



Meike Stöhr (Autor)  
**Untersuchung homogener und heterogener  
Molekülschichten**

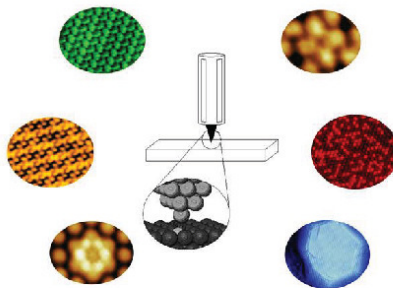
**Oberflächenphysik  
Band 2**

---

**Untersuchung homogener und heterogener  
Molekülschichten**

---

Meike Stöhr



 **Cuvillier Verlag Göttingen**

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3557>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1. Einleitung

Die Nanotechnologie wird als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts bezeichnet. Sie ist im Begriff, die bisherige Mikrotechnologie abzulösen, da diese an ihre Grenzen der Miniaturisierung stößt. Ziel dieser neuen Technologie ist die Nutzung neuer Funktionen, die einerseits auf der geometrischen Größe, andererseits auf materialspezifischen Eigenschaften von Nanostrukturen basieren. Um dieses Ziel zu erreichen, ist eine interdisziplinäre Zusammenarbeit von Physik, Chemie, Ingenieurwissenschaften und Biologie notwendig. Wenn es gelingt, die Bausteine dieser Nanowelt (Atome und Moleküle) sicher zu beherrschen, ist die Grundvoraussetzung geschaffen, Produkteigenschaften im Bereich Energietechnik (z. B. Solarzellen, Brennstoffzellen), Umwelttechnik (z. B. Entsorgung, Reinigung), Informationstechnik (z. B. hochdichte Speicher, leistungsfähigere Prozessoren) sowie im Bereich Gesundheit langfristig optimieren zu können.

Um die gewünschten Produkteigenschaften zu erhalten, wurden bisher verschiedene Ansätze verfolgt. Nachfolgend seien zwei näher beschrieben.

**Der nanotechnologische Ansatz:** Zur Herstellung der gewünschten Strukturen ist eine Manipulation von Atomen bzw. Molekülen notwendig. Die Realisierbarkeit dieser Methode wurde noch 1950 von Schrödinger (Nobelpreis in Physik 1933) für unmöglich gehalten. Doch schon neun Jahre später bewies Richard Feynman (Nobelpreis in Physik 1965) mit seinem Vortrag „There’s plenty of room at the bottom“ das Gegenteil, indem er erklärte, dass es keine physikalische Grenze bezüglich der Manipulation von Atomen gebe. 1981 erfanden Gerd Binnig und Heinrich Rohrer das Rastertunnelmikroskop und überwand damit die bisherige technische Grenze. 1986 erhielten sie dafür zusammen mit der Entwicklung des Rasterkraftmikroskops den Nobelpreis. Ursprünglich war das Rastertunnelmikroskop zur Beobachtung der Materie auf atomarer Skala entwickelt worden, doch wird es mittlerweile auch in zunehmendem Maße zur gezielten Manipulation von Atomen und Molekülen verwendet.

**Der supramolekulare Ansatz:** Dieser Ansatz beruht auf dem Schlüssel – Schloss – Prinzip des Chemikers Emil Fischer (Nobelpreis Chemie 1902). Man spricht auch von molekularer Erkennung. Das bedeutet, dass ein Molekül (Rezeptor) ein anderes Molekül (Substrat) erkennen und binden kann. Aufgrund dieser molekularen Erkennung entstehen supramolekulare Systeme. Diese können über neue Eigenschaften und Funktionen verfügen, die die Ausgangsmoleküle nicht aufweisen. Durch geeignete Konzeptionierung dieser Systeme können Bereichen wie Elektronik, Optik und Mechanik neue Dimensionen eröffnet werden.

Um zu den von der Industrie gewünschten Produkteigenschaften zu kommen, ist eine Einbeziehung der Grundlagenforschung notwendig. Ohne deren Analysegeräte würden keine adäquaten Hilfsmittel zur Charakterisierung neuentwickelter Strukturen zur Verfügung stehen, könnte man kaum die Defizite der neuentwickelten Strukturen ausfindig machen, um sie anschließend zu verbessern und es stünde auch nicht die Bereitschaft bzw. der Forscherdrang zur Verfügung, Wege zu beschreiten, die unkonventionell sind oder nicht offensichtlich auf die Zielvorgaben der Industrie zusteuern.

