



DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DR.RER.NAT.
DER FAKULTÄT FÜR NATURWISSENSCHAFTEN
DER UNIVERSITÄT ULM

**Aufbau eines kombinierten
Rasterkraft- Rastertunnelmikroskops
und rasterkraftmikroskopische
Untersuchungen an
Thiophenverbindungen**

vorgelegt von
Frank A. Sperka
aus Aalen

24. November 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. Othmar Marti,
Institut für Experimentelle Physik,
Universität Ulm
2. Gutachter: Apl. Prof. Dr. Berndt Koslowski
Institut für Festkörperphysik
Universität Ulm
- Amtierender Dekan: Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler,
Institut für Allgemeine Zoologie und Endokrinologie,
Universität Ulm
- Tag der Promotionsprüfung:

*In Liebe für meine Frau und meine drei Kinder.
Sie sind der Rückhalt in meinem Leben.*

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Organische Halbleiter	3
2.1. Was sind leitende Polymere?	3
2.2. Welche organische Verbindungen sind möglich?	4
2.3. Lineare Thiophene	6
2.4. Makrozyklische und dendritartige Thiophene	7
2.4.1. Makrozyklische Oligothiophene	7
2.4.2. Dendritartige Moleküle	10
3. Rastersondenmikroskopie	13
3.1. Rasterkraftmikroskopie	14
3.1.1. Prinzipieller Aufbau	14
3.1.2. Betriebsmodi	15
3.2. Rastertunnelmikroskopie	18
3.2.1. Prinzipieller Aufbau	18
3.2.2. Quantenmechanische Beschreibung des Tunnelvorgangs	19
3.2.3. Betriebsmodi des Rastertunnelmikroskop	22
3.2.4. Der Annäherungsvorgang bei einem STM	23
3.3. Ein kombiniertes Rasterkraft- Rastertunnelmikroskop	24
4. Praktische Implementierung in ein AFM	27
4.1. Aufbau eines Fehler-Komparators	27
4.2. Der Strom-Spannungs-Wandler	32
4.2.1. Ein selbstgebauter Strom-Spannungs-Wandler	32
4.2.2. Der Patch Clamp Amplifier von Axon	34
4.3. 1. Versuch mit einem Topometrix AFM	36
4.3.1. Experimentelle Veränderungen	37
4.3.2. Das Scheitern und mögliche Gründe dafür	37
4.4. 2. Versuch mit einem Veeco Nanoscope II	38

4.5. 3. Versuch: Verbindung eines CSEM-Controllers mit einem Nanoscope II-Kopf	39
4.5.1. Bau einer Verbindungsbox Nanoscope II-CSEM	39
4.5.2. Veränderung des Annäherungsvorganges	44
5. AFM-Untersuchungen an Thiophen-haltigen Verbindungen	51
5.1. Probenpräparation	51
5.2. Adsorption von Molekülen auf einem Substrat	52
5.3. Der R,R-Typ	53
5.3.1. Moleküle gelöst in zwei Lösungsmitteln	53
5.4. Der S,S-Typ	56
5.4.1. Fazit der AFM-Messungen an den linearen Thiophenen	61
5.5. Dendritförmige Moleküle	62
6. Kombinierte AFM/STM-Messungen	65
6.1. Stufen der Inbetriebnahme	65
6.2. Messungen im kombinierten AFM/STM-Modus	68
6.3. Fazit der kombinierten AFM/STM-Messungen	78
A. Leitungsbelegungen	79
Literaturverzeichnis	87

Abbildungsverzeichnis

2.1. Polyacetylen	4
2.2. Einige Beispiele leitfähiger organischer Verbindungen	5
2.3. R,R- und S,S-dihexyl-EDOT	6
2.4. Ringförmiges Makromolekül C12T	7
2.5. STM-Aufnahme der makrozyklischen Thiophenverbindung C12T. . .	8
2.6. Makrozyklische Thiophenverbindungen C(3TDA) ₃	9
2.7. STM-Aufnahme der Makromoleküle C(3TDA) ₃	9
2.8. Die Verbindung 90TT	10
2.9. Räumliche Darstellung der Verbindung 90TT.	11
3.1. Prinzipieller Aufbau eines Rasterkraftmikroskopes - Lichtzeigerprinzip	14
3.2. Genauere Darstellung des Funktionsprinzips eines AFMs	15
3.3. Pulsed-Force-Mode Kurven	17
3.4. Prinzipieller Aufbau eines Rastertunnelmikroskopes	18
3.5. Eindimensionale Tunnelbarriere	19
3.6. Energetische Darstellung der Tunnelsituation	20
3.7. Schematische Darstellung eines kombinierten AFM/STM.	25
4.1. Schaltplan der Fehler-Vergleichs-Elektronik	28
4.2. Signalverlauf STM-Zweig der Fehlervergleichs-Elektronik	30
4.3. Praktische Realisierung der Fehler-Vergleichs-Elektronik	31
4.4. Schaltplan des selbstgebauten Strom-Spannungs-Wandlers.	33
4.5. Selbstgebauter Strom-Spannungs-Wandler.	35
4.6. Topometrix Explorer	36
4.7. Controller der Firma CSEM	39
4.8. Nanoscope II-Kopf	41
4.9. Cantilever-Halter aus Plexiglas	42
4.10. Verkabelung des Strom-Spannungs-Wandlers	43
4.11. Bilder der fertigen Verbindungsbox	45
4.12. Schaltplan STM-Annäherungsvorgang	47

4.13. Beschaltung eines Schmitt-Triggers	48
4.14. Spannungsverlauf eines Schmitt-Triggers	48
4.15. Spannungsverlauf eines Schmitt-Triggers	49
5.1. AFM-Aufnahmen des R,R-Typs	54
5.2. Moleküle des R,R-Typs, gelöst in einer Lösungsmittel-Mischung, auf Glimmer	55
5.3. Moleküle des R,R-Typs, gelöst in einer Lösungsmittel-Mischung, auf Graphit	56
5.4. S,S-Typ der linearen Thiophene auf Glimmer.	58
5.5. Moleküle vom S,S-Typ der linearen Thiophene auf Glimmer.	59
5.6. Beeinflussung der Moleküle durch den Scanvorgang.	60
5.7. Dendritmoleküle, die Entnetzung zeigen.	62
5.8. Dendritmoleküle 90TT auf Glimmer	64
6.1. Herstellung von Fischer-Projection-Pattern	68
6.2. Fischer-Pattern, 1. Versuch	70
6.3. Übersichtsscan einer weiteren Löcherprobe.	71
6.4. Weiterer Löcherfilm, kleinerer Scanbereich.	72
6.5. Kombinierte AFM/STM-Messung einer löchrigen Probe.	74
6.6. Kalibrierung des Tunnelstrom-Bildes	75
6.7. 2. kombinierte AFM/STM-Messung	77
A.1. Leitungsbelegung des CSEM-Kopfes.	79
A.2. Leitungsbelegung der beiden mini-SUB-D Verbinder am Nanoscope-Kopf	80
A.3. Leitungsbelegung Anschlussbuchse Flachbandkabel.	81
A.4. Leitungsbelegung des Flachbandkabels zum Nanoscope Kopf.	82
A.5. AFM/STM-Verkabelung, CSEM-Controller	83
A.6. AFM/STM-Verkabelung, Zwischenbox Vorderseite	84
A.7. AFM/STM-Verkabelung, Zwischenbox Rückseite	85

Tabellenverzeichnis

6.1. Veeco Scanner 652D	66
6.2. Veeco Scanner 651A	66
6.3. Nanosensors Cantilever PPP-EFM-20	67

Vorwort

Keine Arbeit ohne Vorwort. Und so soll auch diese Arbeit nicht ohne eines auskommen. Sie benötigt auch ein Vorwort, denn es gibt Menschen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, die mich unterstützt, motiviert, getröstet, aufgebaut, angespornt haben. Ihnen möchte ich hiermit Dank sagen.

- Prof. Dr. Othmar Marti für die Möglichkeit, in seinem Institut zu promovieren. Er hatte immer ein offenes Ohr für Fragen, hatte immer Ideen für die Lösung eines Problems (meistens gleich mehrere...) und war mir vor allem bei meiner „Elektronik-Basterei“ eine ausserordentliche große Hilfe.
- Apl. Prof. Dr. Berndt Koslowski für die Bereitschaft, das Zweitgutachten anzufertigen.
- Dr. Elena Mena-Osteritz, Institut für Organische Chemie II, Universität Ulm, für großartige Hilfe zu Allem, was mit Chemie zu tun hatte. Sie lieferte die Moleküle, hatte immer Zeit für mich und meine komischen Physiker-Fragen und war sehr geduldig mit mir. Ihre große Erfahrung mit organischen Makromolekülen hat mir sehr geholfen – und sie ist einfach eine sehr liebenswerte Person.
- Dem SFB 569 für die Finanzierung dieser Doktorandenstelle.
- Dr. Chang-Qi Ma, Institut für Organische Chemie II, Universität Ulm, für die freundliche Überlassung einige seiner Dendritmoleküle und Diskussionen über die Ergebnisse der Aufnahmen.
- Dr. Manuel R. Gonçalves für die Herstellung und Überlassung kolloidaler Kristalle und Fischer-Pattern. Er war bereit und in der Lage, mir auch sehr kurzfristig Proben zukommen zu lassen.
- Dr. Alfred Plettl, Institut für Festkörperphysik, Universität Ulm, für das Ätzen mehrerer kolloidaler Kristalle in sehr kurzer Zeit und ohne Vorwarnung.
- Michael Holzwarth, Andreas Kleiner und Manuela Pluntke für Anregungen, Diskussionen, Hilfen aller Art. Oder einfach Danke für eine Freundschaft, die

hoffentlich auch noch über unsere Zeit an der Universität Ulm hinausgeht. Besonderer Dank gebührt Manuela Pluntke, die als Büromitbewohnerin alle meinen Launen (besonders am Ende) ertragen musste.

- Unserer Physiklisch Technischen Angestellten Anne-Marie Saier für Präparationen und AFM-Messungen. Ich habe sehr von ihrer jahrzehntelangen Erfahrung in der Probenpräparation und Arbeiten in Chemielaboratorien profitiert. Ihre Begeisterung war beispielgebend und ansteckend.
- Dem rast- und ruhelosen Dr. Bernd Heise, der immer für alle Sorgen und Nöte ein offenes Ohr hat und der nicht nur die (Finanz-)Verwaltung der Universität in und auswendig kennt.
- Unserer Sekretärin Tamara Stadter für alle Dinge die Verwaltung betreffend. Sie ist die gute Seele der Abteilung und ein lebenswerter Mensch.
- Allen Mitgliedern des Instituts für eine Atmosphäre, in der ich mich sehr wohl gefühlt habe und in der ich gerne jeden Tag gearbeitet habe.

Ulm, November 2008

1. Einleitung

Diese Dissertation war eingebettet in den SFB 569 „Hierarchische Strukturbildung und Funktion Organisch-Anorganischer Nanosysteme“, als Teil des Teilprojekt „Funktionelle Nanostrukturen für Bauelemente mit makrozyklischen Oligothiophenen“. Die allgemeine Zielsetzung dieses Sonderforschungsbereiches wird offiziell¹ wie folgt angegeben:

Die wissenschaftlichen Ziele lassen sich am besten anhand des SFB-Titels erläutern. Ein nach wie vor ganz wesentlicher Aspekt ist dabei die Präparation von Nanostrukturen, allerdings mit der klaren Zielvorgabe, dass dabei überwiegend „bottom-up“-Prozeduren basierend auf der Selbstorganisation von Block-Copolymeren, Kolloiden oder Makromolekülen auch unter Nutzung von Templat-Effekten entwickelt werden sollen. An diesem Punkt kommen die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Untersystemen, die zumeist verschiedene Stärke aufweisen und damit hierarchisch strukturiert sind, ins Spiel und führen somit zu einer *hierarchischen Strukturbildung*. Der Begriff hierarchisch soll also Struktur-bestimmende Rangordnungen der Wechselwirkungspotenziale und der resultierenden Längen- und Zeitskalen beschreiben.

Das Fernziel dieses Teilprojektes ist es mit Hilfe von geeignet strukturierten Substraten und den dazu angepassten molekularen Strukturen nanostrukturierte Oberflächen zu erzeugen. An diesen Oberflächen sollen dann die elektrischen und damit auch die optischen Eigenschaften untersucht werden. Bei den Molekülen soll gezielt deren Fähigkeit zur Selbstorganisation ausgenutzt werden, d.h. die Moleküle ordnen sich selbst reproduzierbar zu Mustern oder zweidimensional periodischen Strukturen an.

Als Moleküle sind für dieses Teilprojekt Thiophen-haltige Verbindungen aus der Gruppe von Prof. Dr. Bäuerle, Institut für Organische Chemie II der Universität Ulm, ausgewählt worden. Dies ist in ihren herausragenden optischen, elektronischen und selbstorganisierenden Eigenschaften begründet. Darüber hinaus handelt es sich um

¹Homepage des SFB 569: www.uni-ulm.de/einrichtungen/sfb569/forschungsprogramm.html

Moleküle mit delokalisierten Elektronen, so dass sie halbleitende Eigenschaften aufweisen und auch für die relativ neue Materialklasse der „plastic electronics“ und auch der organischen Solarzellen interessant sind.

Die selbstorganisierenden Strukturen Thiophen-haltiger Verbindungen wurden mit Methoden der Rastertunnelmikroskopie STM in Flüssigkeit ausgiebig untersucht [30]. In dieser Arbeit lag der Fokus auf eventuell entstehenden Strukturen auf übergeordneter Längenskala von einigen Mikrometern. Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskopes AFM an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt. Da die Moleküle bei molekularer Auflösung im Rastertunnelmikroskop lateral eine unterschiedliche örtliche Leitfähigkeit aufweisen, ist an Luft ein gefahrloser Rastertunnelmikroskopie-Betrieb nicht mehr möglich. Um die Moleküle und vor allem deren lokalen elektrischen Eigenschaften an Luft und bei Raumtemperatur dennoch charakterisieren zu können, war der Aufbau eines kombinierten Rasterkraftmikroskops/Rastertunnelmikroskops gefordert. Mit einem solchen Gerät kann eine Zerstörung der Rastertunnelmikroskop-Spitze vermieden werden. Eine solche Methode wurde von der Baseler Gruppe um Prof. Dr. Güntherodt vorgestellt ([3],[4]) und hier in einer etwas anderen Form realisiert.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich grob in drei Teile.

Im ersten Teil wird die notwendige Theorie zu leitfähigen Thiophen-haltigen Verbindungen sowie zu Rastersondenmethoden beschrieben.

Im zweiten Teil wird der praktische Aufbau eines oben erwähnten kombinierten Rasterkraftmikroskops/Rastertunnelmikroskops beschrieben.

Im dritten Teil finden sich dann schließlich die Ergebnisse der Rasterkraft-Untersuchungen an Thiophen-haltigen Verbindungen und erste Messungen des aufgebauten kombinierten Rasterkraftmikroskops/Rastertunnelmikroskops.

2. Organische Halbleiter

Aus unserem Alltag sind Kunststoffe, also Polymere, nicht mehr wegzudenken. Im Gegensatz zu Metallen sind sie Isolatoren, leiten den Strom also nicht und in dieser Funktion werden Kunststoffe auch tonnenweise auf der ganzen Welt eingesetzt.

Genau diese Sichtweise haben Heeger, MacDiarmid und Shirakawa mit ihrer Entwicklung von leitfähigem Kunststoff verändert. Sie entdeckten, dass das Polymer Polyacetylen fast genauso gut leitfähig wie Metall gemacht werden kann [42]. Dafür erhielten sie im Jahre 2000 den Nobelpreis für Chemie.

Die Wissenschaft und Technologie der leitfähigen Polymere verknüpft auf sehr enge Weise die Disziplinen Chemie und Physik. Ihre Entwicklung hat eine bedeutende wissenschaftliche Position eingenommen und auch die praktischen Anwendungen in der Industrie, die daraus entstanden sind, haben dazu geführt, dass der Nobelpreis dafür vergeben wurde.

In den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts begannen sich viele Chemiker für die Entwicklung und Synthese von konjugierten Polymeren mit verbesserten und maßgeschneiderten Eigenschaften zu interessieren. Daraus entstand eine neue Materialklasse mit einer einzigartigen Kombination von Eigenschaften: Elektronische und optische Eigenschaften von Metallen und Halbleitern gepaart mit den Vorteilen der Herstellung und mechanischen Eigenschaften von Polymeren. Durch die Verbesserung der Reinheit und der industriellen Herstellung dieser organischen Halbleiter entstand eine Bauteilkategorie, die man als „*plastic electronics*“ bezeichnet. Dies sind im Einzelnen organische Dioden, organische Transistoren (OFETs), organische Leuchtdioden (OLEDs), organische Solarzellen, antistatische Beschichtungen, Sicherungen, Sensoren, usw. Sie dienen auch als Korrosionsschutz oder zur Passivierung von Metalloberflächen.

2.1. Was sind leitende Polymere?

Eine notwendige Voraussetzung für ein leitfähiges Polymer ist das Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen entlang des Rückgrates des Polymers. Dies ist in Abbildung 2.1 auf der nächsten Seite zu sehen.

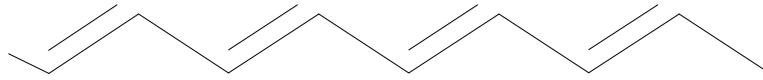


Abbildung 2.1.: Polyacetylen. Eines der ersten Polymere, die durch „Dotierung“ zu guten elektrischen Leitern gemacht wurden. Notwendige Voraussetzung hierfür sind delokalisierte Elektronen, wie sie bei konjugierten Doppelbindungen vorkommen.

