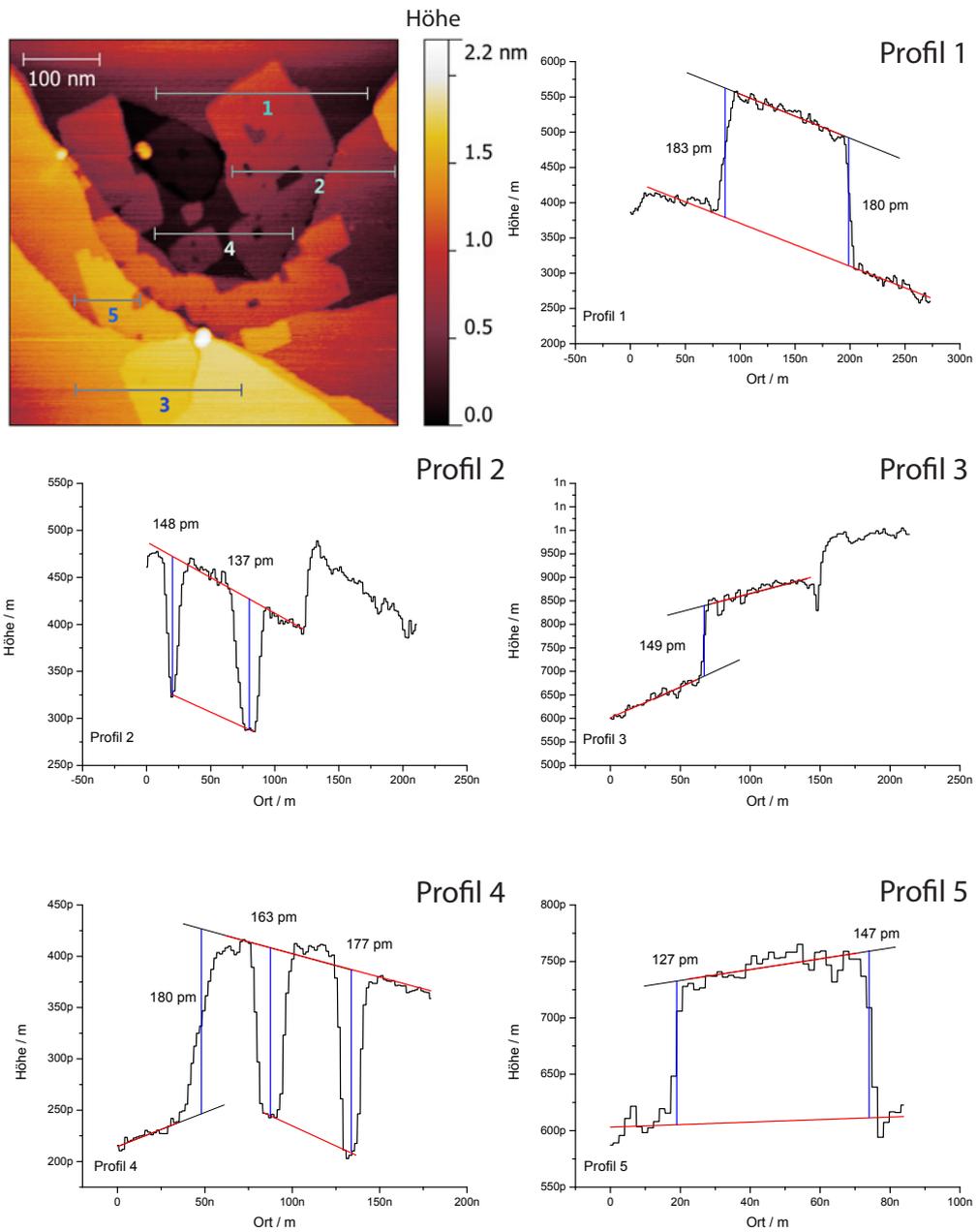


Abbildung C.2: Bestimmung der scheinbaren Höhe von NaCl-Monolagen aus Abb. 5.20.