In der vorliegenden Arbeit kommt deshalb das Rastertunnelmikroskop als zweckmäßiges Analyseinstrument zur Untersuchung von homogenen und heterogenen organischen Molekülschichten zum Einsatz. Die betrachteten Molekülschichten sind alle potenzielle

Kandidaten für einen Einsatz in halbleitenden Bauelementen. Doch ist bislang wenig über die Anordnung der Moleküle auf metallischen und halbleitenden Substraten bekannt. Genauso ist auch eine Analyse der Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat und der intermolekularen Wechselwirkung für das Verständnis des dreidimensionalen Wachstums der Moleküle sowie für elektronische und optische Eigenschaften wichtig.

Am Beispiel des heterogenen Systems Kupferphthalocyanin (CuPc) und  $C_{60}$  sollte neben der Charakterisierung der Anordnung der Moleküle auf einer Au(111)-Oberfläche auch ihre gegenseitige Anordnung untersucht werden. Es besteht die Möglichkeit, dass beide Moleküle eine geordnete Mischphase ausbilden, da die Moleküle eine ähnliche Größe besitzen. Genauso könnte auch ein heteroepitaktisches Wachstum von CuPc auf  $C_{60}$  oder umgekehrt stattfinden. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob es eine Abhängigkeit der auftretenden Strukturen von der Präparation der Molekülfilme gibt.

Die beiden Moleküle  $C_{60}$  und ein molekularer Clip stellen ein Beispiel für ein supramolekulares System dar. Die Clip-Moleküle haben die Eigenschaft,  $C_{60}$  in ihrer Kavität aufnehmen zu können und somit eine stabile Komplexstruktur der beiden Moleküle darzustellen. Eine Komplexierung wurde nachgewiesen, wenn die Moleküle in Lösung vorlagen. Ziel der Untersuchungen war, einerseits die Anordnung der Clip-Moleküle auf einer Oberfläche zu studieren, andererseits herauszufinden, ob es zu einer Komplexierung der beiden Moleküle auch an Oberflächen kommt.

Anhand des homogenen Systems 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) auf einer (110)-orientierten Kupferoberfläche sollte sowohl die Anordnung der Moleküle auf einer Oberfläche im Bereich einer Monolage als auch das Schichtwachstum untersucht und mit bisherigen Ergebnissen von PTCDA auf anderen Substraten verglichen werden. Des Weiteren könnte auch eine Abhängigkeit der beobachteten Strukturen von der Art der Präparation auftreten hinsichtlich Aufdampfrate oder Temperatur, mit der die Probe getempert wurde.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

In Kapitel zwei werden die theoretischen Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie vorgestellt. Es wird auf verschiedene theoretische Ansätze eingegangen, um einerseits atomare Auflösung von Oberflächen andererseits Rastertunnelmikroskopie-Messungen an organischen Molekülen interpretieren zu können.

In Kapitel drei werden die beiden Ultrahochvakuum-Anlagen beschrieben, in denen die Messungen durchgeführt wurden. Es kamen sowohl ein kommerziell erworbenes VT(variable Temperatur)-Rastertunnelmikroskop als auch ein in der Arbeitsgruppe Möller entwickeltes Rastertunnelmikroskop zum Einsatz. Diese Eigenentwicklung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit umgebaut und soll deshalb auch ausführlicher beschrieben werden. Zum Abschluss des Kapitels wird kurz die Datenaufnahme und -verarbeitung vorgestellt.

Der Präparation von Tunnelspitzen und Proben ist das vierte Kapitel gewidmet. Es werden die verschiedenen Möglichkeiten der Präparation metallischer Substrate vorgestellt und es wird auf die Herstellung molekularer Schichten eingegangen. Hierzu werden auch die verwendeten Moleküle und ihre Eigenschaften beschrieben.

Die ausführliche Beschreibung sowie Diskussion und Interpretation der Messergebnisse findet in Kapitel 5 statt. Es werden das heterogene System CuPc und C<sub>60</sub> auf Au(111), PTCDA auf Cu(110) und das supramolekulare System Clip und C<sub>60</sub> auf Au(111) behandelt.