Bei konjugierten Doppelbindungen wechseln sich Einfach- und Doppelbindung ab. Jede Einzelbindung ist dabei eine σ -Bindung, also eine starke chemische Bindung. Eine Doppelbindung dagegen hat zusätzlich zur σ -Bindung jeweils noch eine π -Bindung, die schwächer als die σ -Bindung ist. Dadurch entstehen delokalisierte Elektronen - eine notwendige aber nicht hinreichende Voraussetzung für elektrische Leitfähigkeit. Die Polymere müssen zusätzlich noch „dotiert“ werden. Dabei werden zusätzliche Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) in das Material eingebracht, die dann für eine größere elektrische Leitfähigkeit sorgen. Diese Dotierung wird mit einem starken Oxidations- bzw. Reduktionsmittel durchgeführt, wobei dadurch delokalisierte Ionen-Zentren entstehen, zu denen das jeweilige Dotierungsmittel das Gegenion bildet. Eine Oxidation kann mit Halogenen oder AsF_5 (entspricht einer p-Dotierung), eine Reduktion mit Alkalimetallen (entspricht einer n-Dotierung) durchgeführt werden. Durch eine solche Dotierung von z.B. Polyacetylen-Filmen kann die Leitfähigkeit um einen Faktor von ca. 10^9 gesteigert werden.

„Dotierung“ nennt sich dieses Verfahren zur Vergrößerung der Leitfähigkeit in Analogie zur Dotierung von Halbleitern. Es handelt sich aber wie oben erwähnt um eine partielle Oxidation bzw. Reduktion - nicht um den Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter eines Halbleiters.

2.2. Welche organische Verbindungen sind möglich?

In Abbildung 2.2 auf der nächsten Seite sind einige organische Verbindungen zu sehen, die leitfähig sind oder durch Dotierung leitfähig gemacht werden können.

Poly(para-phenylen) kann z.B. durch Polykondensation von 1,4-Dibrombenzol mit Magnesium hergestellt werden. Dabei entsteht allerdings nur oligomeres Material. Poly(para-phenyl) ist oxidationsstabiler als das zuerst entdeckte Polyacetylen, d.h. eine Dotierung ist nur mit AsF_5 , nicht jedoch mit Br_2 oder I_2 möglich. Es werden Leitfähigkeiten von bis zu 500 S/cm erreicht. Eingesetzt wird Poly(para-phenyl)

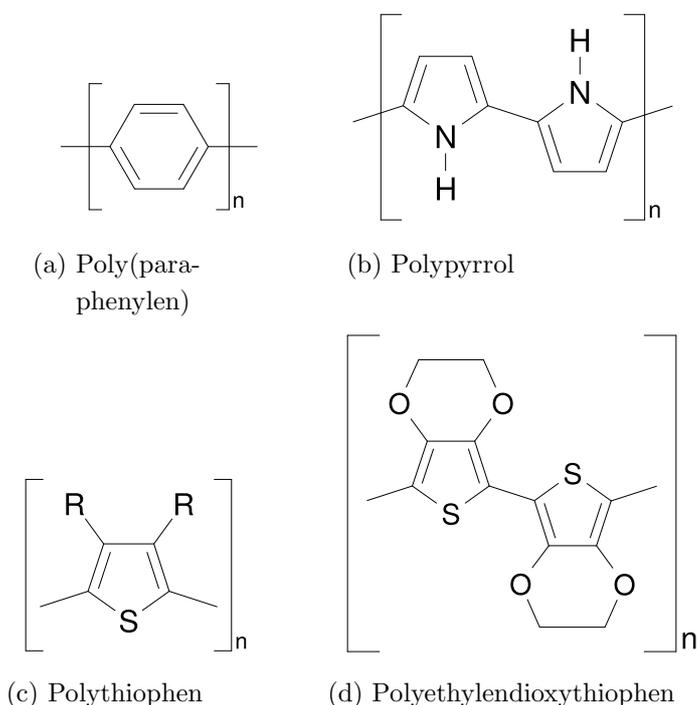


Abbildung 2.2.: Einige Beispiele leitfähiger organischer Verbindungen.

hauptsächlich als Emittter von blauem Licht in OLEDs.

Polypyrrol (PPy) wird durch Oxidation von Pyrrol (anodische Oxidation) hergestellt. Bei diesem Verfahren wird an der Anode direkt ein schwarzer oder kupferbronzefarbener, flexibler leitfähiger Polypyrrol-Film abgeschieden. Verwendet wird Polypyrrol als Ionenaustauscher-Material oder in Batterien.

Polythiophen wird durch Oxidation mit SO_3CF_3^- dotiert und erreicht eine Leitfähigkeit von bis zu 100 S/cm . Es leuchtet beim Anlegen von elektrischer Spannung und findet Anwendung als Elektrodenmaterial, Halbleiter und Lichtemitter in OLEDs. Da unsubstituiertes Polythiophen unlöslich und unschmelzbar ist, werden technisch meist PT-Derivate verwendet.

Eines der bedeutendsten Polythiophen-Derivate ist Polyethyldioxythiophen (PEDOT). Die Herstellung erfolgt z.B. über oxidative Polymerisation von 3,4-Ethyldioxythiophen. Nicht-dotiert ist PEDOT ein Halbleiter, es fällt allerdings bei manchen Polymerisationen bereits dotiert an. In OLEDs wird PEDOT häufig als Anodenbeschichtung verwendet, es kann aber auch als transparente antistatische Beschichtung auf ein (Kunststoff-)Substrat aufgebracht werden.

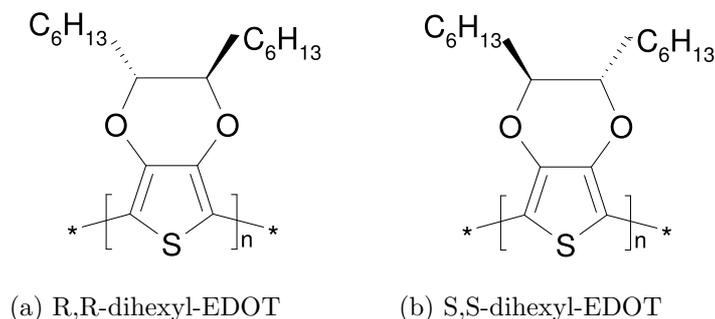


Abbildung 2.3.: Die beiden untersuchten linearen Thiophenverbindungen R,R- und S,S-dihexyl-EDOT (EDOT = **E**thylen**D**i**O**xy**T**hiophen). Beide Verbindungen haben jeweils zwei chirale Zentren, d.h. die beiden Untertypen sind zueinander wie linke und rechte Hand.

2.3. Lineare Thiophene

Lineare eindimensionale Oligo- und Polythiophene sind die wichtigsten organischen Halbleiter für die neue Materialklasse der „*plastic electronics*“. Dies ist in ihren herausragenden optischen, elektronischen und selbstorganisierenden Eigenschaften begründet. Als Beispiel seien hier organische Solarzellen angeführt, die auf regioregulären Poly(3-hexylthiophenen) beruhen und die ausgezeichnete Leistungsfähigkeit und gute Effizienz in der Energie-Umwandlung gezeigt haben [24]. Ausser ihren elektrischen Eigenschaften weisen diese organische Halbleiter zudem noch ausgesprochen gute mechanische Eigenschaften auf und sind gut herzustellen und zu verarbeiten.

Im Jahr 2003/2004 gelang es der Gruppe um Prof. Bäuerle¹ 3,4-ethylenedioxythiophen (EDOTs) und die korrespondierenden PEDOTs in guter Prozessausbeute zu synthetisieren [10]. Dabei wurden disubstituierte EDOT-Monomere aus 3,4-dimethoxythiophen und (chiralem) Glykol durch Transesterisierung synthetisiert. Durch die Stereochemie der Moleküle entstehen korrespondierende chirale PEDOT Derivative, wie man sie in Abbildung 2.3 sehen kann.

Diese linearen Thiophenverbindungen wurden mit dem Rasterkraftmikroskop genauer untersucht, wobei das Augenmerk auf eine charakteristische Strukturbildung nicht auf molekularem Maßstab sondern auf einer übergeordneten Längenskala von Mikrometern gelegt wurde. Diese Untersuchungen finden sich im Abschnitt 5 auf Seite 51.

¹Institut für Organische Chemie II, Universität Ulm

2.4. Makrozyklische und dendritartige Thiophene

Ausgehend von den oben erwähnten 1-dimensionalen, linearen Molekülen wurden kompliziertere Formen und höherdimensionalere Anordnungen der Moleküle entwickelt, die sich auch in ihren elektronischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Dies sind im Einzelnen z.B. 2-dimensionale Makrozyklen [21], diskus- und sternförmige [33], 3-dimensional kreuzförmige [6], verkettete [2] und verzweigt dendritartige [50] Oligothiophene.

2.4.1. Makrozyklische Oligothiophene

Die Gruppe Prof. Dr. Bäuerle ist in der Lage, Thiophenverbindungen herzustellen, die sich in Ringform anordnen. Ein Beispiel eines ringförmigen Makromoleküls aus Thiophenen ist in Abbildung 2.4 zu sehen.

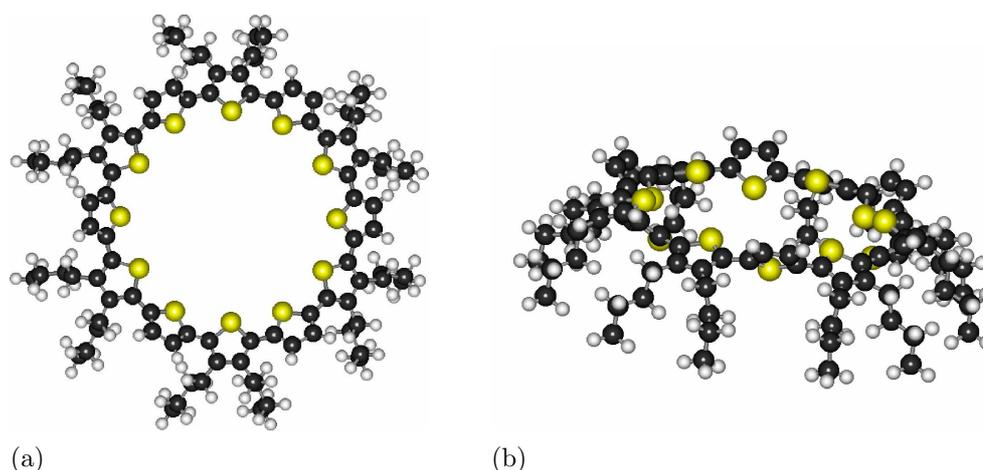


Abbildung 2.4.: Ringförmiges Makromolekül C12T, bestehend aus 12 Thiophen-Einheiten. Zu sehen ist die Draufsicht (a) und eine energetisch berechnete mögliche Seitenansicht (b) in Anwesenheit eines Substrates.

Es handelt sich dabei um die Verbindung, die ihre Urheber C12T genannt haben. C bedeutet „cyclic“ und T12 bezeichnet den Aufbau aus 12 Thiophenen. Ausser der Draufsicht ist zudem noch eine mögliche Seitenansicht abgebildet. Theoretische Berechnungen zeigen, dass sich ein solches Molekül aus energetischen Gründen an ein Substrat „spinnengleich“ bindet, d.h. die Seitenketten liegen sich aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkung zum Substrat hin. Diese Moleküle wurden von Dr. Elena Mena-Osteritz mit dem STM im Detail untersucht [30].

Ein Beispiel einer solchen STM-Aufnahme ist in Abbildung 2.5 zu sehen.

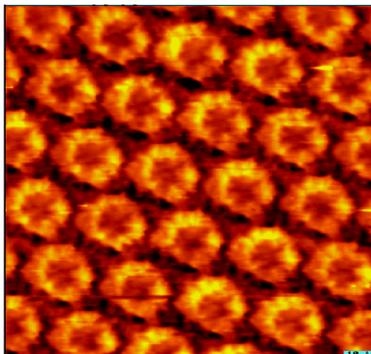


Abbildung 2.5.: STM-Topographie

10 nm x 10 nm

z-Skala: 6 Å

STM-Aufnahme der makrozyklischen Thiophenverbindung C12T.

Dies ist ein wunderschönes Beispiel für sich selbst anordnende Moleküle auf einem Substrat (hier HOPG), [30].

Dies ist ein eindrucksvolles Beispiel für langreichweitige selbstordnende Probensysteme. Abbildung 2.5 ist eine STM-Aufnahme, genauer: aufgenommen wurde mit dem STM die Grenzfläche Thiophenlösung-Substrat (hier HOPG, hochorientierter pyrolytischer Graphit). Ausser den Makrozyklen C12T können auch z.B. C8T, C16T und C18T hergestellt werden, d.h. die Ringlänge kann bei der Synthese beeinflusst werden. Ausser den bis jetzt erwähnten Ringmolekülen können auch Makrozyklen synthetisiert werden, die nicht ausschließlich aus Thiophenen bestehen, sondern deren Thiophengruppen z.B. von einer Acetylengruppe getrennt werden. Eine solche Verbindung ist in Abbildung 2.6 auf der nächsten Seite zu sehen.

Es handelt sich dabei um die Verbindung $C(3TDA)_3$. Die Nomenklatur folgt einer konsistenten Regelung und so bedeutet $C(3TDA)_3$ also folgendes: Das erste C steht für „cyclic“, 3T sind 3 Thiophen-Manomereinheiten und DA bedeutet „Diacylen“, welches zwei 3-er Gruppen Thiophen verbindet. Die letzte, tief gestellte 3 besagt, dass 3 dieser Einheiten in Klammern zusammen einen Ring bilden. Auch hier ist nicht nur diese eine Verbindung synthetisiert worden, sondern z.B. auch $C(3TDA)_n$, wobei $n=2,3,4,5,6,7$ sein kann.

Diese Makromoleküle weisen ebenfalls selbstorganisierende Eigenschaften auf und bilden auf HOPG Netzwerke, die in Abbildung 2.7 auf der nächsten Seite zu sehen sind.

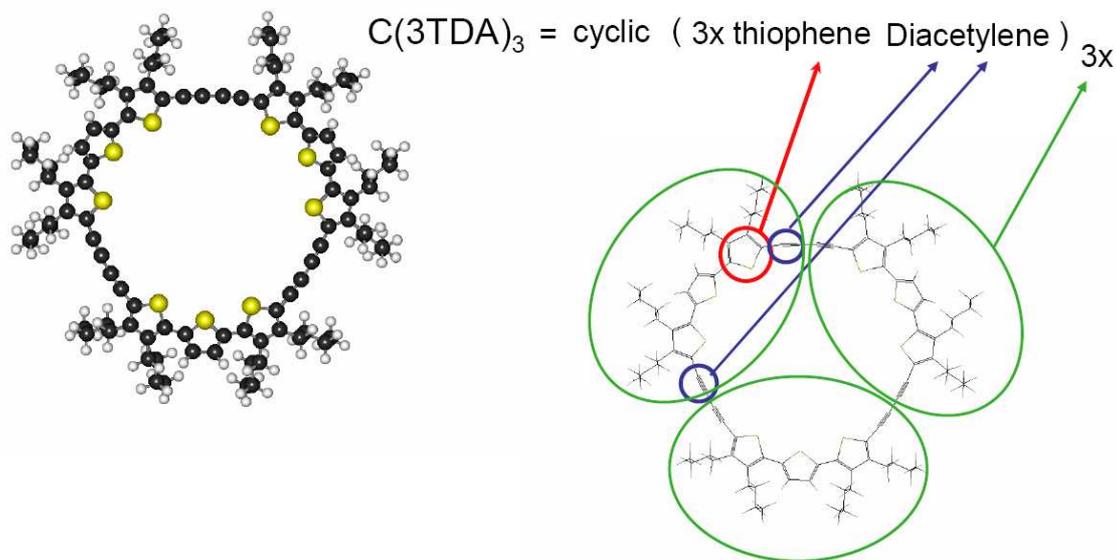


Abbildung 2.6.: Makrozyklische Thiophenverbindungen $C(3TDA)_3$. Bemerkung zur Nomenklatur siehe im Text.

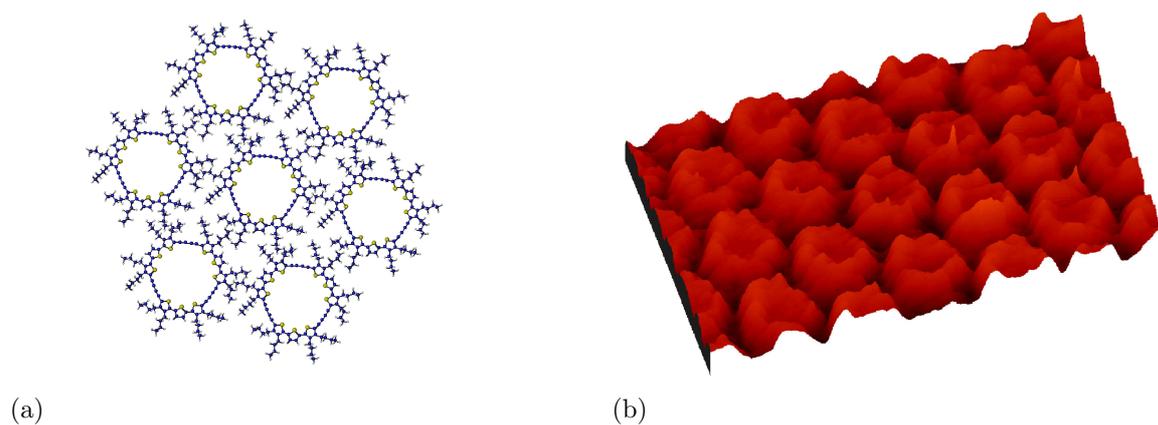


Abbildung 2.7.: STM-Aufnahme der Makromoleküle $C(3TDA)_3$ und das zugehörige berechnete Arrangement der Moleküle auf dem Substrat. Die Bilder wurden von Dr. Elena Mena-Osteritz aufgenommen.

Auch hier erkennt man die selbstorganisierende Struktur (b) und im Teilbild (a) ist ein mögliches zugehöriges Arrangement der Moleküle auf dem Substrat zu sehen. Diese Makrozyklischen Moleküle wurden in dieser Arbeit nicht weiter untersucht, weil Dr. Elena Mena-Osteritz an diesen Molekülen ausführliche STM-Untersuchungen durchgeführt hat ([30]) und die Moleküle aufgrund des Synthese-Aufwandes nur in sehr kleinen Mengen synthetisiert wurden, so dass eine Untersuchung von möglichen Strukturbildungen auf übergeordneter Längenskala von einigen Mikrometern schwierig ist.