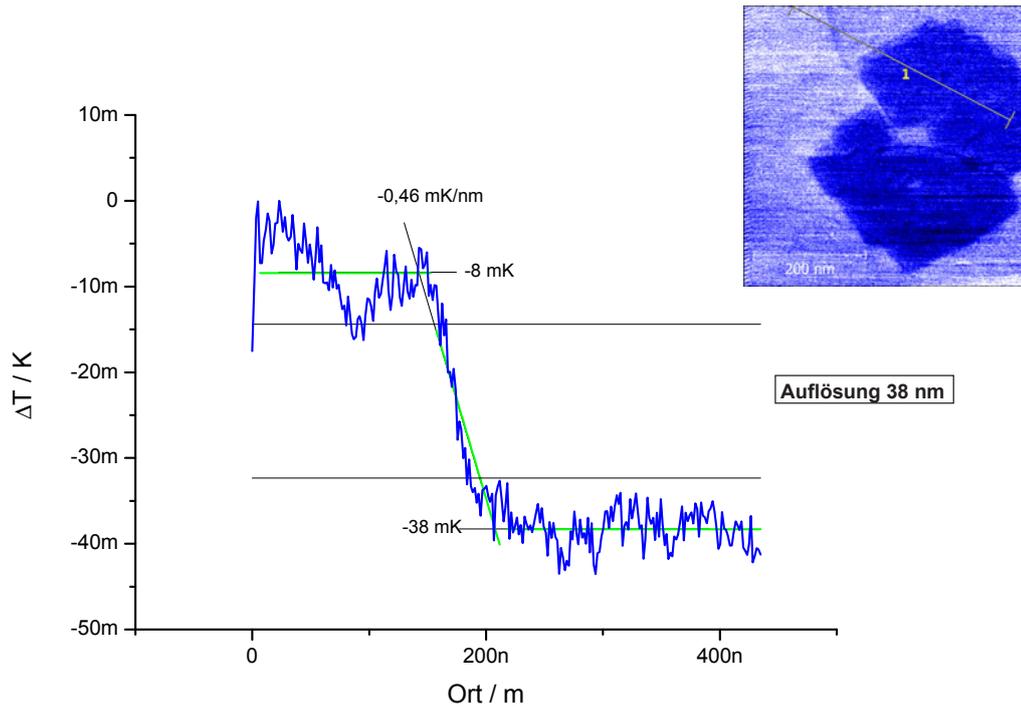


Abbildung C.3: Profil des Thermosignals aus Abb. 5.24, Bestimmung der Auflösung nach 80-20-Flankensteilheit.

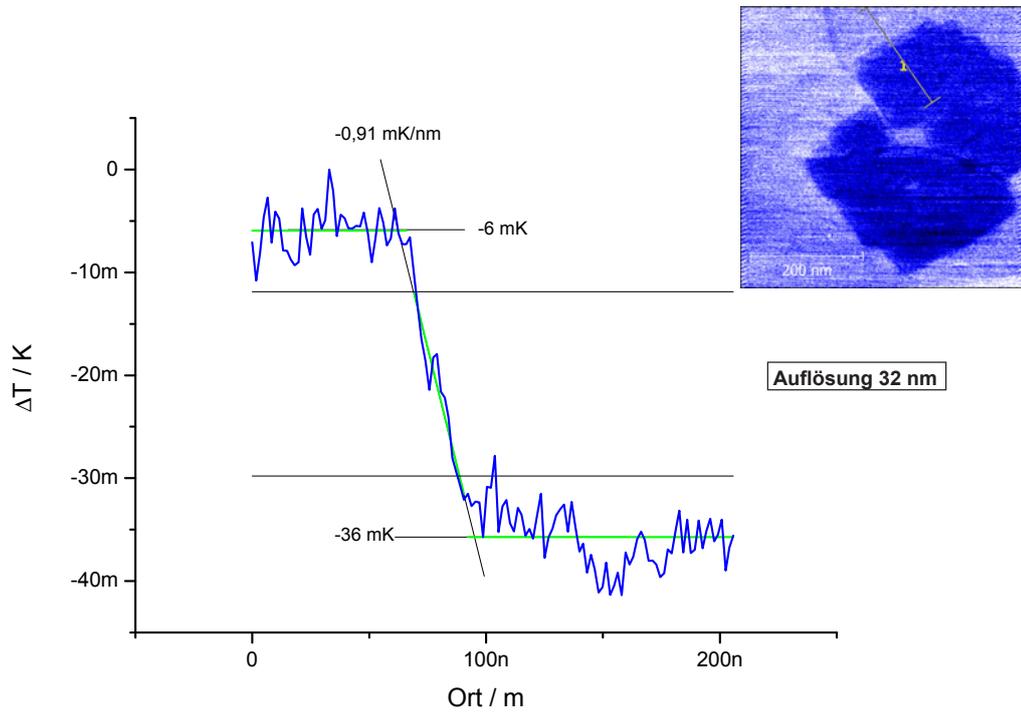


Abbildung C.4: Profil des Thermosignals aus Abb. 5.24, Bestimmung der Auflösung nach 80-20-Flankensteilheit.