Zum Abschluss der Arbeit werden in Kapitel sechs die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst und in Relation zu den Ausgangsfragestellungen gesetzt. In einem Ausblick wird auf weiterführende bzw. ergänzende Experimente hingewiesen, da sich wie so oft durch die Klärung bestehender Fragen neue Ideen ergeben.

## 2. Theoretische Grundlagen

Die grundlegende Idee des Rastertunnelmikroskops ist der quantenmechanische Tunneleffekt. Binnig und Rohrer nutzten diesen Effekt als erste, um eine direkte Abbildung der Probenoberfläche im Ortsraum mit hoher Auflösung zu erhalten. Der auftretende Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe wird als Abstandssensor genutzt. Der Tunnelstrom weist eine exponentielle Abhängigkeit vom Spitze–Probe Abstand auf: wird der Abstand um ein Ångström geändert, so ändert sich der Strom um eine Größenordnung. Bei Messungen wird die Spitze in x- und y-Richtung über die Probe gerastert, während der Tunnelstrom konstant gehalten wird. Zur Konstanthaltung des Tunnelstroms wird die Spitze in z-Richtung nachgeführt. Man erhält folglich das z-Signal der Spitze in Abhängigkeit von x und y. Dies kann näherungsweise als ein Abbild der Probenoberfläche interpretiert werden und wird im weiteren als Topographie bezeichnet.

In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie beschrieben, verschiedene Betriebsarten werden vorgestellt und es folgen theoretische Betrachtungen zur atomaren Auflösung sowie zu Untersuchungen von Molekülfilmen mit dem Rastertunnelmikroskop.

In den folgenden Kapiteln werden die Abkürzungen RTM für Rastertunnelmikroskop und RT-Mikroskopie für Rastertunnelmikroskopie verwendet.

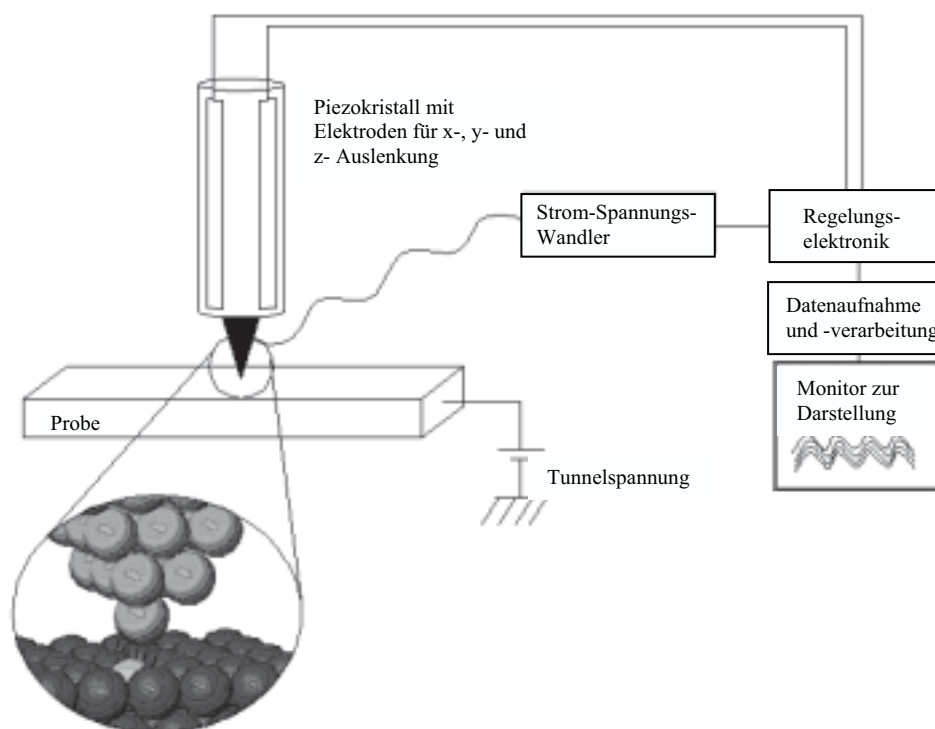


Abb. 2. 1: Schematische Darstellung der Aufnahme eines RTM-Bildes [Gab02a]: Spitze und Probe haben einen Abstand von wenigen Ångström, zwischen beiden liegt eine Tunnelspannung an, aufgrund derer ein gerichteter Tunnelstrom fließt. Über die Regelungselektronik wird der Tunnelstrom während des Rastervorgangs der Spitze auf einem konstanten Wert gehalten, was durch Nachführen der Spitze in z-Richtung erreicht wird. Auf einem Monitor wird die Bewegung der Spitze in z-Richtung in Abhängigkeit ihrer x- und y-Position aufgezeichnet.