2.4.2. Dendritartige Moleküle

Eine weitere 2-dimensionale Spielart der Makromoleküle aus Thiophenen sind dendritartige Makromoleküle, synthetisiert und entwickelt erst 2007 von Dr. Chang-Qi Ma in der Gruppe Prof. Dr. Bäuerle [23]. Durch eine komplizierte Synthese ist es möglich, sehr große dendritartige Moleküle mit z.B. 90 Thiophenen herzustellen, siehe Abbildung 2.8. Diese Moleküle werden als Halb-Rigide bezeichnet. Sie sind also halbsteif, haben keine starre Form.

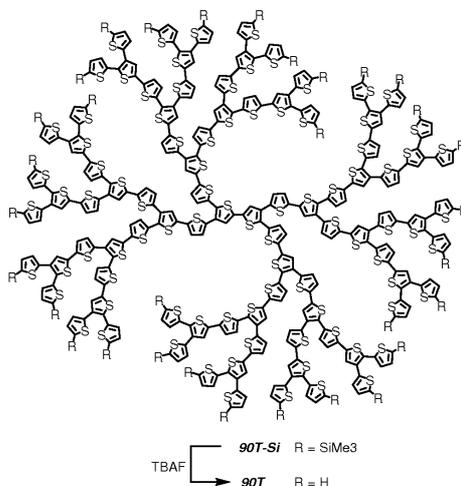
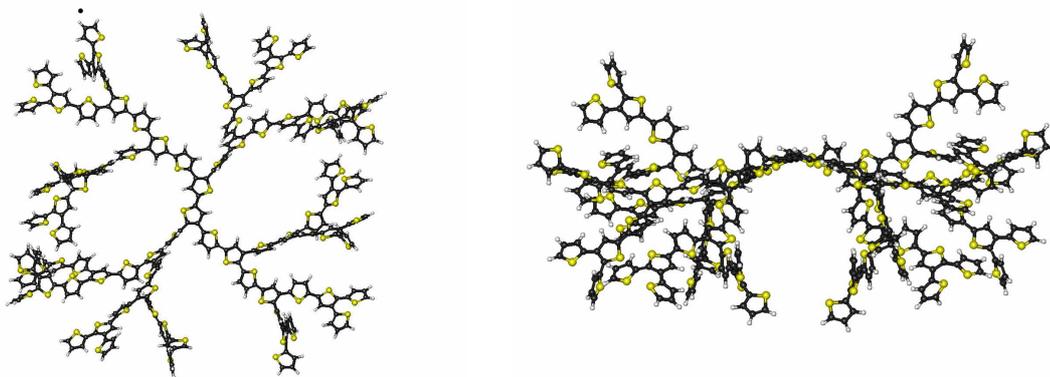


Abbildung 2.8.: Die Verbindung 90TT, die dendritartige Form aufweist.

In Abbildung 2.9 auf der nächsten Seite ist eine räumliche Darstellung dieses Moleküls zu sehen.

Diese Darstellungen beruht auf energetischen Berechnungen bei einer Temperatur von 0 K und ohne Substrat. Diese konjugierten Dendrimere repräsentierten eine neue Klasse von Makromolekülen mit dauerhafter Form und definierten, monodispersen



(a)

(b)

Abbildung 2.9.: Räumliche Darstellung der Verbindung 90TT in Draufsicht (a) und in Seitenansicht (b).

Strukturen. Von diesen Molekülen war bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt, ob und wie sie sich auf einem Substrat anordnen. Aufgrund ihrer Größe (der Durchmesser eines Dendrimers ist ungefähr 5-6 nm, die Höhe ca. 3 nm) sind diese Moleküle auch mit einem Rasterkraftmikroskop bei Raumtemperatur abbildbar. Ergebnisse dieser AFM Untersuchungen finden sich im Abschnitt 5.5 auf Seite 62.

3. Rastersondenmikroskopie

Um sehr kleine Dinge sichtbar zu machen, werden seit mehreren hundert Jahren optische Mikroskope verwendet. Diese bestehen aus mindestens zwei Glaslinsen und werden bis in die heutige Zeit überall auf der Welt z.B. in der Medizin eingesetzt.

Optische Mikroskope sind beugungsbegrenzt. Das bedeutet, dass man nicht immer kleinere Details erkennen kann, indem man die Vergrößerung immer weiter erhöht. Dem steht das physikalische Prinzip der Beugung oder allgemein die Welleneigenschaften des Lichtes entgegen. Nach der ABBeschen Abbildungstheorie ist der kleinste Abstand d_{\min} zweier punktförmiger Objekte, die man noch als zwei Objekte erkennen kann, durch

$$d_{\min} = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{n \sin \alpha} = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (3.1)$$

gegeben (siehe z.B. in [14]). NA ist die numerische Apertur und n der optische Brechungsindex des Mediums zwischen Probe und Objektiv. Grob gesagt, ist die Auflösung der optischen Mikroskopie auf die halbe Wellenlänge oder ca. 500 nm begrenzt. Will man die Auflösung noch weiter erhöhen, muss man sich von der optischen Mikroskopie entfernen. Aus diesem Grund wurde Anfang des 20. Jahrhunderts das Elektronenmikroskop erfunden. Es basiert auf dem gleichen Prinzip wie das optische Mikroskop, nur wird statt Licht schnelle Elektronen verwendet und die Linsen werden durch elektromagnetische Felder ersetzt. Die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.2)$$

ist wesentlich kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes.

Ein komplett anderer Ansatz zur Umgehung des Beugungslimits war die Erfindung des Rastertunnelmikroskopes (STM) 1982 durch Binnig und Rohrer [8], für die sie 1986 den Nobelpreis in Physik erhielten. Kurz darauf entwickelten sie auch das Rasterkraftmikroskop (AFM), [7]. All diese Ansätze, bei denen eine Probe mit einer kleinen Sonde abgerastert wird, fasst man in der Familie der Rastersondenmikroskope zusammen.

3.1. Rasterkraftmikroskopie

Bei einem Rasterkraftmikroskop (RTM oder auch AFM nach **A**tomic **F**orce **M**icroscope) ist die Sonde, die über die Probe gerastert wird, eine kleine, meist pyramidenförmige Spitze aus Silizium oder Siliziumnitrid. Diese Spitze befindet sich am Ende eines Cantilevers (eng. für Ausleger, Federbalken) aus gleichem Material und wird - abhängig vom Betriebsmode - z.B. mit konstanter Durchbiegung, also konstanter Kraft über die Oberfläche bewegt.

3.1.1. Prinzipieller Aufbau

Das Herzstück eines jeden AFMs stellt der sogenannte Lichtzeiger dar, mit dem die Durchbiegung des Cantilevers detektiert wird. Dies ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

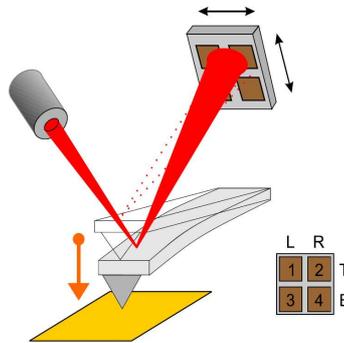


Abbildung 3.1.: Prinzipieller Aufbau eines Rasterkraftmikroskopes mit Cantilever, Lichtzeiger und 4-Quadranten-Photodiode,[40].

Auf der Rückseite des Cantilevers (ca. $200\ \mu\text{m}$ lang, ca. $20\ \mu\text{m}$ breit) wird ein Laser fokussiert und die Geometrie der Anordnung ist so, dass der reflektierte Laserstrahl auf eine 4-Quadranten-Photodiode trifft. Dort werden permanent die Differenzen zwischen linker und rechter Hälfte (L-R-Signal) sowie oberer und unterer Hälfte (T-B-Signal) ausgelesen. Zusätzlich erhält man auch die Summe aus allen vier Quadranten als Maß für die Stärke des reflektierten Strahles.

Als Anfangszustand wird der AFM-Kopf meist so justiert, dass der reflektierte Laserstrahl genau in der Mitte der Photodiode auftrifft, d.h. das T-B-Signal und auch das L-R-Signal gerade Null ist. Bewegt sich der Cantilever jetzt aus seiner Ruhelage heraus, werden eine oder beide Differenzsignale vom Betrage her größer werden. Diese Signale dienen als Eingangsgröße für die Regelschleife. Die genaue Verwendung hängt dabei vom Betriebsmode ab. Im Folgenden werden die wichtigsten Betriebsmodi kurz erläutert.

3.1.2. Betriebsmodi

AFM-Kontakt-Mode

In Abbildung 3.2 sieht man eine etwas genauere Darstellung des Funktionsprinzips eines Rasterkraftmikroskopes.

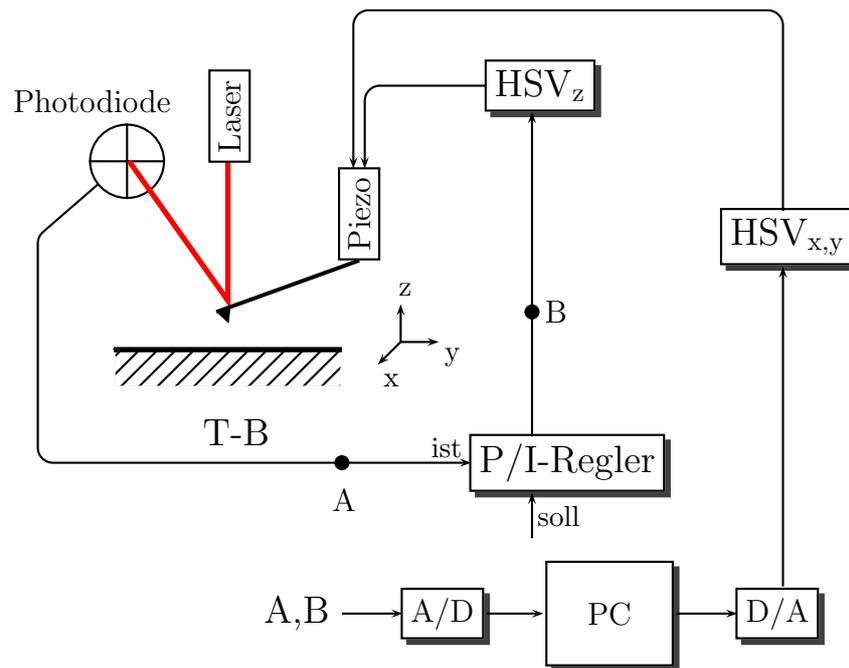


Abbildung 3.2.: Genauere Darstellung des Funktionsprinzips eines AFMs. Zu sehen sind Laser, Cantilever, 4-Quadranten-Photodiode, P/I-Regler, Hochspannungsverstärker (HSV), A/D- und D/A-Karte und Computer.

Beim sogenannten Kontakt-Mode wird der Cantilever so lange in Richtung der Probe abgesenkt, bis er die Probe berührt. Wird der Cantilever noch ein kleines Stück weiter abgesenkt, biegt er sich durch und diese Durchbiegung bewirkt einen anderen Auftreffpunkt auf der Photodiode, was mit den Signalen T-B und L-R detektiert werden kann. Die Durchbiegung entspricht also einer gewissen Kraft, mit der der Cantilever auf die Probe drückt. Es sind jetzt gewisse Spielarten des Kontakt-Modus möglich.

Modus der konstanten Kraft

Das T-B-Signal ist das Eingangssignal einer Regelschleife (engl. *feedback-loop*). Dieses Signal wird in einem Proportional-Integral-Regler als ist-Wert mit einem vom

Experimentator festgelegten Soll-Wert (dem sogenannten *setpoint*) verglichen. Ist die Differenz ungleich Null, gibt der P-I-Regler ein Kompensationssignal an seinem Ausgang aus, das die Regelgröße (hier die Durchbiegung) konstant halten soll. Die Stärke und die Geschwindigkeit, mit der der P-I-Regler auf Abweichungen vom Soll-Wert reagiert, kann dabei eingestellt werden.

Das Ausgangssignal des P-I-Reglers (Größenordnung einige Volt) wird durch einen Hochspannungsverstärker auf bis zu mehrere hundert Volt verstärkt und damit der Piezo in z-Richtung betrieben.

Durch diese Regelschleife ist es möglich, den Cantilever mit einer konstanten Durchbiegung, was einer konstanten Kraft entspricht, über die Oberfläche zu bewegen. Der Ausgang des P-I-Reglers (Punkt A in Abbildung 3.2 auf der vorherigen Seite) entspricht nun im Wesentlichen der Topographie der Probe.

Modus der konstanten Piezoausdehnung

Einmal in Kontakt, wird der Cantilever unregelt (oder extrem langsam geregelt) über die Probe gefahren und dabei die sich verändernde Durchbiegung über das T-B-Signal detektiert (Punkt B in Abbildung 3.2 auf der vorherigen Seite). Dies entspricht jetzt der Topographie der Probe.

Voraussetzung für diese Art der Kontakt-Messung ist eine extrem glatte Probe. Eventuell auftretenden größeren Topographieänderungen würden aufgrund der unregelten Bewegung unweigerlich zu einer Zerstörung der Spitze und/oder des ganzen Cantilevers führen. Keine größeren Topographieänderungen sind auch durch extrem kleine Scanbereiche möglich, also z.B. nur einige Nanometer für atomare Auflösungen.

Tapping-Mode

Beim Tapping-Mode oder auch Akustik-Mode wird der Cantilever in resonante Schwingungen versetzt und die Amplitude der Schwingung über das T-B-Signal detektiert. Nähert man jetzt den schwingenden Cantilever der Probe an, wird die Schwingungsamplitude aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen zwischen Cantilever und Probe kleiner werden. Regelsignal in diesem Betriebsmode ist also die Amplitude der Cantileverschwingung.

Ein wesentlicher Vorteil des Tapping-Modus ist darin zu sehen, dass die Probe nur sehr wenig durch die Messung selbst beeinflusst oder verändert wird.

Pulsed-Force-Mode

Der Pulsed-Force-Mode ist ein aus dem Institut für Experimentelle Physik hervorgegangener Betriebsmode, der die Vorteile des Kontakt-Modus (mit Möglichkeit zu

Kraft-Distanz-Kurven und damit der Bestimmung von Materialeigenschaften) mit den Vorteilen des Tapping-Modus (geringe Beeinflussung der Probe durch die Messung selbst) versucht zu vereinen.

In diesem Betriebsmode wird der Abstand des Cantilevers von der Probe sinusförmig variiert, so dass der Cantilever jeweils einmal pro Zyklus mit der Probe in Kontakt kommt, quasi eine Kraft-Distanz-Kurve ausführt, auf dem Weg weg von der Probe wieder abreißt, frei ausschwingt, erneut mit der Probe in Kontakt kommt, usw. Die Bewegung des Cantilevers und eine typisches T-B-Signal ist in Abbildung 3.3 zu sehen.

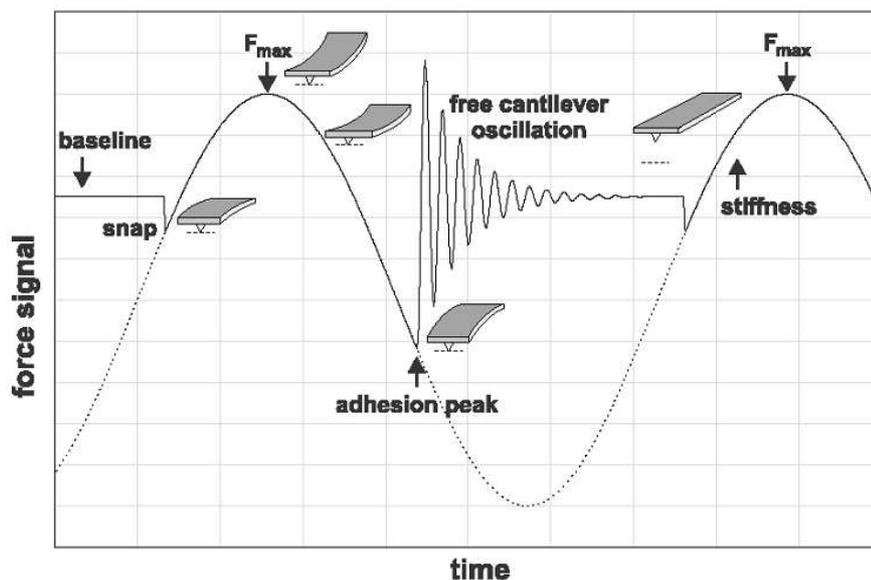


Abbildung 3.3.: Bewegung eines Cantilevers im Pulsed-Force-Mode und ein typisches T-B-Signal dabei, [22].

Durch Auswertung des Verlaufes des T-B-Signals ist es in diesem Betriebsmode möglich, zusätzlich zu der Topographie der Probe auch noch bestimmte Materialeigenschaften wie Steifigkeit und Adhäsion zu bestimmen.

Dieser Betriebsmode existiert mittlerweile auch in einer digitalen Version, bei der alle (!) erzeugten Daten abgespeichert werden. Es ist also für jeden Pixel des aufgenommenen Bildes mindestens eine, meistens mehrere komplette Pulsed-Force-Kurve vorhanden. Aus dieser Datenmenge (mehrere Gigabyte Dateigröße) können dann nach der Messung durch Auswerte- und Analysealgorithmen verschiedene Materialeigenschaften (z.B. auch der Elastische Modul, die Eindringtiefe des Cantilevers, die deponierte Energie usw.) in bisher unerreichter örtlicher Auflösung berechnet werden.

3.2. Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (RTM oder auch STM nach **S**canning **T**unneling **M**icroscope) gehört wie das Rasterkraftmikroskop in die Familie der Rastersondenmikroskope und ist gewissermaßen der Urvater der ganzen Familie, denn es wurde 1982 als erstes von Binnig und Rohrer [8] erfunden.

Es erfordert zwingend leitende Proben und atomare Auflösung ist damit am einfachsten innerhalb der Familie der Rastersondenmikroskope zu erreichen, wie eine genauere Betrachtung der quantenmechanischen Vorgänge beim Tunneln zeigt (siehe Abschnitt 3.2.2 auf der nächsten Seite).

3.2.1. Prinzipieller Aufbau

In Abbildung 3.4 ist der prinzipielle Aufbau eines STM zu sehen.