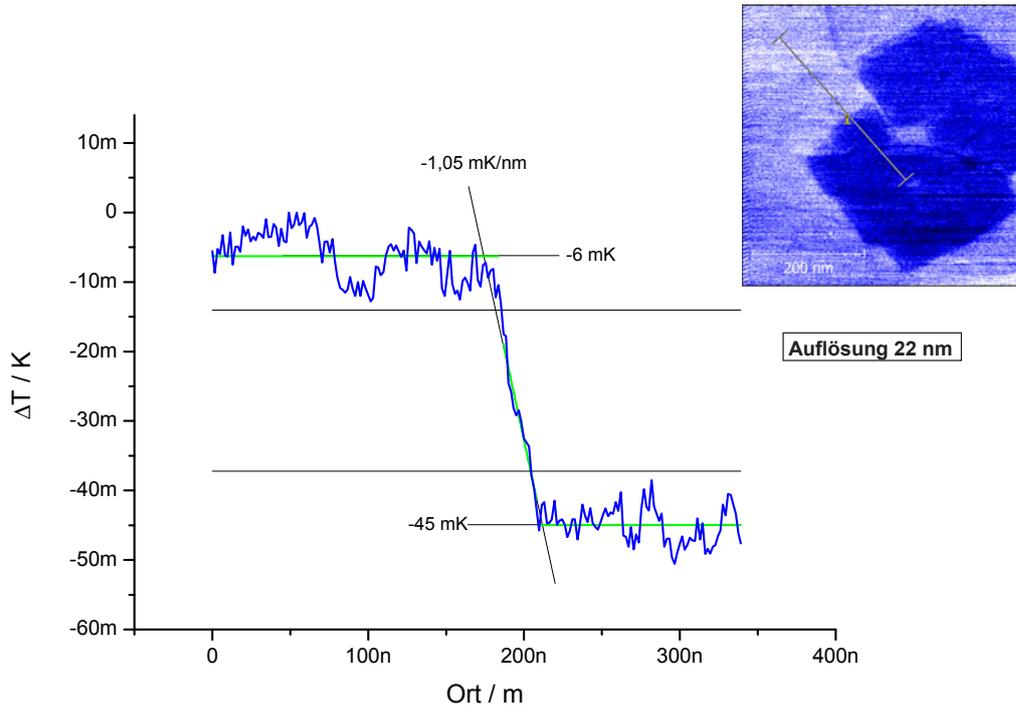


Abbildung C.5: Profil des Thermosignals aus Abb. 5.24, Bestimmung der Auflösung nach 80-20-Flankensteilheit.