## 2.1 Der Tunneleffekt

Der Tunneleffekt ist ein rein quantenmechanisches Phänomen. Er beruht auf den Welleneigenschaften von Teilchen wie z. B. Elektronen. Durch ihn wird der Übergang von Teilchen zwischen zwei Gebieten beschrieben, die räumlich durch eine Barriere voneinander getrennt sind. Aus klassischer Sicht kann das Teilchen diese Barriere nur überwinden, wenn seine Energie größer als die Barrierenhöhe ist. Jedoch ist es aus quantenmechanischer Sicht möglich, dass diese Barriere von dem Teilchen „durchtunnelt“ wird, d. h. die Teilchenenergie kleiner als die Barrierenhöhe ist, es sich aber dennoch auf der anderen Barrierenseite befinden kann.

Im folgenden soll dieser Effekt anhand eines Teilchens, das auf ein Rechteckpotential  $V(x)$  der Höhe  $\Phi_0$  und Breite  $d$  trifft (siehe Abb. 2.2), für eine Dimension erläutert werden. Im Bereich  $x < 0$  kann das Teilchen an der Barriere reflektiert werden und es ergibt sich die in Abb. 2.2 dargestellte Welle.

Für das Teilchen gilt die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = E\psi(x, t) = \left[ \frac{p^2}{2m} + V(x) \right] \psi(x, t) \quad 2.1$$

mit  $\psi(x, t)$  : Wellenfunktion des Teilchens  
 $p$  : Impulsoperator des Teilchens  
 $m$  : Masse des Teilchens  
 $\hbar$  : Plancksches Wirkungsquantum  
 $E$  : kinetische Energie des Teilchens  
 $V(x)$  : Rechteckpotenzial

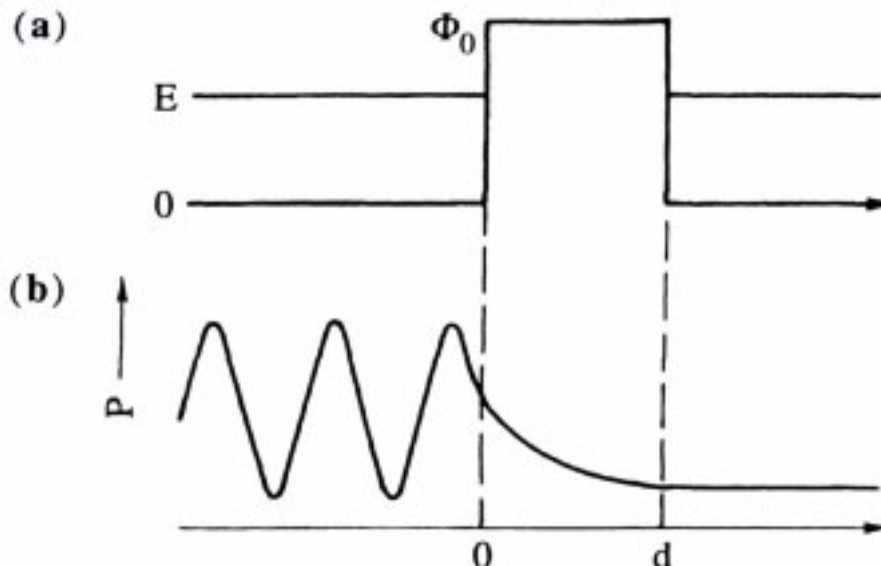


Abb. 2. 2: a) Rechteckpotential der Höhe  $\Phi_0$  und Breite  $d$ ; b) Wahrscheinlichkeitsdichte  $P$  für ein Elektron, das von links auf die Barriere trifft, innerhalb der Barriere sinkt dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit exponentiell ab [Bai99]