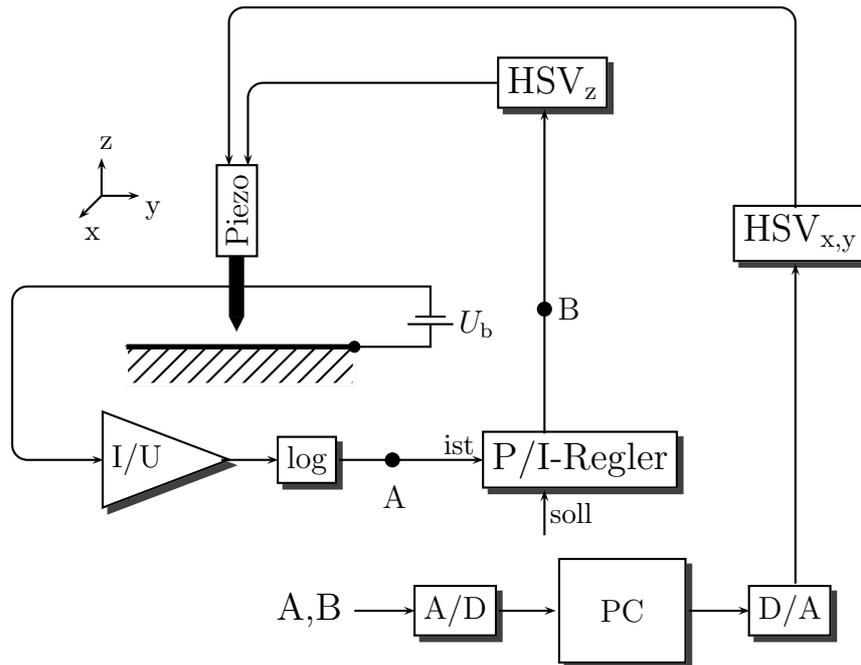


Abbildung 3.4.: Prinzipieller Aufbau eines STM mit Spitze, leitender Probe, Strom-Spannungs-Wandler, Regelkreis, Hochspannungsverstärker (HSV), usw.

Man erkennt deutlich die vielen Ähnlichkeiten zum Rasterkraftmikroskop. Die Sonde ist hier eine möglichst feine Spitze aus Draht, meist aus einer Platin-Legierung

(PtRh oder PtIr). Diese Spitze wird gegenüber der Probe auf ein anderes Potential gebracht (nur wenige Volt) und bei einer genügend kleinen Distanz zwischen Spitze und Probe ($< 1 \text{ nm}$) fließt ein Tunnelstrom in der Größenordnung von nA bis pA. Dieser Tunnelstrom wird von einem Strom-Spannungs-Wandler in eine Tunnelspannung umgewandelt und um einen Faktor von ca. 10^9 verstärkt. Diese Tunnelspannung von jetzt einigen Volt ist das Eingangssignal des Regelkreises und alles Weitere ist wie beim Rasterkraftmikroskop beschrieben (siehe Abschnitt 3.1.2 auf Seite 15).

3.2.2. Quantenmechanische Beschreibung des Tunnelvorgangs

Das Grundprinzip des STM ist der Tunneleffekt. Hier betrachtet man Teilchen, die mit einer Energie E gegen eine Potentialbarriere der Höhe V_0 laufen. Dies ist in Abbildung 3.5 zu sehen.

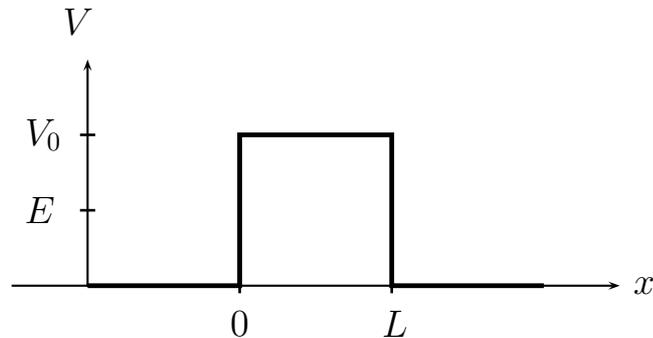


Abbildung 3.5.: Eindimensionale Tunnelbarriere der Höhe V_0 mit Teilchen der Energie E .

Ist $E < V_0$, so würde klassischer Weise alle Teilchen an der Barriere reflektiert werden; die Transmissionswahrscheinlichkeit wäre also Null. Quantenmechanisch betrachtet ist der Transmissionskoeffizient einer solchen Anordnung größer Null; es wird also ein kleiner Teil der Teilchen „hindurchtunneln“ können.

Beim STM wird die Spitze auf ein anderes Potential als die Probe gebracht. Dies ist eine zwingende Voraussetzung für ein Tunneln der Elektronen. Eine energetische Darstellung dieser Situation ist in Abbildung 3.6 auf der nächsten Seite dargestellt.

In beiden Metallen M1 und M2 sind alle Energieniveaus bis zu der Fermi-Energie E_F besetzt. Die Energiedifferenz von der Fermi-Energie bis zum oberen Rand des Potentialtopfes ist die Austritts- oder Ablösearbeit ϕ . Die von Aussen angelegte Spannung U_t bewirkt ein Absinken der Fermi-Energie in M2. Dadurch gibt es im Metall M1 Elektronenniveaus N_t , aus denen die Elektronen durch die Potentialbarriere ins Metall

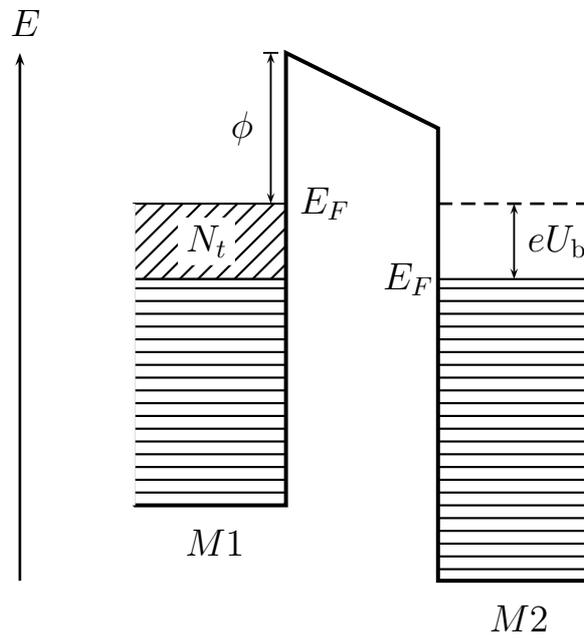


Abbildung 3.6.: Situation der Energiebänder zweier Metalle M1 und M2, die durch eine angelegte Spannung U_b auf unterschiedliches Potential gebracht wurden.

M2 hindurchtunneln können.

Um dieses Tunneln genauer beschreiben zu können, müssen die Welleneigenschaften der Elektronen berücksichtigt werden, d.h. man muss die Schrödingergleichung für diese Anordnung lösen.

Die Schrödingergleichung in drei Dimensionen lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial z^2} \right) + V(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.3)$$

Um die Rechnung zu vereinfachen, genügt es aber, sich auf das eindimensionale Problem zu beschränken und man erhält stattdessen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} \right) + V(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (3.4)$$

als eindimensionale Schrödinger-Gleichung.

Beschränkt man sich weiterhin auf einen stationären Zustand, d.h. E und V sind zeitlich konstant, so kann man durch die Aufspaltung

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-i\omega t} \quad (3.5)$$

des Potentials in einen ortsabhängigen Anteil $\psi(x)$ und einen zeitabhängigen Anteil $e^{-i\omega t}$ erreichen, dass sich Gleichung 3.4 zur zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (3.6)$$

reduziert.

Nimmt man weiterhin an, dass auch das Potential $V(x) = V_0$ zeitlich konstant ist, erhält man

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ipx/\hbar} + Be^{-ipx/\hbar} & , x < 0 \\ Ce^{-kx} + De^{kx} & , 0 \leq x \leq L \\ A \cdot S(E) e^{ip(x-L)/\hbar} & , x > L \end{cases} \quad (3.7)$$

als Lösung von 3.6 in den angegebenen drei Bereichen. Dabei ist $p \equiv \sqrt{2mE}$ und $\hbar k \equiv \sqrt{2m(V-E)}$. Die Funktion $S(E)$ nennt man Tunnelmatrixelement und sie ist ein Maß für die Tunnelwahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen von links nach rechts durch die Potentialbarriere tunnelt, wenn es sich anfangs auf der linken Seite der Barriere befand.

An den Übergängen zu den Metallen muss die Funktion $\psi(x)$ und ihre erste Ableitung stetig sein. Dies eingesetzt führt zu einem linearen Gleichungssystem aus 4 Gleichungen für die 5 Parameter A, B, C, D und $S(E)$. Wählen wir nun noch die Amplitude der einlaufenden Welle gleich 1, also $A = 1$, so ergibt sich des Tunnelmatrixelement

$$S(E) = \frac{2i\hbar kp}{2i\hbar kp \cosh(kL) + (p^2 - \hbar^2 k^2) \sinh(kL)} \quad (3.8)$$

für $E < V_0$ (siehe z.B. [25]).

Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt mit dem Tunnelmatrixelement durch Betragsquadratsbildung zusammen. Man erhält also für die Tunnelwahrscheinlichkeit

$$T(E) = |S(E)|^2 = \left[1 + \frac{\sinh^2(kL)}{4\frac{E}{V_0}\left(1 - \frac{E}{V_0}\right)} \right]^{-1} \quad (3.9)$$

Für Elektronen mit einer de Broglie-Wellenlänge viel kleiner als die Barrierenlänge L erhält man daraus

$$\begin{aligned} T(E) &\approx 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e^{-2kL} \\ &= 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} L \right] \end{aligned} \quad (3.10)$$

für $\lambda \ll L$ oder $kL \gg 1$.

Der Tunnelstrom hängt also in exponentiell abfallender Weise mit dem Abstand Spitze-Probe zusammen. Diese Abhängigkeit ist das Beste, was einem Experimentator passieren kann, denn dies ist gleichbedeutend mit einer sehr hohen, „intrinsisch eingebauten“ Ortsauflösung.

3.2.3. Betriebsmodi des Rastertunnelmikroskop

In Analogie zum Rasterkraftmikroskop (AFM) sind beim Rastertunnelmikroskop (STM) mehrere Betriebsmodi möglich, von denen ich die zwei gebräuchlichsten im Folgenden beschreiben werde.

Modus des konstanten Tunnelstromes

Eingangsgröße der Regelschleife ist der Tunnelstrom, oder vielmehr die Tunnelspannung (nach dem Strom-Spannungs-Wandler), die mit Hilfe des P-I-Reglers konstant zu halten versucht wird.

Da ein konstanter Tunnelstrom ein konstanter Abstand Spitze-Probe bedeutet (siehe Gleichung 3.10), wird die Probe also von der Sonde in einer konstanten Höhe

über der Probe abgerastert. Der dazu nötige Verfahrweg des Piezos entspricht dann der Topographie der Probe; dies entspricht dem Messpunkt B in Abbildung 3.4 auf Seite 18.

Die Scangeschwindigkeit in diesem Betriebsmode darf nicht zu groß sein, weil dann die Regelung eventuell auftretenden Topographieänderungen nur schwer oder gar nicht folgen kann.

Modus der konstanten Piezo-Länge

Hierbei wird – in völliger Analogie zum entsprechenden AFM-Modus – die Piezo-Länge konstant gehalten und die Probe unregelt (oder extrem langsam geregelt) abgerastert. Messsignal in diesem Fall ist der mit dem Abstand Spitze-Probe variierende Tunnelstrom (Messpunkt A in Abbildung 3.4 auf Seite 18).

Dieser Messmode ist nur bei extrem flachen Proben und sehr kleinen Scanbereichen möglich, weil ansonsten die (ungeregelte) Spitze die Probe berühren kann. Will man atomare Auslösung erreichen, wird meist dieser Betriebsmode verwendet.

3.2.4. Der Annäherungsvorgang bei einem STM

Der Annäherungsvorgang eines STMs, der die Spitze in einen Tunnelkontakt bringen soll, läuft nach folgender Prozedur ab:

1. Manuelles Heranführen der Spitze über die zu untersuchende Probenoberfläche. Distanz-Kontrolle über das menschliche Auge oder mit Hilfe einer Stereo-Lupe oder Ähnlichem.

Die Distanz Spitze-Probe wird jetzt vielleicht noch 50-100 μm betragen.

2. Die Spitze wird mit Hilfe eines Schrittmotors oder eines Trägheits-Rüttel-Antriebs einen Schritt an die Probe herangebracht. Typische Schrittweiten sind wenige Mikrometer bis einige hundert Nanometer.

3. Mit aktivierter Regelschleife wird der Piezo ganz ausgefahren. Erreicht der Tunnelstrom dabei seinen Soll-Wert, hält der Piezo an und die Spitze befindet sich im Tunnelkontakt.

Wenn der Tunnelstrom trotz ganz ausgefahrenem Piezo seinen Soll-Wert nicht erreicht hat, wird der Piezo wieder eingefahren und es folgt jetzt erneut ein Schritt mit dem Schrittmotor (siehe Nr. 2) usw.

Voraussetzung für das Gelingen dieses Annäherungsvorganges ist eine maximale Piezoausdehnung, die größer ist als die Schrittweite eines Schrittmotor-Schrittes.

Der Annäherungsvorgang läuft ab Nr. 2 meist vollautomatisch ab. Er wird nur deshalb so relativ kompliziert durchgeführt, weil ein unbeabsichtigtes Berühren der Spitze mit der Probe um jeden Preis zu vermeiden ist. Die Spitze wäre in diesem Fall schon zerstört oder zumindest für die Messung unbrauchbar geworden.

Im Gegensatz zu dem hier beschriebenen Prozedere kann der Annäherungsvorgang bei einem AFM ohne Einsatz des Piezos, also nur mit dem Schrittmotor, erfolgen. Hier darf der Cantilever explizit die Probe berühren – ja, nur so ist zu erreichen, dass er sich durchbiegt und dies am T-B-Signal der Photodiode deaktiviert werden kann. In diesem Fall hat man dann noch immer genügend Zeit, den Schrittmotor keinen weiteren Schritt mehr machen zu lassen.

3.3. Ein kombiniertes Rasterkraft-Rastertunnelmikroskop

Zwischen AFM und STM bestehen sehr große Ähnlichkeiten - eigentlich sind alle elektronischen und mechanischen Anforderungen nahezu gleich. Es liegt daher nicht allzu ferne, ein kombiniertes AFM/STM aufzubauen. Dies wurde z.B. in der Baseler Gruppe um Güntherot ([3] und [4]) mit einer Fuzzy-Logik gemacht.

Untersucht man z.B. Proben mit dünnen organischen Schichten darauf, kann die Leitfähigkeit lateral auch bei kleinen Scanbereichen so stark variieren, dass ein sicherer STM-Betrieb nicht mehr gewährleistet werden kann. Man verliert also die sehr gute Ortsauflösung des STMs durch die zu schlechte Leitfähigkeit der Probe(nstelle). Ein möglicher Ausweg aus diesem Dilemma ist die Verwendung eines kombinierten AFM/STM.

Bei einem kombinierten AFM/STM-Betrieb kommt ein leitfähiger Cantilever zum Einsatz, so dass sowohl der Tunnelstrom als auch die Durchbiegung über den Lichtzeiger detektiert werden. Man hat also gleichzeitig die zwei Größen Tunnelstrom und T-B-Signal zur Verfügung, die beide als Eingangssignal der Regelschleife verwendet werden können. Nur welches soll wann verwendet werden? Es wird immer das Signal zur Regelung verwendet, das gerade den größeren Abstand zu seinem Soll-Wert aufweist, also „fehlerhafter“ ist. Dies ist in Abbildung 3.7 auf der nächsten Seite dargestellt.

Prinzipiell wird man während des Messvorganges bestrebt sein, die Abstandkontrolle eines STMs zu verwenden (hohe Ortsauflösung des STM). Dies erreicht man, indem die Durchbiegung, bei der die AFM-Abstandregelung die weitere Annäherung unterbricht, so wählt, dass während des STM-Betriebes der STM-Fehler immer größer ist

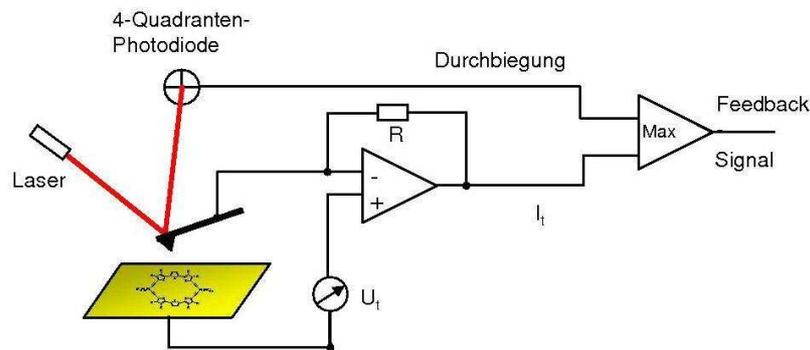


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung eines kombinierten AFM/STM. Für die Abstandsregelung stehen die beiden Signale Durchbiegung und Tunnelstrom zur Verfügung. Von diesen beiden wird das Signal zur tatsächlichen Abstandsregelung verwendet, welches nach einer eventuellen Normierung einem kleineren Abstand Spitze-Probe entspricht.

als der Fehler, der durch das T-B-Signal zustande kommt.

Gerät der Cantilever während des Scanvorganges allerdings in einen Bereich der Probe, der elektrisch schlechter leitfähig ist, wird der Tunnelstrom abnehme und daher der Cantilever näher an die Probe herangefahren werden. Dies geschieht im ungünstigsten Fall so lange, bis der Cantilever die Probe berührt, also kein STM-Betrieb mehr möglich ist. Jetzt wird allerdings die Durchbiegung des Cantilevers zunehmen, also das T-B-Signal größer werden und durch den Vergleich der beiden Fehlersignale zum größeren werden. Dies führt zu einem Abbruch des Annäherungsvorganges und im Idealfall wird so eine *vollständige* Zerstörung der Spitze vermieden.