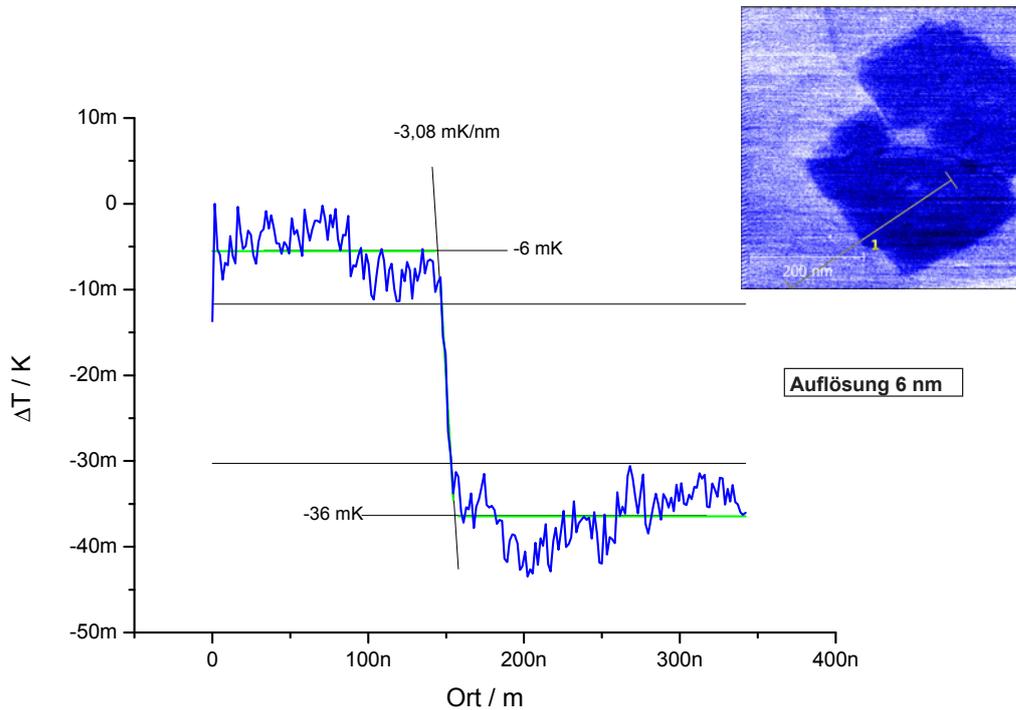


Abbildung C.6: Profil des Thermosignals aus Abb. 5.24, Bestimmung der Auflösung nach 80-20-Flankensteilheit.

Literaturverzeichnis

- [1] Worbes, L., Hellmann, D., and Kittel, A. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 134302 Mar (2013).
- [2] Chen, C. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, Oxford (2008).
- [3] Binnig, G., Quate, C. F., and Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 Mar (1986).
- [4] Wiesendanger, R. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy Methods and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [5] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., and Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 Jul (1982).
- [6] Worbes, L. *Entwicklung von Methoden zu Oberflächenrekonstruktion und Adsorbatbeseitigung von Proben zur Rasterthermomikroskopie* Diplomarbeit, Universität Oldenburg (2009).
- [7] Wischnath, U. F., Welker, J., Munzel, M., and Kittel, A. *Rev. Sci. Instrum.* **79**(7), 073708 (2008).
- [8] Welker, J. *Untersuchung der Topographie-Abhängigkeit des Nahfeld-Wärmeübertrags* Diplomarbeit, Universität Oldenburg (2007).
- [9] Kloppestech, K. Aktuelle Arbeiten zur Promotion.
- [10] Lang, N. D. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1164 Mar (1986).
- [11] Besenbacher, F. *Rep. Prog. Phys.* **59**(12), 1737 (1996).
- [12] Wiesendanger, R. *Scanning Tunneling Microscopy I*. Springer Berlin Heidelberg (1995).
- [13] Lauwaet, K. et al. *J. Phys. Condens. Mat.* **24**(47), 475507 (2012).
- [14] Lauwaet, K. et al. *Phys. Rev. B* **85**, 245440 Jun (2012).
- [15] Hebenstreit, W. et al. *Surf. Sci.* **424**(23), L321 (1999).
- [16] Repp, J. et al. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 Jan (2005).
- [17] Eigler, D. M., Weiss, P. S., Schweizer, E. K., and Lang, N. D. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1189 Mar (1991).
- [18] Lüth, H. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer Berlin Heidelberg (2010).

- [19] Müller-Hirsch, W. *Wärmeübertrag in der Ultra-Hochvakuum-Rasterwärmemikroskopie*. Doktorarbeit, Universität Oldenburg (2000).
- [20] Biehs, S.-A. *Theorie und Anwendungen thermisch induzierter Nahfeld-effekte*. Doktorarbeit, Universität Oldenburg (2007).
- [21] Biehs, S.-A., Huth, O., and Rüting, F. *Phys. Rev. B* **78**, 085414 Aug (2008).
- [22] Pieper, S. *Wärmestrahlung sphärischer Dielektrika* Diplomarbeit, Universität Oldenburg (2005).
- [23] Volokitin, A. I. and Persson, B. N. J. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1291 Oct (2007).
- [24] Joulain, K., Carminati, R., Mulet, J.-P., and Greffet, J.-J. *Phys. Rev. B* **68**, 245405 Dec (2003).
- [25] Chapuis, P.-O., Laroche, M., Volz, S., and Greffet, J.-J. *Phys. Rev. B* **77**, 125402 Mar (2008).
- [26] Pendry, J. B. *J. Phys. Condens. Mat.* **11**(35), 6621 (1999).
- [27] Raether, H. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer Berlin Heidelberg (1968).
- [28] Ibach, H. *Physics of Surfaces and Interfaces*. Springer Berlin Heidelberg (2006).
- [29] Vinogradov, E. *Phys. Rep.* **217**(4), 159 (1992).
- [30] Kliever, K. L. and Fuchs, R. *Theory of Dynamical Properties of Dielectric Surfaces*. John Wiley & Sons, Inc. (2007).
- [31] Zhizhin, G. N., Vinogradov, E. A., Moskalova, M. A., and Yakovlev, V. A. *Appl. Spectrosc. Rev.* **18**(2), 171 (1982).
- [32] Shen, S., Narayanaswamy, A., and Chen, G. *Nano Lett.* **9**(8), 2909 (2009).
- [33] Hu, L., Narayanaswamy, A., Chen, X., and Chen, G. *Appl. Phys. Lett.* **92**(13), 133106 (2008).
- [34] Narayanaswamy, A., Shen, S., and Chen, G. *Phys. Rev. B* **78**, 115303 Sep (2008).
- [35] Rousseau, E. et al. *Nat. Photonics* **3**, 514 Aug (2009).
- [36] Ottens, R. S. et al. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 014301 Jun (2011).
- [37] Bonzel, H. *Adsorbed Species on Surfaces and Adsorbate-Induced Surface Core Level Shifts*. Springer Berlin Heidelberg (2005).
- [38] Demtröder, W. *Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag Berlin (2009).

- [39] Krämer, S., Fuierer, R. R., and Gorman, C. B. *Chem. Rev.* **103**(11), 4367 (2003).
- [40] Luo, N. S., Ruggerone, P., and Toennies, J. P. *Phys. Rev. B* **54**, 5051 Aug (1996).
- [41] Zielasek, V., Büssenschütt, A., and Henzler, M. *Appl. Surf. Sci.* **90**(2), 117 (1995).
- [42] Frank, M. et al. *Surf. Sci.* **492**(3), 270 (2001).
- [43] Chen, D.-Z. A., Narayanaswamy, A., and Chen, G. *Phys. Rev. B* **72**, 155435 Oct (2005).
- [44] Francoeur, M., Mengüç, M., and Vaillon, R. *Appl. Phys. A* **103**(3), 547 (2011).
- [45] Altfeder, I., Voevodin, A. A., and Roy, A. K. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 166101 Oct (2010).
- [46] Mahan, G. D. *Appl. Phys. Lett.* **98**(13), 132106 (2011).
- [47] Prunnila, M. and Meltaus, J. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 125501 Sep (2010).
- [48] Mahan, G. D. *Phys. Rev. B* **79**, 075408 Feb (2009).
- [49] Sellan, D. P. et al. *Phys. Rev. B* **85**, 024118 Jan (2012).
- [50] Stillinger, F. H. and Weber, T. A. *Phys. Rev. B* **31**, 5262 Apr (1985).
- [51] Klimeš, J. c. v., Bowler, D. R., and Michaelides, A. *Phys. Rev. B* **83**, 195131 May (2011).
- [52] Richardson, D. D. *J. Phys. C Solid State* **11**(18), 3779 (1978).
- [53] Richardson, D. D. and Mahanty, J. *J. Phys. C Solid State* **10**(20), 3971 (1977).
- [54] Rehr, J. J., Zaremba, E., and Kohn, W. *Phys. Rev. B* **12**, 2062 Sep (1975).
- [55] Loppacher, C. et al. *Phys. Rev. B* **62**, 16944 Dec (2000).
- [56] Sugimoto, Y. et al. *Phys. Rev. B* **81**, 245322 Jun (2010).
- [57] König, T., Simon, G. H., Rust, H.-P., and Heyde, M. *Appl. Phys. Lett.* **95**(8), 083116 (2009).
- [58] Sellan, D. Email-Kontakt (2013).
- [59] Pendry, J. Email-Kontakt (2012).
- [60] Koch, H. and Worbes, L. CAD-Daten, Dassault Systemes Catia V5.
- [61] Needs, R. J. and Mansfield, M. *J. Phys. Condens. Mat.* **1**(41), 7555 (1989).
- [62] Narasimhan, S. and Vanderbilt, D. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1564 Sep (1992).