Durch *einen* Messvorgang erhält man in diesem kombinierten AFM/STM-Betriebsmode also sowohl die Topographie (wie beim STM) als auch eine Art Leitfähigkeitskarte, also eine ortsaufgelöste Leitfähigkeit der Probe. Ebenso ist es durch das Darstellen des T-B-Signals möglich, die Regionen, in denen kein STM-Betrieb möglich war, zu identifizieren. Dort ist das T-B-Signal nämlich größer Null.

Insgesamt könnte man diesen kombinierten AFM/STM-Betriebsmode flapsig auch „STM mit Reinrammkraftbegrenzer“ nennen.

4. Praktische Implementierung in ein AFM

Nachdem im Kapitel 3 auf Seite 13 das theoretische Konzept eines kombinierten AFM/STM vorgestellt wurde, soll jetzt die konkrete praktische Implementierung in ein vorhandenes AFM besprochen werden. Diese Implementierung gestaltete sich schwieriger als anfänglich gedacht und es wurden mehrere Versuche an verschiedenen kommerziellen AFMs unternommen. Dies soll im Folgenden besprochen werden. Unabhängig vom verwendeten AFM ist jedoch immer eine Elektronik notwendig, die die beiden Fehlersignale vergleicht. Daher wurde diese Elektronik zuerst aufgebaut.

4.1. Aufbau eines Fehler-Komparators

Wie in Abschnitt 3.3 auf Seite 24 beschrieben und auch in Abbildung 3.7 auf Seite 25 zu sehen ist, benötigt man eine Elektronik, die aus zwei Eingangssignalen (Tunnelstrom und T-B-Signal) dasjenige auswählt, das eine größere Differenz zu seinem Soll-Wert aufweist und dies dann an den P-I-Regler als Eingangsgröße der Regelschleife ausgibt. Eine mögliche Realisierung einer solchen Elektronik ist in Abbildung 4.1 auf der nächsten Seite zu sehen.

Die Schaltung besitzt links zwei Eingänge für den Tunnelstrom (oben) und das T-B-Signal (unten) und rechts einen Ausgang, von dem das Signal zum P-I-Regler weitergeführt wird. Zur genauen Beschreibung der Schaltung gliedert man die Schaltung am besten in zwei Zweige, den oberen STM-Zweig und den unteren AFM-Zweig.

Der STM-Zweig

- Das ankommende STM-Signal (also den vom Strom-Spannungs-Wandler umgewandelten Tunnelstrom) durchläuft zuerst einen sogenannten Betragsbildner. Dieser ist mit dem integrierten Schaltkreis (IC) AD630 von Analog Devices realisiert. Der AD630 ist ein sogenannter "balanced Modulator/Demodulator", der hier als balanced Modulator mit Verstärkungsfaktor 1 betrieben ist (unity gain balanced Modulator). Dies bedeutet, das Eingangssignal des AD630 wird durch

4. Praktische Implementierung in ein AFM

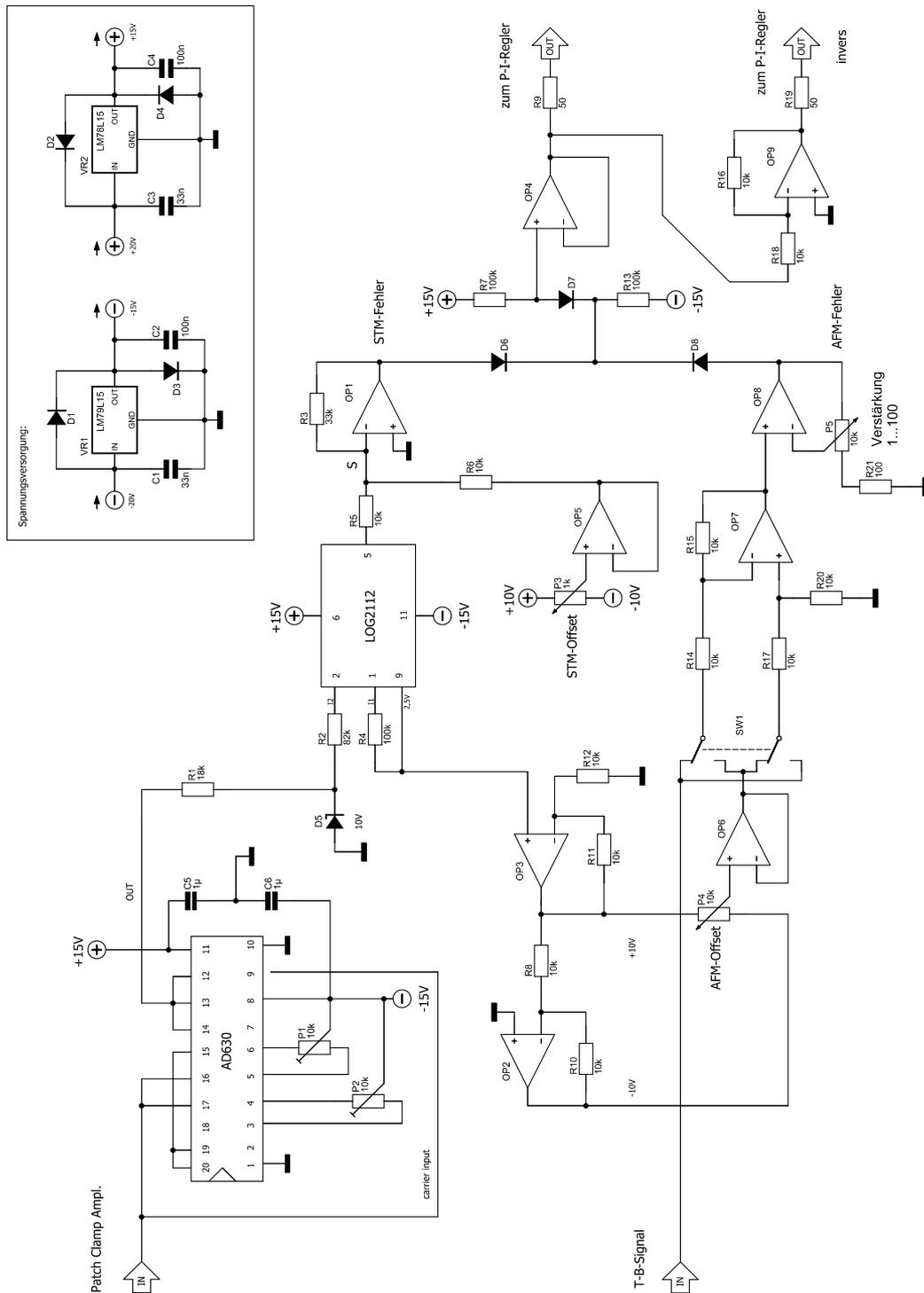


Abbildung 4.1.: Schaltplan der Fehler-Vergleichs-Elektronik. Man erkennt links die beiden Eingänge für Tunnelstrom und T-B-Signal und rechts den Ausgang, der zum P-I-Regler weitergeführt wird.

ein weiteres Eingangssignal (carrier input) moduliert und gegebenenfalls auch noch verstärkt. Dieses mit dem carrier input Signal modulierte Eingangssignal ist das Ausgangssignal.

In unserem Fall wollen wir den Betrag des Eingangssignals bilden. Dies kann realisiert werden, indem man das Eingangssignal auch als carrier input Signal verwendet. Dadurch wird das Eingangssignal mit seinem eigenen Vorzeichen moduliert, was bei einem Verstärkungsfaktor von 1 einer Betragsbildung entspricht.

- Als nächsten Schritt wird das jetzt vorzeichenkonstante Signal (es ist immer noch dem Tunnelstrom proportional) logarithmiert. Dies geschieht mit dem IC **log2112** von Burr Brown (jetzt Texas Instruments). Dieser Chip ist in der Lage, den Logarithmus oder das logarithmische Verhältnis eines Eingangsstromes relativ zu einem Referenzstrom zu berechnen. Der Eingangsstrom wird in unserem Fall über einen Widerstand an Pin 2 angelegt, der Referenzstrom (an Pin 1) wird durch eine Referenzspannung von 2,5 V (Pin 9) und einem Widerstand erzeugt. Der Referenzstrom ist konkret

$$I_{\text{Ref}} = \frac{I_{\text{Ref}}}{R} = \frac{2,5 \text{ V}}{100 \text{ k}\Omega} = 25 \mu\text{A}. \quad (4.1)$$

Dies führt laut Datenblatt zu einer Ausgangsspannung von

$$V_{\text{out}} = 0,5 \text{ V} \cdot \log\left(\frac{I_1}{I_2}\right). \quad (4.2)$$

Zur Veranschaulichung dieses STM-Zweiges ist in Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite der zeitliche Spannungsverlauf zu sehen, wenn der Eingang mit einem sinusförmigen Signal (rot) beschaltet wird.

In grün sieht man das Signal betragsgebildet, logarithmiert und mit einem beliebigen Offset versehen. Aus dem AFM-Zweig kommt das AFM-Fehlersignal (die Auslenkung des Cantilevers). Aus diesen beiden Signalen wird das Maximum gebildet und dies stellt das Ausgangssignal dieser Fehler-Vergleichs-Schaltung dar. In Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite würde das bedeuten, dass die grüne Kurve durch den Wert des AFM-Zweiges nach unten hin begrenzt ist - die Kurve also in diesem Fall zeitlich konstant verläuft.

Der AFM-Zweig

- Das T-B-Signal am AFM-Eingang kann mit P2 mit einem Offset versehen werden.

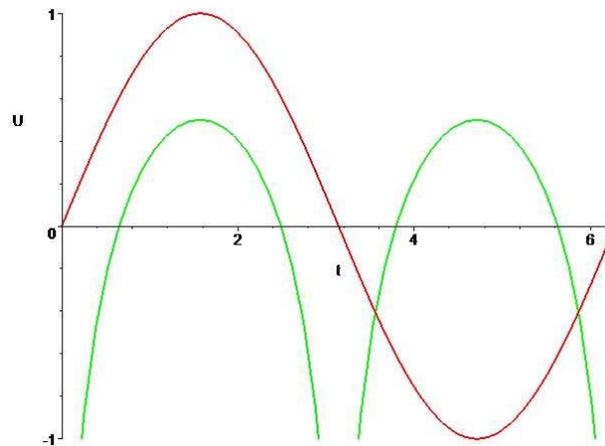


Abbildung 4.2.: Spannungsverlauf des STM-Zweiges aus der vorigen Abbildung anhand eines beliebigen Eingangssignals. Rot ist ein sinusförmiges Eingangssignal und grün ist das Signal nach OP1, also betragsgebildet, logarithmiert und mit einem Offset versehen.

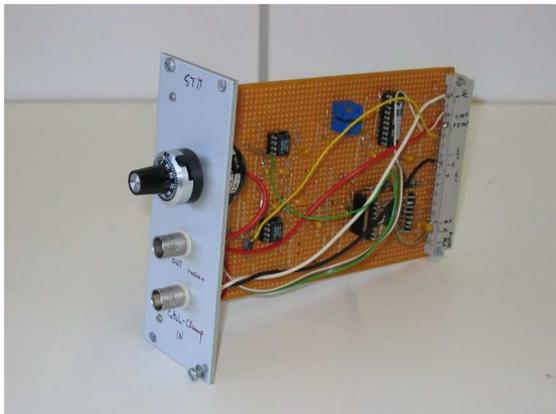
- Über den zweipoligen Umschalter mit anschließendem IC kann die Polarität des Signals gewählt werden. Dies ist aus experimenteller Sicht wünschenswert, da jeder AFM-Kopf eine andere Geometrie aufweisen kann. Anders ausgedrückt: Biegt sich der Cantilever mehr durch, kann das T-B-Signal größer oder aber auch kleiner werden – ganz nach Geometrie und Beschaltung der 4-Quadranten-Photodiode.
- Mit dem nächsten Operationsverstärker kann das Signal mit Poti P3 um einen Faktor 1. . . 100 verstärkt werden. Dies ist u.U. nötig, weil durch den dann folgenden Vergleich der beiden Signale beide in der gleichen Größenordnung (Offset mit P2) und auch mit ähnlich sensitiv auf Veränderungen (Verstärkung mit Poti P3) sein müssen.

Vergleich der beiden Signale

- Durch die jetzt folgenden Dioden wird das größere der beiden Signale vom AFM-Zweig oder STM-Zweig ausgewählt und gelangt über einen Spannungsfolger zur Pufferung (z.B. wegen der Kapazität der Kabel) zum Ausgang.
- Um für alle Fälle gerüstet zu sein (und auch um einen separaten Monitorausgang zu haben) wird das Signal über einen Invertierer auch noch als invertierter Ausgang zur Verfügung gestellt.

Allgemeines zur Schaltung

- Die Spannungsversorgung aller ICs erfolgt über stabilisierte Festspannungsregler vom Typ LM78L15 bzw. LM79L15. Zusätzlich wurden jeweils zwei Schutzdioden eingebaut (was vom Erbauer des Festspannungsnetzteils Hr. Vollswinkler, einem ehemaligen Techniker dieses Instituts, versäumt wurde und sich auch prompt bei mir rächte).
- Alle ICs sind an ihren Anschlussbeinchen für die Spannungsversorgung mit Kondensatoren (100 nF und 1 μ F-Tantal) gegen Erde versehen, um eventuell auftretende hochfrequente Störungen abzublocken. Dies erhöht die Stabilität des Betriebs und kann die ICs auch vom oszillieren abhalten.
- Die ganze Schaltung wurde auf zwei Lochstreifenplatinen (Eurogröße) aufgebaut und das Platinenlayout von Hand entworfen. Beide Platinen befinden sich zusammen mit dem Festspannungsnetzteil und dem Transformator in einem 19"-Gehäuse als modulare Einschubplatinen, so dass jederzeit Raum für Erweiterungen ist. Das Gehäuse ist in [Abbildung 4.3](#) zu sehen.



(a) Modulare Einschubkarte



(b) Gesamtes 19"-Gehäuse

Abbildung 4.3.: Praktische Realisierung der Fehler-Vergleichs-Elektronik auf Lochstreifenplatinen. Modular aufgebaute Einschubkarten (a) in einem 19"-Gehäuse (b) incl. Festspannungsnetzteil mit Transformator.

- Der IC log2112 ist leider nur in SMD-Bauform erhältlich. So war es also nötig, von Hand einen Adapter von SMD auf „normalen“ Rasterabstand 2,54 mm anzufertigen.

- Im Anschluss daran kann mit P1 ein Offset eingestellt werden.

4.2. Der Strom-Spannungs-Wandler

An den Strom-Spannungs-Wandler eines STM werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Dies hängt vor Allem mit der Größe der Tunnelströme von ca. Nanoampere zusammen, die man messen will. Aus diesem Grund muss der Strom-Spannungs-Wandler mit einem Verstärkungsfaktor von (gain) von ca. 10^9 betrieben werden. Aus jedem nA wird also 1 Volt. Diese hohe Verstärkung alleine reicht allerdings noch nicht aus. Zusätzlich dazu sollte der Wandler das Signal-Rausch-Verhältnis so wenig wie möglich verschlechtern. Diese Anforderungen erfüllt in besonderer Art und Weise ein kommerzieller Patch Clamp Verstärker z.B. von Axon Instruments, der zu diesem Zweck angeschafft wurde. Da dieser Verstärker relativ teuer ist und nicht in noch nicht ausgegärten Versuchsaufbauten eventuell beschädigt werden sollte, wurde zuerst ein Strom-Spannungs-Wandler selbst aufgebaut.

4.2.1. Ein selbstgebauter Strom-Spannungs-Wandler

In Abbildung 4.4 auf der nächsten Seite ist der Schaltplan des selbstgebauten Strom-Spannungs-Wandler zu sehen.

Im Folgenden einige Bemerkungen und Erläuterungen zur Schaltung und zur konkreten Realisierung.

- Herzstück der Schaltung ist der IC OPA627 von Burr Brown (jetzt Texas Instruments). Dieser IC ist ein präziser Hochgeschwindigkeits-Operationsverstärker mit DiFET-Technologie, der den für diese Zwecke früher sehr beliebten OPA111 in Sachen Rauschen, Offset und Bandbreite bei weitem übertrifft.
- Um eine Zerstörung des ICs im Falle eines Kontaktes Spitze-Probe zu vermeiden (hohe Ströme), wird der maximale Strom durch einen $1\text{ M}\Omega$ Widerstand R9 begrenzt.
- Um die beiden Eingänge des OPA627 vor zu großen Spannungsdifferenzen zu schützen, werden dazwischen die Dioden D1 und D2 verbaut; jeweils 2 in Reihe. Der Leckstrom dieser „Dioden“ sollte möglichst klein sein, daher wird statt einer normalen „Allerwelts-Diode“ 1N4148 besser ein FET-Transistor BF245 verwendet, bei dem Drain und Source miteinander verbunden wurden. Die dadurch entstandenen Diode hat einen sehr kleinen Leckstrom von ca. 1 pA (im Vergleich zu ca. 25 pA bei der Diode 1N4148).