- [63] Berganski, R. *Nahfeldwärmehtransport und seine Abstandsabhängigkeit bei verschiedene Materialien* Diplomarbeit, Universität Oldenburg (2009).
- [64] Voigtländer, B., Meyer, G., and Amer, N. M. *Surf. Sci.* **255**(3), L529 (1991).
- [65] Bulou, H. et al. *Phys. Rev. B* **69**, 155413 Apr (2004).
- [66] Donati, F. et al. *Surf. Sci.* **606**(78), 702 (2012).
- [67] Lin, W.-C. et al. *Nanotechnology* **21**(1), 015606 (2010).
- [68] Lin, W.-C. et al. *J. Appl. Phys.* **107**(1), 014301 (2010).
- [69] Allmers, T. and Donath, M. *New J. Phys.* **11**(10), 103049 (2009).
- [70] Deng, X. and Matranga, C. *J. Phys. Chem. C* **113**(25), 11104 (2009).
- [71] Deng, X. et al. *Langmuir* **27**(6), 2146 (2011).
- [72] Martienssen, W. and Warlimont, H. *Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer Berlin Heidelberg (2005).
- [73] Bowen, H., Adler, D., and Auken, B. *J. Solid. State Chem.* **12**(34), 355 (1975).
- [74] Schrettle, F. et al. *Eur. Phys. J. B* **85**(5), 1 (2012).
- [75] Hofmeister, A. M., Keppel, E., and Speck, A. K. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **345**(1), 16 (2003).
- [76] Roth, W. L. *Phys. Rev.* **110**, 1333 Jun (1958).
- [77] Lugert, G. et al. *J. Magn. Mater.* **121**(13), 498 (1993).
- [78] Ohresser, P. et al. *Phys. Rev. B* **64**, 104429 Aug (2001).
- [79] Kubetzka, A. et al. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 087204 Mar (2005).
- [80] Giordano, L. et al. *Phys. Rev. B* **76**, 075416 Aug (2007).
- [81] Wollschläger, J. and Amer, N. M. *Surf. Sci.* **277**(12), 1 (1992).
- [82] Yayon, Y. et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 067202 Aug (2007).
- [83] Fonin, M., Dedkov, Y., Rüdiger, U., and Güntherodt, G. *Surf. Sci.* **529**(3), L275 (2003).
- [84] Cullen, W. and First, P. *Surf. Sci.* **420**(1), 53 (1999).
- [85] K. J. Lesker Company, Katalog/Homepage (2013).
- [86] Thiel, P. A. and Madey, T. E. *Surf. Sci. Rep.* **7**(68), 211 (1987).
- [87] Henderson, M. A. *Surf. Sci. Rep.* **46**(18), 1 (2002).
- [88] Petrenko, V. F. and Whitworth, R. W. *Physics of Ice*. Oxford University Press, Oxford (1999).

- [89] Michaelides, A., Ranea, V. A., de Andres, P. L., and King, D. A. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 216102 May (2003).
- [90] Meng, S., Wang, E. G., and Gao, S. *Phys. Rev. B* **69**, 195404 May (2004).
- [91] Su, H.-Y., Yang, M.-M., Bao, X.-H., and Li, W.-X. *J. Phys. Chem. C* **112**(44), 17303 (2008).
- [92] Denzler, D. N. *Zur ultraschnellen Reaktionsdynamik von Wasserstoff und Grenzflächenstruktur von Wasser auf der Ru(001)Oberfläche*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (2003).
- [93] Mehlhorn, M. *Dynamik von CO und D₂O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (2005).
- [94] Smith, R. S., Huang, C., Wong, E., and Kay, B. D. *Surf. Sci.* **367**(1), L13 (1996).
- [95] Ojifinni, R. A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130**(21), 6801 (2008).
- [96] Bai, J. et al. *J. Chem. Phys.* **118**(9), 3913 (2003).
- [97] Jaccard, C. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **125**(2), 390 (1965).
- [98] Ibach, H. *Surf. Sci.* **606**(1920), 1534 (2012).
- [99] Bertie, J. E., Labbe, H. J., and Whalley, E. *J. Chem. Phys.* **50**(10), 4501 (1969).
- [100] Thürmer, K. and Bartelt, N. C. *Phys. Rev. B* **77**, 195425 May (2008).
- [101] Cañas-Ventura, M. et al. *Surf. Sci.* **603**(15), 2294 (2009).
- [102] Sun, X., Felicissimo, M. P., Rudolf, P., and Silly, F. *Nanotechnology* **19**(49), 495307 (2008).
- [103] Matthaei, F. et al. *J. Phys. Condens. Mat.* **24**(35), 354006 (2012).
- [104] Tekiel, A., Topple, J., Miyahara, Y., and Grütter, P. *Nanotechnology* **23**(50), 505602 (2012).
- [105] Guo, Q. et al. *Surf. Sci.* **604**(1920), 1820 (2010).
- [106] Repp, J. and Meyer, G. *Appl. Phys. A* **85**(4), 399 (2006).
- [107] Bombis, C. et al. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 185502 May (2010).
- [108] Bombis, C. et al. *Angewandte Chemie International Edition* **48**(52), 9966 (2009).
- [109] Karacuban, H. et al. *Nanotechnology* **22**(29), 295305 (2011).
- [110] Repp, J. and Meyer, G. *Appl. Phys. A* **85**(4), 399 (2006).
- [111] Repp, J., Meyer, G., Olsson, F. E., and Persson, M. *Science* **305**(5683), 493 (2004).
- [112] Pivetta, M. et al. *Phys. Rev. B* **72**, 115404 Sep (2005).