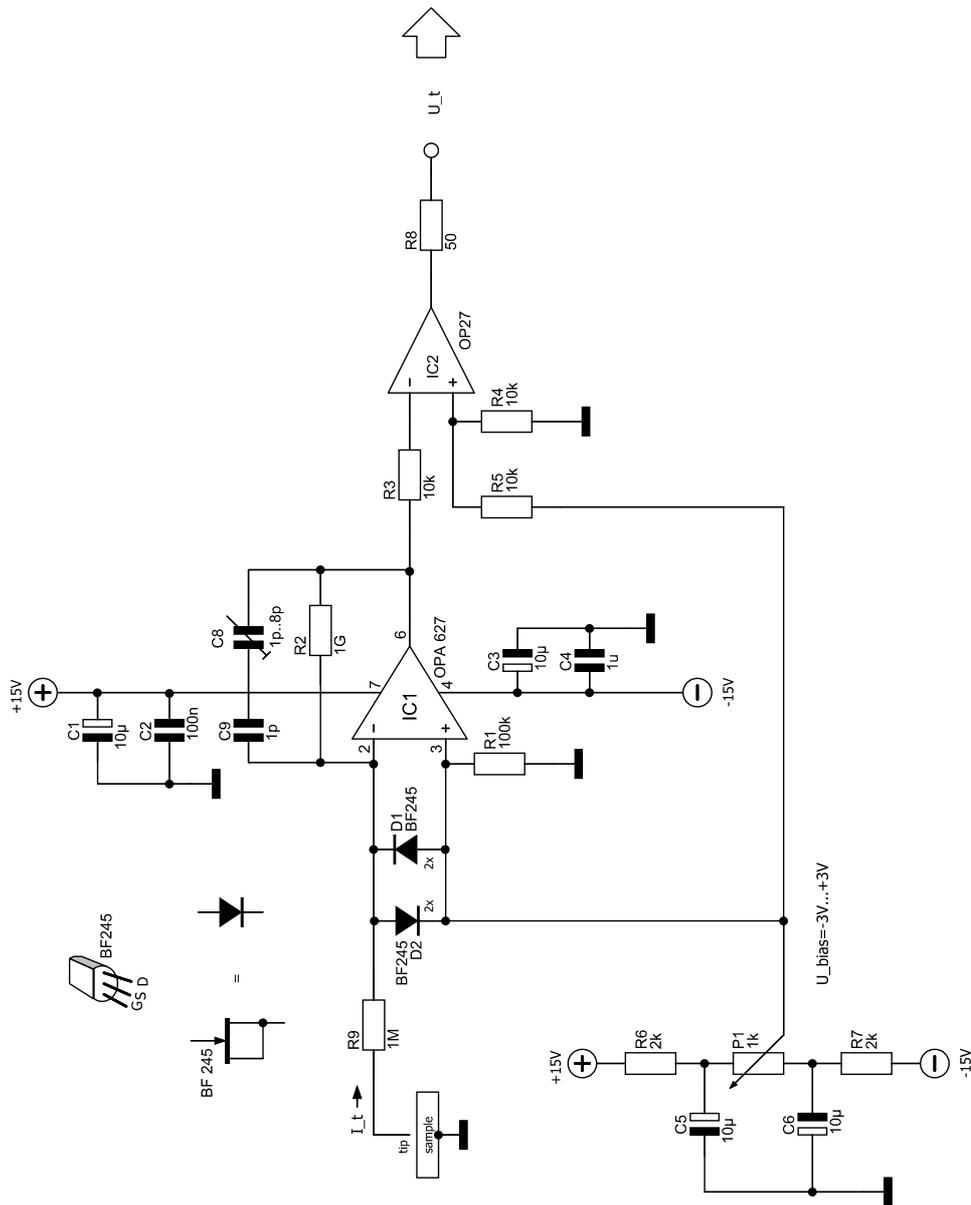


Abbildung 4.4.: Schaltplan des selbstgebauten Strom-Spannungs-Wandlers um den IC OPA627 von Burr Brown (TI).

- Damit das Durchbrechen der Dioden D1 und D2 erst später auftritt, wurden jeweils zwei BF245 in Reihe verbaut. Damit erfolgt das Durchbrechen erst bei der doppelten Bias-Spannung.
- Es wurden variable, kleine Feedback-Kondensatoren (C8 und C9) verwendet, um die Eingangs-Kapazität am invertierenden Eingang (z.B. die Kapazität der Kabel) zu kompensieren. Dadurch bleibt die closed-loop Rausch-Verstärkung mit der Frequenz konstant.
- Mit dem (Zehngang-)Potentiometer P1 kann über einen Spannungsteiler die Spitze auf ein anderes Potential als die Probe gebracht werden, also die Bias-Spannung eingestellt werden. C5 und C6 sind Reservoir-Elektrolyt-Kondensatoren, die eventuelle Schwankungen in der Versorgungsspannung puffern.
- Wie auch schon in der Elektronik für den Fehler-Vergleich sind die Versorgungspins der ICs mit Kondensatoren gegen Erde entkoppelt, um einen stabileren Betrieb zu erreichen. Die Kondensatoren sind physikalisch so nahe wie möglich an den ICs verbaut.
- Der Verstärkungsfaktor des invertierenden Verstärkers ist mit $R2 = 1 \text{ G}\Omega$ auf 10^9 festgelegt.
- Mit IC2 wird vor dem Ausgang noch die Bias-Spannung abgezogen, weil an IC1 diese ja zusätzlich zum eigentlichen Tunnelstrom anliegt.
- Alle Leitungen, vor allem die Eingangs-Verbindung Spitze zu IC1, sind so kurz wie möglich und auch geschirmt gehalten, um der Einkopplung von elektromagnetischer Strahlung entgegenzuwirken. Zu diesem Zweck befindet sich nur IC1 mit den unbedingt dazugehörenden Elementen so nahe wie möglich an der Spitze – der Rest der Schaltung (Spannungsversorgung, Spannungsteiler mit Poti P1, IC2, usw.) ist räumlich getrennt auf einer Einschubkarte für das schon weiter oben erwähnte 19"-Gehäuse untergebracht. Die praktische Realisierung der Schaltung sieht man in Abbildung 4.5 auf der nächsten Seite.

4.2.2. Der Patch Clamp Amplifier von Axon

Nachdem der experimentelle Aufbau und das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten gesichert war, wurde der selbstgebaute Strom-Spannungs-Wandler durch einen Patch Clamp Amplifier Axopatch 200B der Firma Axon Instruments ersetzt. Dieser kommerzielle Verstärker ist ursprünglich für sogenannte Patch Clamp Experimente



(a)



(b)

Abbildung 4.5.: Selbstgebafter Strom-Spannungs-Wandler. Dies ist nur der Teil der Schaltung, der so nahe wie möglich an der Spitze sein muss. Der Rest befindet sich auf einer Einschubkarte für das schon weiter oben beschriebene 19"-Gehäuse.

in der Elektrophysiologie gebaut. Dabei wird das Innere einer Zelle mit einer glasummantelten Elektrode auf ein anderes Potential als die wässrige Umgebung der Zelle gebracht. dadurch fließt u.U. ein gewisser Strom durch die Ionenkanäle der Zellmembran. Dieser Strom wird gemessen und kann nach einer Strom-Spannungs-Umwandlung mit Verstärkung ausgewertet werden. Das Interessante für Rastertunnelmikroskopiker ist dabei die Tatsache, dass der Strom durch die Zellmembran von pA bis nA in der gleichen Größenordnung wie ein Tunnelstrom bei einem STM ist. Dies erlaubt den Einsatz eines solchen Patch Clamp Amplifiers als Strom-Spannungs-Wandler in einem STM und bringt zudem noch folgende Vorteile:

- Sehr geringes Rauschen (ca. 100 fA rms bei 10 kHz). Dies wird beim verwendeten Axopatch 200B durch eine auf -25 °C Peltier-gekühlte Headstage (=Kopf des Strom-Spannungs-Wandlers) erreicht.
- Einstellbares Verstärkungsverhältnis von $0.05 \frac{mV}{pA}$ bis $500 \frac{mV}{pA}$.
- Bandbreite von bis zu 100 kHz bei 500 M Ω . Dies bedeutet, dass der Patch Clamp Amplifier auf keinen Fall der Flaschenhals in Sachen Messgeschwindigkeit ist.
- Kompensation von Kapazitäten (C-fast: 0...10 pF bei einer Zeitkonstanten von $\tau=0.2...2 \mu s$, C-slow: 0...1 pF bei einer Zeitkonstanten von $\tau=0.05...10 ms$).

Dies erlaubt es, den störenden Einfluss der Kapazitäten z.B. der Kabel vorzunehmen.

4.3. 1. Versuch mit einem Topometrix AFM

Der 1. Versuch, aus einem am Institut vorhandenen AFM ein kombiniertes AFM/STM zu machen, wurde an einem Topometrix Explorer der Firma Veeco durchgeführt. Ein solches Gerät ist in Abbildung 4.6 zu sehen.

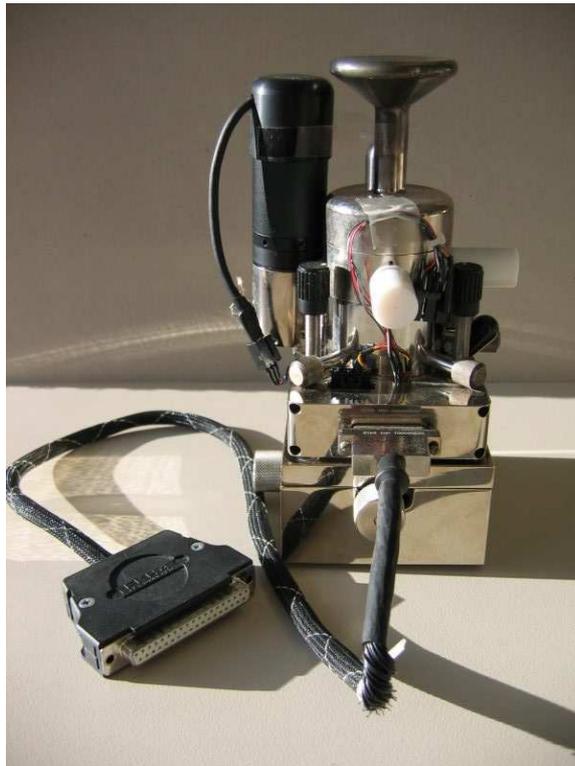


Abbildung 4.6.: Kopf des Rasterkraftmikroskopes Topometrix Explorers der Firma Veeco

Prinzipiell stellt sich einem die Frage, ob man ein bestehendes AFM oder ein bestehendes STM als Ausgangsbasis verwenden sollte. Ich denke, ein AFM zu verwenden ist vielversprechender und hat einige Vorteile. Größter Vorteil ist die Tatsache, dass die Lichtzeiger-Anordnung zur Detektion der Durchbiegung des Cantilevers schon vorhanden ist. Dies in ein bestehendes STM nachträglich zu integrieren, ist ein kompliziertes und aufwändiges mechanisches Vorhaben.

Aus diesen Gründen wurde also versucht, das Topometrix Explorer zu verwenden. Allgemein ist es von großem Vorteil, wenn das verwendete AFM keine „black box“ ist,

sondern Zugang zu möglichst vielen Signalen bietet. Dann ist es theoretisch relativ einfach möglich, die Elektronik zum Vergleich der Fehlersignale in die Regelschleife zu integrieren. Im konkreten Fall des Topometrix Explorers sind die Signale wie T-B- und Summensignal der Photodiode mit BNC-Kabel vom Kopf des AFMs mit der Controller-Box verbunden. Zusätzlich dazu wird auch das Feedback-Signal von der Controller-Box kommend hier am Kopf auch mit BNC-Steckern eingespeist. Bis jetzt also exzellente Voraussetzungen für das Einschleusen der Feedback-Elektronik in die Regelschleife.

4.3.1. Experimentelle Veränderungen

Es wurden folgende experimentellen Veränderungen am Topometrix Explorer vorgenommen:

- Die im Abschnitt 4.1 auf Seite 27 beschriebene Elektronik zum Vergleich der beiden Fehlersignale (Tunnelstrom und T-B-Signal) wurde in die Regelschleife integriert.
- Der in Abschnitt 4.2.1 auf Seite 32 beschriebene selbstgebaute Strom-Spannungswandler wurde verwendet, um einen möglichen Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe zu messen.
- Der Cantilever wurde elektrisch kontaktiert und die Probe geerdet.
- Zur Abschirmung der elektromagnetischen Strahlung wurde eine große Holzkiste innen komplett mit dickem Kupferblech ausgekleidet und dieses geerdet.

4.3.2. Das Scheitern und mögliche Gründe dafür

Trotz allen erdenklichen experimentellen Anstrengungen gelang es nicht, einen stabilen Tunnelkontakt herzustellen. Dies war weder mit dem selbstgebauten Strom-Spannungswandler noch mit dem kommerziellen Patch Clamp Amplifier möglich. Das Rauschen des Tunnelstromes war zu jeder Zeit sehr viel größer als das eigentliche Nutz- oder Regelsignal. Dies war unabhängig von der verwendeten Probe und deren Leitfähigkeit. Es trat selbst bei dicken Goldschichten auf.

Insgesamt lässt alles darauf schließen, dass im Kopf irgendwo große Leckströme aufgetreten sind. Dies war auch nicht durch Abschirmungen, geschirmte Kabel, kürzere Kabel, dünnere Kabel (geringere Übertragung mechanischer Störungen) oder zusätzlichen Erdungspunkten des Kopfes zu verhindern. Es wurde weiterhin darauf geachtet,

sogenannte Erdschleifen (ground loops) zu vermeiden, indem nur ein zentraler Erdungspunkt verwendet wurde (single point grounding).

Das Problem war auch nicht durch mehrmalige tatkräftige und freundliche Unterstützung vor Ort durch den Leiter der wissenschaftlichen Elektronik-Werkstatt, Herrn Schimming, in den Griff zu bekommen.

Letztendlich musste man zum Schluss kommen, dass der Kopf dieses Topometrix Explorers von Grund auf nicht für STM-Anwendungen konzipiert wurde und daher ein eventuell auftretendes Problem durch Kriechströme, Leckströme und unterschiedliches Potential „jeder einzelnen Schraube“ keine Rolle spielte. Für den reinen AFM-Betrieb reicht es aus, die Durchbiegung des Cantilevers mit dem Lichtzeiger-Prinzip und Photodiode sauber durchzuführen und die Signale der Photodiode störungsfrei der Elektronik des Controllers zur Verfügung zu stellen. Dies, und anscheinend *nur* dies, wurde im Topometrix Explorer verwirklicht.

4.4. 2. Versuch mit einem Veeco Nanoscope II

Da sich das Topometrix Explorer als nicht STM-geeignet herausstellte, wurde ein weiterer Versuch mit einem alten NanoscopeII von Veeco durchgeführt. Dieses AFM war ebenfalls am Institut vorhanden, wurde allerdings nicht mehr genutzt. Dies lag vermutlich daran, dass das Gerät und vor Allem der Computer mit der Software in die Jahre gekommen sind. Trotzdem erschien ein Versuch sinnvoll, denn das Gerät hat einen großen Vorteil gegenüber z.B. dem Topometrix Explorer: Der Kopf ist für AFM *und* STM entworfen worden. Das bedeutet, es wurde schon beim Design des Kopfes darauf geachtet, dass möglichst keine Leckströme auftreten, die Spitze und die Probe konstant und stabil auf unterschiedliches Potential gebracht werden können, die Signalwege möglichst kurz sind, um Einkoppeln elektromagnetischer Strahlung möglichst zu verhindern, usw.

Das Gerät wurde in Betrieb genommen. Dies war aufgrund der sehr alten Rechner-Hardware¹ nur mit einem komplizierten Prozess möglich. Mehrere Versuche, die alte Hardware durch neue/funktionsfähige Hardware zu ersetzen scheiterten. Es zeigte sich, dass aufgrund der Firmenphilosophie von Veeco ein selbstständiger Austausch des Rechners nicht gewollt und nicht möglich war.

Vor diesem Hintergrund erschien es nicht sinnvoll, dieses komplette NanoscopeII-System weiter zu betreiben oder es wiederzubeleben.

¹Unter Anderem ein Defekt im nichtflüchtigen Speicherbereich.

4.5. 3. Versuch: Verbindung eines CSEM-Controllers mit einem Nanoscope II-Kopf

Wie schon weiter oben beschrieben ist der Kopf des alten NanoscopeII für AFM- und mit geringen Modifikationen von Haus aus auch für STM-Messungen ausgelegt. Gleichzeitig ist er mechanisch sehr gut konzipiert und mit seinen geringen Abmessungen auch potentiell sehr stabil im Scanbetrieb. Aus diesen Gründen ist er ein vielversprechender Kandidat für ein kombiniertes AFM/STM – allerdings mit einem anderen Controller (und zugehörigen Rechner). Auf der Suche nach einem Controller wurde sehr schnell ein komplettes AFM der schweizer Firma CSEM gefunden, das in unserem Institut nicht mehr in Betrieb war. Der zugehörige Controller ist im Gegensatz zu den Veeco-Geräten keine „black-box“, d.h. alle Signale sind zugänglich, es muss eine Verkabelung durch den Experimentator/Benutzer erfolgen und diese ist dann natürlich auch modifizierbar. In Abbildung 4.7 ist ein solcher CSEM-Controller zu sehen.

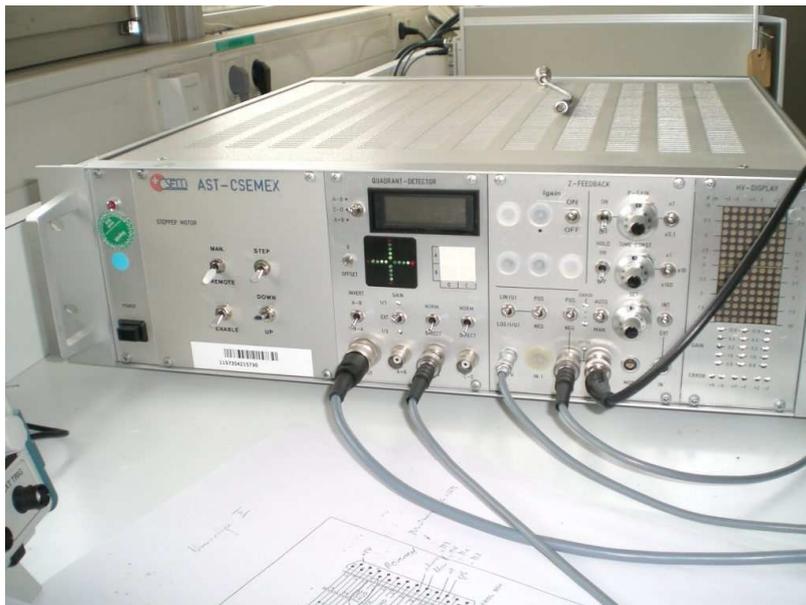


Abbildung 4.7.: Ein Controller der schweizer Firma CSEM, der zusammen mit dem Nanoscope II-Kopf betrieben werden soll.

4.5.1. Bau einer Verbindungsbox Nanoscope II-CSEM

Das größte Problem bei diesem Vorhaben war anfangs, dass der Nanoscope II-Kopf natürlich nicht direkt kompatibel mit einem Controller einer anderen Firma ist. Dies

explizit von Veeco so erwünscht und wird auch durch verschiedene Tricks in der Elektronik und Beschaltung des Kopfes aktiv versucht zu verhindern – ja, vielleicht sogar versucht zu sabotieren.

Dieses Wissen war anfangs natürlich noch nicht da und so wurde sehr viel Zeit darauf verwendet herauszufinden, wie die Signale im Nanoscope II-Kopf verlaufen, wohin sie gehen und wie sie durch die sich im Kopf befindende Elektronik weiterverarbeitet werden. Aus oben erwähnten Gründen ist hierbei die Dokumentation der Hardware durch Veeco überhaupt keine Hilfe.

Es gibt eine schweizer Firma Nanonis aus Zürich, die genau eine solche Zwischenbox kommerziell vertreibt, um alte Veeco-Köpfe an neuen Controllern (anderer Firmen) zu betreiben. Ein Telefonat mit dem Entwicklungsleiter dieser Firma brachte die ernüchternde Gewissheit, dass mein Vorhaben in der mir zur Verfügung stehenden Zeit nicht zu schaffen ist. Nanonis selbst hatte mehrere Mann-Jahre der Entwicklung aufgewendet, um genau ein solches Produkt auf den Markt zu bringen. Dies sei von einem einzelnen Doktoranden nicht möglich. Da ein Kauf einer solchen Verbindungsbox mitsamt des Nanonis-Controllers finanziell nicht in Frage kam², hatte mein Institutsdirektor Prof. Dr. Marti die Idee, die Elektronik des Kopfes komplett zu entfernen und quasi nur das mechanische Gerüst mit Laser, Photodiode und Kabel zu verwenden. Dies wurde dann so auch durchgeführt.

Veränderungen am Nanoscope II-Kopf

In Abbildung 4.8 auf der nächsten Seite sieht man einen Nanoscope II-Kopf.

Darüber hinaus sieht man noch die Original-Elektronik von Veeco, die komplett entfernt wurde. Die Aufgabe dieser Elektronik war die Summen- und Differenzbildung der einzelnen Photodioden-Quadranten; offensichtlich aber auch über das Dokumentierte hinaus auch noch eine aktive Verhinderung des Betriebes an firmenfremden Controllern. Dies wird laut der schweizer Firma Nanonis u.A. dadurch erreicht, dass zwischen Ground und bestimmten Signalleitungen ein fest definierter Widerstand sein muss (der aber für den Betrieb physikalisch nicht notwendig ist) und noch Einiges mehr, das selbstverständlich nicht dokumentiert ist.

Es wurden folgende Veränderungen an dem Nanoscope II-Kopf vorgenommen:

- Entfernen der kompletten Veeco-Elektronik.
- Anbringen eines variablen Zwischensteckers, der die Signal der Photodiode auf entsprechende Pins der 25-poligen SUB-D Ausgangsbuchse legt.

²Ein Nanonis-Controller mit Veeco-Verbindungsbox kostet ca. €60.000,-.

4.5. 3. Versuch: Verbindung eines CSEM-Controllers mit einem Nanoscope II-Kopf



Abbildung 4.8.: Ein Nanoscope II-Kopf der Firma Veeco. Ausserdem noch die Original-Elektronik, die entfernt wurde.

4. Praktische Implementierung in ein AFM

- Elektrische Kontaktierung der Proben-Auflagefläche an der Oberseite des Piezos. Dadurch kann die Probe auf anderes Potential als die Spitze bzw. Cantilever gelegt werden.
- Nachbau³ eines Cantilever-Halters, allerdings aus Plexiglas, damit der Cantilever keinen elektrischen Kontakt zum restlichen Kopf hat und gezielt kontaktiert werden kann. Dies ist in Abbildung 4.9 zu sehen.



Abbildung 4.9.: Nachbau des Veeco Cantilever-Halters aus Plexiglas zur Kontaktierung des Cantilevers. Der Cantilever ist elektrisch isoliert zum restlichen Kopf.

Alle baulichen Veränderungen am Nanoscope II-Kopf sind gesteckt oder geschraubt, so dass der Umbau komplett rückgängig gemacht werden kann. Die Dokumentation der Leitungsbelegungen, Steckerbelegungen usw. findet sich im Anhang A auf Seite 79. Das 25-polige SUB-D-Anschlusskabel des Kopfes geht dann zur Verbindungsbox. Dort sind auch die Verbindungskabel für die Hochspannungen, Photodioden-Signale und Schrittmotor-Steuerung eingesteckt.

Die elektrische Kontaktierung des Cantilevers und der Probe ist für den STM-Betrieb von essenzieller Bedeutung. Ist dies nicht möglich, kann dies, wie weiter oben beim Topometrix Explorer beschrieben, das ganze Unterfangen hoffnungslos machen. Es wurde daher viel Zeit darauf verwendet, die Spitze und Probe auf eine möglichst definierte Art und Weise auf ein konstantes unterschiedliches Potential zu bringen. Die ganze Anordnung der Verkabelung ist in Abbildung 4.10 auf der nächsten Seite zu sehen.

Es hat sich als absolut notwendig herausgestellt, die Probe durch Anlegen der Biasspannung auf ein definiertes Potential zu bringen und dann *auf der anderen Seite*

³Angefertigt von der wissenschaftlichen Feinwerkstatt der Universität Ulm.

4.5. 3. Versuch: Verbindung eines CSEM-Controllers mit einem Nanoscope II-Kopf

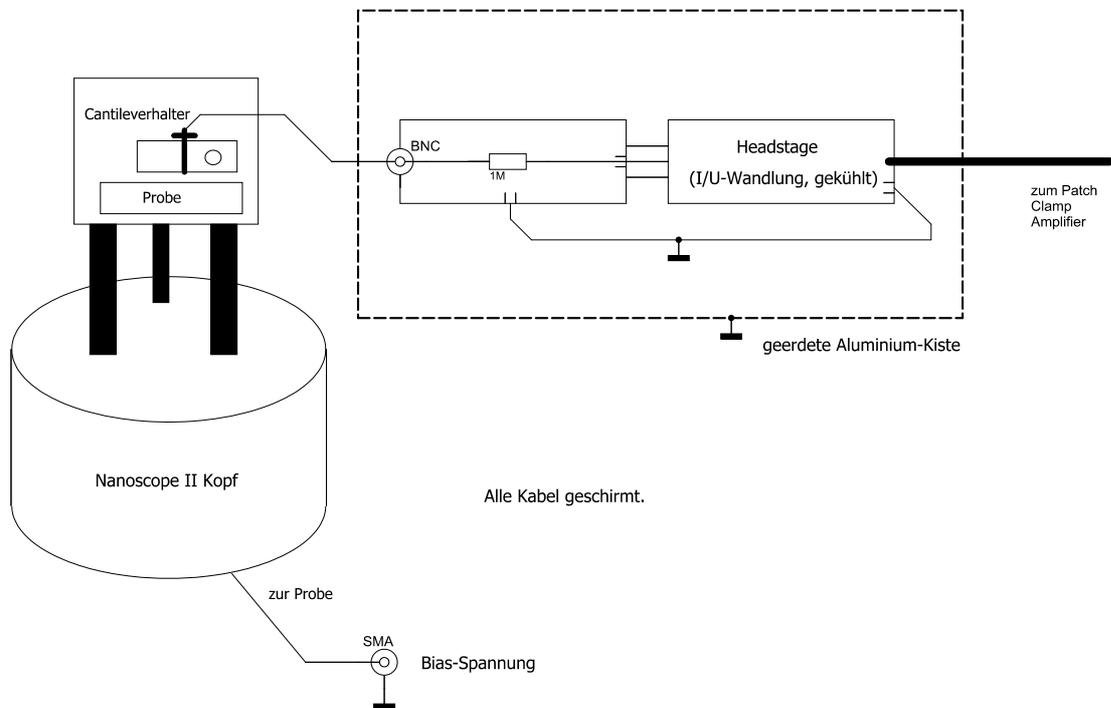


Abbildung 4.10.: Schematische Darstellung der Verkabelung des Patch- Clamp Amplifiers. Links ist der Nanoscope II-Kopf skizziert. Die Probe wird über ein geschirmtes Kabel, das unten in den Sockel führt, auf das gewünschte Bias-Potential gebracht. Der Cantilever ist oben über einen Klemmbügel elektrisch kontaktiert und ein ebenfalls geschirmtes Kabel führt zu einer ehemaligen Modell-Zelle, die umgebaut wurde. Über eine BNC-Buchse und einen anschließenden $1\text{M}\Omega$ Widerstand gelangt das Signal schließlich in die Headstage. Das ist der Strom-Spannungs-Wandler des Patch Clamp Amplifier.

der Tunnelbarriere den Tunnelstrom abzugreifen, also am Cantilever. Dieser muss dann mit einem möglichst dünnen, aber unbedingt geschirmten Kabel zum Eingang der Headstage des Patch Clamp Amplifiers geführt werden. Diese Headstage ist der Strom-Spannungs-Wandler des Verstärkers und sie ist durch Peltier-Elemente auf ca. -15°C gekühlt. Zuvor ist ein $1\text{ M}\Omega$ Widerstand in Serie geschaltet, um im Falle eines Spitze-Probe-Kontaktes den fließenden Tunnelstrom zu begrenzen. Auch dieser Widerstand ist in einer geschirmten Metallbox untergebracht. Es wurde weiterhin dafür gesorgt, dass die gesamte Anordnung der Headstage möglichst wenige Zentimeter vom Cantilever entfernt ist. Um die Headstage ist eine geerdete Aluminiumkiste, um das Einkoppeln elektromagnetischer Strahlung möglichst weit zu minimieren.

Ausser der korrekten Verkabelung aller Signalleitungen muss die Verbindungsbox auch noch dafür sorgen, dass der Controller den Schrittmotor im Kopf richtig ansteuert. Hier war hauptsächlich auf die richtige Signalgröße (Nanoscope II erwartet 5 V , CSEM liefert 15 V) zu achten, indem jeweils ausreichend große Widerstände eingefügt wurden, an denen die Überspannung abfällt. Darüber hinaus musste noch für die richtige Phasenlage gesorgt werden, dass die Spitze auch tatsächlich nach unten fährt, wenn dies die Steuersoftware so ausgibt.

In Abbildung 4.11 auf der nächsten Seite ist die Verbindungsbox im fertigen Zustand und offen zu sehen.

Auf der Vorderseite wird der Nanoscope II-Kopf eingesteckt, auf der Rückseite sind alle Kabel von und zum CSEM-Controller eingesteckt. Dies sind im Einzelnen von links nach rechts die Hochspannungen für die Piezosteuerung, die „optischen“ Signale von der Photodiode und die Steuersignale für den Schrittmotor im Kopf.

Durch diese Verbindungsbox ist es möglich, den Nanoscope II-Kopf der Firma Veeco mit einem Controller der Firma CSEM zu betreiben. Als Betriebsart ist aufgrund der Bauart bis jetzt nur Kontakt-Mode möglich. Es wäre allerdings durchaus denkbar, dass das Gerät mit einem zusätzlichen „Schüttel-Piezo“ und einigen anderen Erweiterungen auch im Tapping-Mode betrieben werden könnte.

4.5.2. Veränderung des Annäherungsvorganges

Die CSEM-Software ist in der Lage, eine Annäherung des Cantilevers an die Probe bis zum Kontakt automatisch durchzuführen. Dabei wird der Cantilever so lange näher an die Probe herangefahren, bis Durchbiegung des Cantilevers einen bestimmten Wert erreicht. Dann wird die Annäherung abgebrochen. Wie schon in Abschnitt 3.2.4 näher beschrieben, ist dieses Annäherungsverfahren für ein STM nicht anwendbar, weil die Spitze dabei auf jeden Fall mit der Oberfläche in Kontakt kommt. Um dies zu verhin-

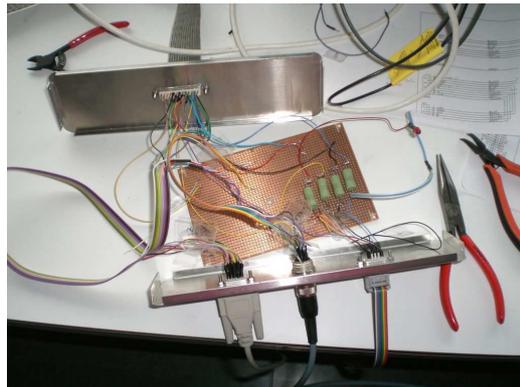
4.5. 3. Versuch: Verbindung eines CSEM-Controllers mit einem Nanoscope II-Kopf



(a) Vorderansicht



(b) Rückansicht



(c) Innenansicht

Abbildung 4.11.: Die fertige Verbindungsbox zwischen Nanoscope II-Kopf und einem CSEM-Controller. Man sieht auf der Vorderseite das Flachbandkabel zum Kopf und ein LED-Lauflicht, das die Bewegungsrichtung des Cantilevers anzeigt. Auf der Rückseite sind (von links nach rechts) die Kabel für die Hochspannungen, die Photodiodensignale und die Schrittmotor-Steuerung zu sehen.

dern, muss der Piezo nach jedem Schritt des Schrittmotors langsam ganz ausgefahren werden, bis der Tunnelstrom den Soll-Wert erreicht hat. Erreicht er diesen auch bei maximaler Ausdehnung noch nicht, wird der Piezo wieder ganz eingezogen und der Schrittmotor macht einen erneuten Schritt.

Dieser Annäherungsvorgang wurde in das Gerät implementiert, indem eine elektronische Schaltung gebaut wurde, die den geforderten Ablauf der Annäherung erzwingt. Ein Schaltplan ist in Abbildung 4.12 auf der nächsten Seite zusehen.

Beschreibung der Elektronik für die STM-Annäherung

Die in Abbildung 4.12 auf der nächsten Seite gezeigte Elektronik sorgt für einen STM-tauglichen Annäherungsvorgang. Die Schaltung wird im Folgenden näher erläutert:

- Links ist der Eingang der Schaltung zu sehen. Eingangssignal ist das Signal, das der P-I-Regler der Regelschleife ausgibt.
- Das Eingangssignal kann entweder direkt verwendet werden, oder durchläuft zuerst einen Invertierer (Operationsverstärker A1). Mit dem Schalter S1 kann also die Polarität des Eingangssignals gewählt werden.
- Operationsverstärker A2 ist als sogenannter invertierender Schmitt-Trigger beschaltet. Ein Schmitt-Trigger ist ein Komparator, bei dem Ein- und Ausschaltpegel nicht zusammenfallen, sondern um eine Schalthysterese ΔU_e verschieden sind. Die allgemeine Beschaltung und die Übertragungskennlinie ist in Abbildung 4.13 auf Seite 48 zu sehen.

Für die Ein- und Ausschaltpegel gilt:

$$\text{Einschaltpegel} \quad U_{\text{eein}} = \frac{R_1}{R_1 + R_2} U_{\text{amin}} \quad (4.3)$$

$$\text{Ausschaltpegel} \quad U_{\text{eaus}} = \frac{R_1}{R_1 + R_2} U_{\text{amax}} \quad (4.4)$$

$$\text{Schalthysterese} \quad \Delta U_e = \frac{R_1}{R_1 + R_2} (U_{\text{amax}} - U_{\text{amin}}) \quad (4.5)$$

Bei einer sinusförmigen Eingangsspannung ist das Schaltverhalten in Abbildung 4.14 auf Seite 48 zu sehen.

In unserem speziellen Fall wurden die Ein- und Ausschaltpegel mit den Widerständen R3 und R4 auf $\pm 8 \text{ V}$ gesetzt.

- Das über D1 gleichgerichtete und mit Q1 (einem Emitterfolger) verstärkte Signal dient der Ansteuerung eines Relais R1.

4.5. 3. Versuch: Verbindung eines CSEM-Controllers mit einem Nanoscope II-Kopf

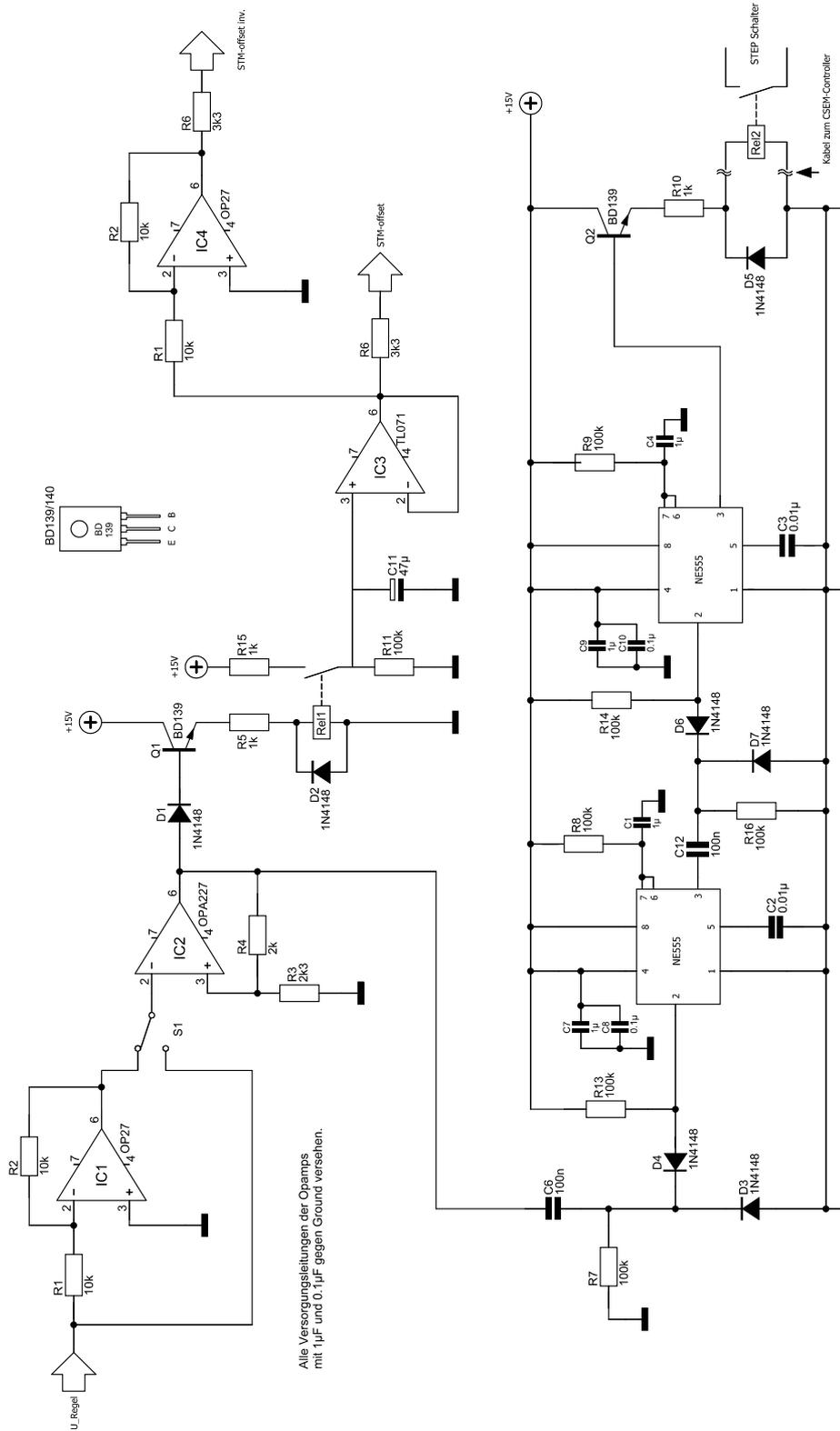


Abbildung 4.12.: Schaltplan einer Elektronik, die den Annäherungsvorgang so durchführt, wie es für ein STM notwendig ist.