- [113] Olsson, F. E., Persson, M., Repp, J., and Meyer, G. *Phys. Rev. B* **71**, 075419 Feb (2005).
- [114] Ramoino, L. *Adsorption and self-organization of CuOEP on heterogeneous surfaces: tuning the molecule-substrate interaction*. Doktorarbeit, Universität Basel (2005).
- [115] Hartmanova, M., Mariani, E., and Lebl, M. *J. Phys. C Solid State* **7**(7), L137 (1974).
- [116] Allnatt, A. R., Pantelis, P., and Sime, S. J. *J. Phys. C Solid State* **4**(13), 1778 (1971).
- [117] Lidiard, A. B. *Phys. Rev.* **94**, 29 Apr (1954).
- [118] Zhizhin, G. N., Vinogradov, E. A., Moskalova, M. A., and Yakovlev, V. A. *Appl. Spectrosc. Rev.* **18**(2), 171 (1982).
- [119] Pireaux, J., Thiry, P., and Caudano, R. *Surf. Sci.* **162**(13), 132 (1985).
- [120] Zielasek, V., Büssenschütt, A., and Henzler, M. *Applied Surf. Sci.* **90**(2), 117 (1995).
- [121] Brusdeylins, G. et al. *Surf. Sci.* **272**(13), 358 (1992).
- [122] Loppacher, C., Zerweck, U., and Eng, L. M. *Nanotechnology* **15**(2), S9 (2004).
- [123] Lang, N. D. *Phys. Rev. B* **37**, 10395 Jun (1988).
- [124] Wagner, T. et al. *J. Phys. Condens. Mat.* **19**(5), 056009 (2007).
- [125] Karacuban, H. et al. *Nanotechnology* **22**(29), 295305 (2011).
- [126] Álvarez, L. et al. *Nanotechnology* **21**(30), 305703 (2010).
- [127] Nicoara, N. et al. *Org. Electron.* **7**(5), 287 (2006).
- [128] Wuesten, J., Ziegler, C., and Ertl, T. *Phys. Rev. B* **74**, 125205 Sep (2006).
- [129] Tautz, F. S. et al. *Phys. Rev. B* **61**, 16933 Jun (2000).
- [130] Eremtchenko, M., Bauer, D., Schaefer, J. A., and Tautz, F. S. *New J. Phys.* **6**(1), 4 (2004).
- [131] Duhm, S. et al. *Org. Electron.* **9**(1), 111 (2008).
- [132] Vázquez, H. et al. *EPL (Europhys. Lett.)* **65**(6), 802 (2004).
- [133] Forrest, S. R. *Chem. Rev.* **97**(6), 1793 (1997).
- [134] Palma, A., Pasquarello, A., and Car, R. *Phys. Rev. B* **65**, 155314 Mar (2002).
- [135] Chizhov, I., Kahn, A., and Scoles, G. *J. Cryst. Growth* **208**(14), 449 (2000).
- [136] Schmitz-Hübsch, T. et al. *Phys. Rev. B* **55**, 7972 Mar (1997).

- [137] Kilian, L., Umbach, E., and Sokolowski, M. *Surf. Sci.* **600**(13), 2633 (2006).
- [138] Köne, N. Aktuelle Arbeiten zur Promotion.
- [139] Ostrick, J. R. et al. *J. Appl. Phys.* **81**(10), 6804 (1997).
- [140] Forrest, S. R., Kaplan, M. L., and Schmidt, P. H. *J. Appl. Phys.* **55**(6), 1492 (1984).
- [141] Rienks, E. D. L., Nilius, N., Rust, H.-P., and Freund, H.-J. *Phys. Rev. B* **71**, 241404 Jun (2005).
- [142] Chen, C. J. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 448 Jul (1990).
- [143] Chen, C. J. *Topical Conference on Nanometer Scale Properties of Surfaces and Interfaces* **9**, 44 (1991).
- [144] Greiner, M. and Kruse, P. *Rev. Sci. Instrum.* **78**(2), 026104 (2007).
- [145] Tahmasebipour, G., Hojjat, Y., Ahmadi, V., and Abdullah, A. *Scanning* **31**(2), 65 (2009).
- [146] Ekvall, I. et al. *Meas. Sci. Technol.* **10**(1), 11 (1999).
- [147] Müller, A.-D. et al. *Rev. Sci. Instrum.* **70**(10), 3970 (1999).
- [148] Klein, M. and Schwitzgebel, G. *Rev. Sci. Instrum.* **68**(8), 3099 (1997).
- [149] Sun, W. X. et al. *Rev. Sci. Instrum.* **73**(8), 2942 (2002).
- [150] Hellmann, D., aktuelle Dissertation: *Entwicklung, Aufbau und Charakterisierung eines tieftemperaturtauglichen Rastersondenmikroskops zur hochaufgelösten Messung des Energieübertrags im Nanometerbereich* (2013).
- [151] Kern, W. and Puotinen, D. *RCA Rev.* **31**, 187 (1970).
- [152] Novak, R. E. and Ruzylo, J. *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing IV*. Electrochemical Society (1996).
- [153] Novak, R. E. and Ruzylo, J. *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing V*. Electrochemical Society (1998).
- [154] Kern, W. *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology (Second Edition)*. William Andrew Inc, Norwich (2008).
- [155] Moore, J. P., Williams, R. K., and Graves, R. S. *J. Appl. Phys.* **48**(2), 610 (1977).
- [156] Caricato, A. P. et al. *J. Optoelectron. Adv. M.* **12**(3), 427 (2010).
- [157] Julkarnain, M., Hossain, J., Sharif, K.S., and Khan, K.A. *J. Optoelectron. Adv. M.* **13**(5), 485 (2011).

Literaturverzeichnis

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die auf verschiedenste Weise an der Arbeit der letzten Jahre beteiligt waren:

Zuerst bei Apl. Prof. Dr. Achim Kittel für die überaus engagierte Betreuung, lange Diskussionen und viele Möglichkeiten.

Außerdem bei Prof. Dr. Martin Holthaus für regelmäßige Diskussionen, fachliche Unterstützung und viele weitere Hilfen. Weiter geht mein Dank auch an Dr. Svend-Age Biehs und Maria Tschikin in der AG CondMat.

Bei Prof. Dr. Jürgen Parisi für die konstante Unterstützung sowie die Möglichkeit, mit den vielfältigen experimentellen Möglichkeiten der EHF zu arbeiten.

Bei Holger Koch und Matthias Macke für die hilfreiche Unterstützung bei allen technischen und chemischen Problemen.

Bei meinen direkten Kollegen David Hellmann, Nils Köhne, Konstantin Kloppstech und Hanna Fedderwitz in der EPKOS für die erfolgreiche Zusammenarbeit im Labor.

Bei Janet Neerken, Dr. Thomas Madena, Folker Zutz und Dr. Jörg Ohland für Diskussionen, geliehene oder reparierte Geräte, korrigierte Manuskripte, Lecksuche,...

Neben fachlichen Aspekten möchte ich mich bei den genannten sowie allen weiteren Kollegen für die schöne Zeit in Oldenburg bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich Prof. Dr. Martin Holthaus und Dr. Ingo Riedel sowie der DFG und der EWE AG, Oldenburg, im Rahmen der EWE-Nachwuchsgruppe.

Literaturverzeichnis

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vorname, Name: Ludwig Worbes
Geburtsdatum: 13.2.1980
Geburtsort: Kassel
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schule

1987-1991 Grundschole Jungfernkopf, Kassel
1991-1997 Gesamtschule Ahnatal, Vellmar
1997-2000 Jakob-Grimm Oberstufengymnasium, Kassel

Studium

2001-2009 Studium Diplom-Physik an der
Carl v. Ossietzky Universität Oldenburg
2009 Diplom, Titel der Arbeit: „*Entwicklung von Methoden zu
Oberflächenrekonstruktion und Adsorbatbeseitigung von
Proben zur Rasterthermomikroskopie*“

Arbeitsverhältnis

2009-2013 Wiss. Mitarbeiter am Institut für Physik der
Carl v. Ossietzky Universität Oldenburg

Literaturverzeichnis

Erklärung gemäß Promotionsordnung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Die Dissertation hat weder in Teilen noch in ihrer Gesamtheit einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen. Teile der Dissertation wurden in [1] veröffentlicht.

Die Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg sind befolgt worden. In Zusammenhang mit dem Promotionsvorhaben wurden keine kommerziellen Vermittlungs- oder Beratungsdienste (Promotionsberatung) in Anspruch genommen.

Oldenburg, den 9.10.2013

Ludwig Worbes