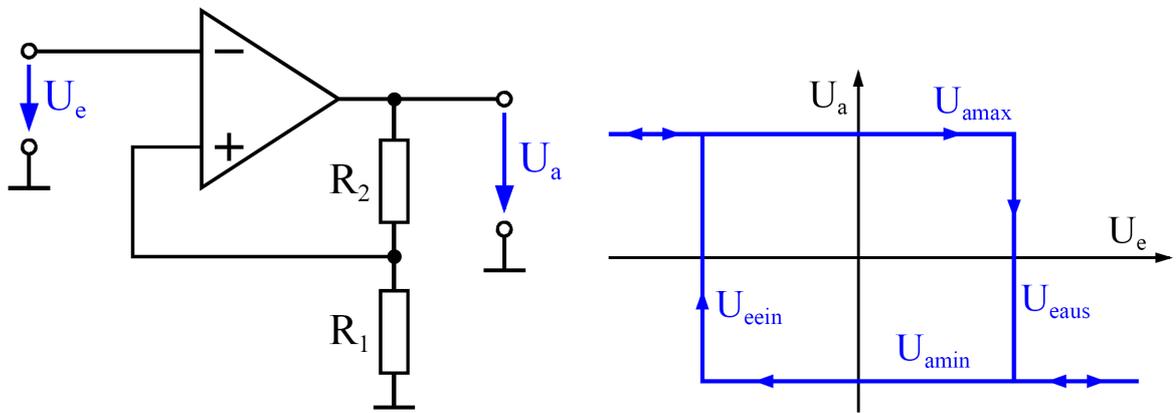


Abbildung 4.13.: Allgemeine Beschaltung eines invertierenden Schmitt-Triggers und die Übertragungskennlinie dazu.

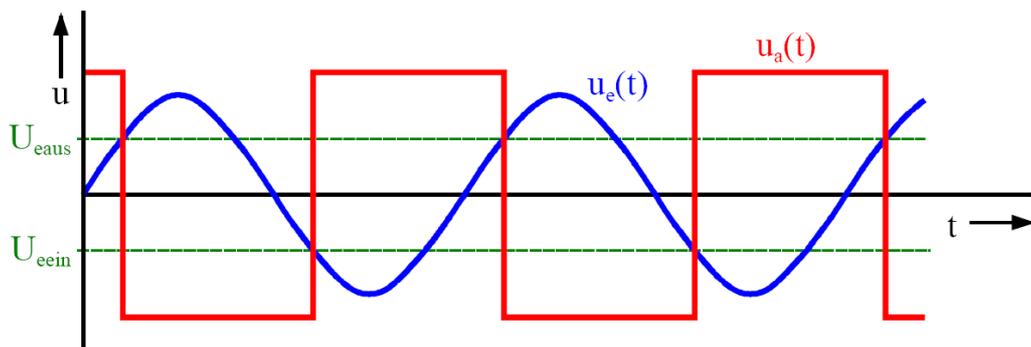


Abbildung 4.14.: Spannungsverlauf eines invertierenden Schmitt-Triggers bei sinusförmiger Eingangsspannung.

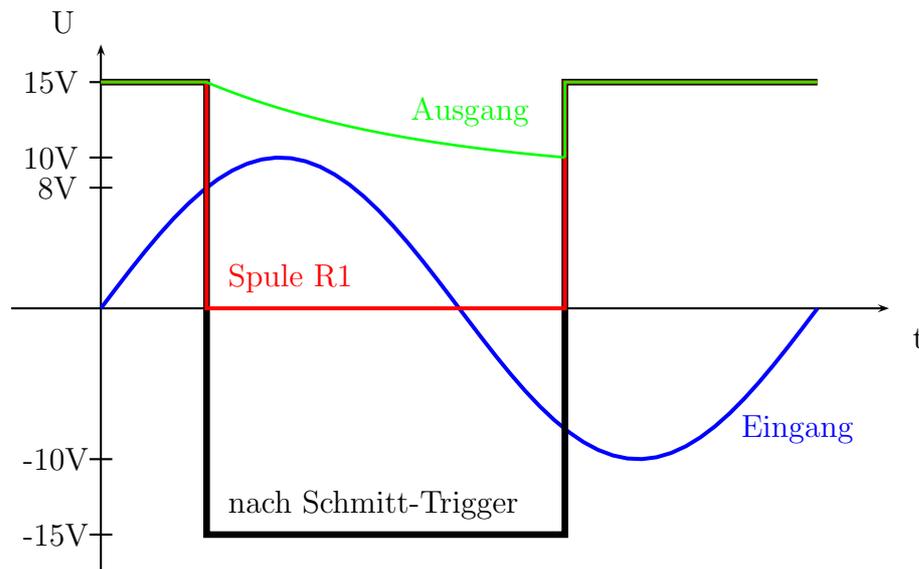


Abbildung 4.15.: Spannungsverlauf des zusätzlichen STM-Offset incl. einiger aussagekräftiger Punkte der Elektronik aus Abbildung 4.12 auf Seite 47.

- Über das Öffnen und Schließen des Relais 1 wird der Kondensator C11 geladen und entladen. Die Zeitkonstanten werden dabei durch R11 und R15 festgelegt.
- Der Operationsverstärker A3 ist als Spannungsfollower geschaltet und dient nur noch der Pufferung des Ausgangssignals.
- Das Ausgangssignal ist in Abbildung 4.15 zu sehen und wird am Punkt S der Schaltung der Fehler-Vergleichs-Elektronik (siehe Abbildung 4.1 auf Seite 28) zugeführt. Es sorgt dort für einen zeitlich veränderlichen STM-Offset.
- Um auch die Polarität des Ausgangssignals wählen zu können, wurde über einen Invertierer (Operationsverstärker A4) ein invertiertes Ausgangssignal zur Verfügung gestellt.
- Der untere Teil der Schaltung dient dem zeitverzögerten Ansteuern eines zweiten Relais R2, das zum richtigen Zeitpunkt einen Schritt des Schrittmotors auslösen muss. Dazu wird mit den beiden Timer-ICs NE555 eine Zeitverzögerung erreicht. Innerhalb dieser Zeitverzögerung muss sich der ausgefahrene Piezo wieder ganz einziehen.

4. *Praktische Implementierung in ein AFM*

Am CSEM-Gerät existiert ein Taster, mit dem man einen einzelnen Schritt des Schrittmotors manuell auslösen kann. Zu diesem Taster wurde das Relais R2 parallel geschaltet, so dass auch das Anziehen des Relais diesen Schritt auslösen kann.

5. AFM-Untersuchungen an Thiophen-haltigen Verbindungen

In diesem Kapitel werden einige Ergebnisse der rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen von linearen Thiophenverbindungen, wie sie in Abschnitt 2.3 auf Seite 6 beschrieben sind, gezeigt. Vorausgegangene AFM-Untersuchungen von Dr. Men Osteritz legten den Verdacht nahe, dass sich die beiden Subtypen R,R- und S,S-dihexy-EDOT unterschiedlich auf einem Substrat anordnen und mit dem AFM unterschieden werden können. Um dies zu überprüfen, wurden also beide Subtypen auf den Substraten Glimmer und Graphit (HOPG) untersucht. Augenmerk in diesem gesamten Kapitel ist immer die Untersuchung von Struktur auf Längenskala von Mikrometern, niemals die Ausrichtung der einzelnen Moleküle.

5.1. Probenpräparation

Zu Anfang der Untersuchungen wurde ein Tropfen einer Lösung der Moleküle in Tetrahydrofuran (THF) auf das Substrat gegeben. Das Lösungsmittel verdampfte und die dabei entstehenden Oberflächenkräfte könnten die Moleküle dazu bringen, sich selbst anzuordnen. Untersuchte Substrate waren Mica und Graphit (HOPG), es wurden immer geringe Konzentrationen verwendet (bis zu 10^{-3}M), aber das Ergebnis war immer gleich: Es waren immer noch viel zu viele Moleküle auf dem Substrat gefunden. Das Substrat war komplett bedeckt und die Topographieunterschiede waren 50-100 nm. In diesem Fall untersucht man also nicht die Moleküle, sondern Volumen-Eigenschaften. Abhilfe brachte auch nicht, die Geschwindigkeit des Verdampfens durch Temperatur oder Lösungsmittel-Atmosphäre zu beeinflussen.

Schlussendlich wurde das sogenannte drop-casting Verfahren aufgegeben und alle Proben wurden daraufhin mit einem Spin-Coater hergestellt. Parameter, die dabei verändert wurden, sind Umdrehungsgeschwindigkeit und Dauer des Spincoatings. Wenn das Substrat Glimmer war, wurde es jedes Mal frisch gespalten, alle Arbeiten wurden im Chemieraum unter einer Flowbench ausgeführt, es wurden nur extrem saubere Glaspipetten verwendet (*nicht* Kunststoffpipetten), und auch sonst wurde größter Wert

auf Sauberkeit gelegt, um irgendwelche äußere Einflüsse auf die Probenqualität zu minimieren. Als Lösungsmittel wurde ausschließlich die höchste erhaltliche Reinheitsstufe verwendet. Es handelte sich dabei um die Uvasol[®]-Qualität (Fa. Merck), also Lösungsmittel, die u.A. in der Spektroskopie Anwendung finden.

Die Moleküle wurden in Form eines trockenen Pulvers in sehr kleinen Mengen vom Institut für Organische Chemie II geliefert. Von diesem Pulver wurde so wenig wie möglich mit einer Nadelspitze aufgenommen und in etwas Lösungsmittel aufgelöst. Durch Zugabe von weiterem Lösungsmittel wurde die Konzentration der Lösung so weit verringert, bis die Lösung eine schwach hellblaue Farbe aufwies. Nach einer Überschlagsrechnung zusammen mit der Gruppe von Prof. Bäuerle kann in diesem Fall die Konzentration mit ca. 10^{-3}M abgeschätzt werden.

Dies war die Konzentration, bei der ein Abbilden der Moleküle gelang. Es wurden darüber hinaus aber auch Präparationen mit wesentlich kleinerer Konzentration durchgeführt. Dabei wurde die oben erwähnte Standardkonzentration als Stammlösung verwendet, aus ihr eine kleine Menge Lösung entnommen und diese dann weiter verdünnt. Alle Versuche, auf Proben, die mit einer so extrem verdünnten Lösung präpariert worden waren, Moleküle mit dem AFM abzubilden, schlugen fehl.

Hierbei erhielt ich große Unterstützung von unserer Physikalisch-Technischen-Assistentin Frau Anne-Marie Saier. Ihre jahrzehntelange Erfahrung in der Probenpräparation und im Arbeiten in Chemielaboratorien waren sehr wertvoll und ihr gebührt an dieser Stelle nochmals ausdrücklich Dank dafür.

5.2. Adsorption von Molekülen auf einem Substrat

In diesem Abschnitt werden im Folgenden die drei wichtigsten Wachstumsmodelle dreidimensionaler Schichten auf einem Substrat vorgestellt. Darauf wird im weiteren Verlauf in der Diskussion der Messungen Bezug genommen werden.

Bei der Beschreibung von adsorbierten Molekülen auf einem Substrat und der Bildung von Monolayer oder Multilayer unterscheidet man prinzipiell zwischen 3 vereinfachten Wachstumsarten. Sie unterscheiden sich dabei in der Stärke der Wechselwirkungen Adsorbat-Adsorbat und Adsorbat-Substrat.

- **Frank-van der Merve-Wachstum** (layer-by-layer):
Die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat sind größer als die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbat. Es bildet sich erst eine komplette neue Schicht aus, wenn die darunterliegende Schicht vollständig ist.
- **Volmer-Weber-Wachstum** (island formation):

Im Gegensatz zum ersten Wachstumsmodell sind hier die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat kleiner als die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbat. Es wachsen daher voneinander getrennte Inseln in die Höhe, dazwischen ist das blanke Substrat.

- **Stranski-Krastanov-Wachstum** (layer-plus-island):

Dieses Modell ist eine Mischung aus den ersten beiden beschriebenen Wachstumsmodellen. Sowohl die Ausbildung von vollständigen Monolagen als auch das Entstehen von Inseln ist möglich. Es bildet sich hier zuerst eine oder zwei Monolagen aus (die sogenannte Benetzungsschicht, wetting layer), dann entstehen voneinander getrennte Inseln. Das Aussehen der adsorbierten Schicht ist nicht nur vom Verhältnis Adsorbat-Substrat- und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen abhängig, sondern auch von anderen Parametern wie Kommensurabilität der Gitterabstände (lattice mismatch) oder Orientierung der adsorbierten Schichten.

5.3. Der R,R-Typ

Bei den Untersuchungen des R,R-Typs wurden bei beiden Substraten alle Parameter der Probenpräparation durchvariiert und das Ergebnis (von vielen Monaten) ist in Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite zu sehen.

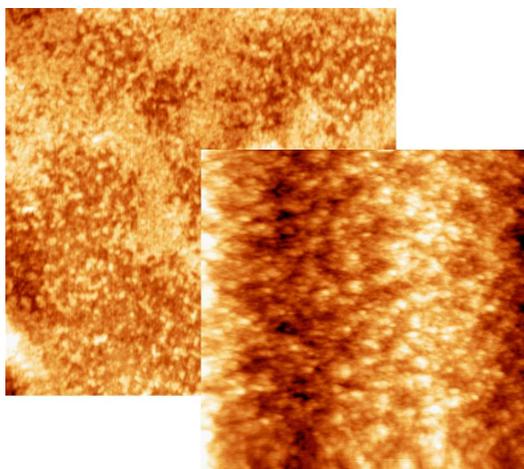
Man erkennt allgemein, dass bei großen Umdrehungsgeschwindigkeiten (3000 rpm) des Spincoatings (jeweils die rechte Spalte) weniger Material vorhanden ist als bei 500rpm. Das Substrat ist generell vollständig bedeckt, allerdings reißt der Film auf Graphit bei 3000 rpm auf und es bilden sich kleine Löcher. Es ist in keinem Fall eine Überstruktur oder eine einheitliche Orientierung der Moleküle zu erkennen.

5.3.1. Moleküle gelöst in zwei Lösungsmitteln

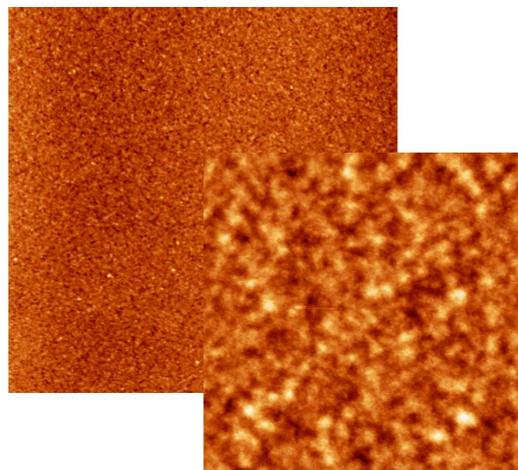
Die Moleküle des R,R-Typs wurden auch in einem Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran (THF) und Methanol im Verhältnis 68:32 gelöst und dann auf die weiter oben beschriebene Weise präpariert. Das genaue Verhältnis von 68:32 ist vom Institut Organische Chemie II durch Berechnungen und Versuche aufwändig bestimmt worden.

In Abbildung 5.2 auf Seite 55 ist ein Ergebnis auf Glimmer zu sehen.

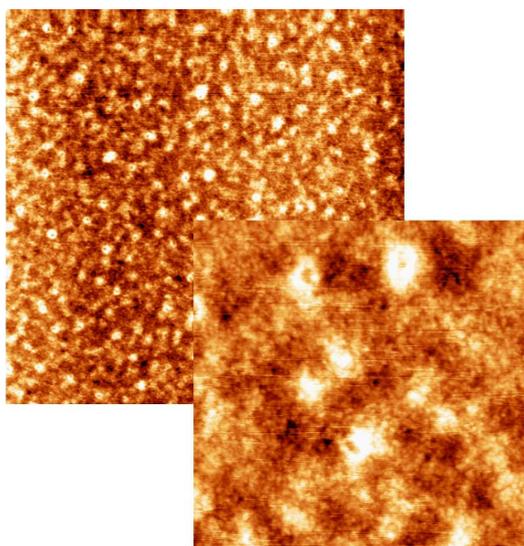
Man erkennt relativ flache Inseln von Molekülen, die meistens in der Mitte ein Loch haben. Dies hängt zum Einen damit zusammen, dass die Moleküle in den beiden Lösungsmitteln unterschiedlich gut löslich sind und so die Moleküle auch unterschiedlich



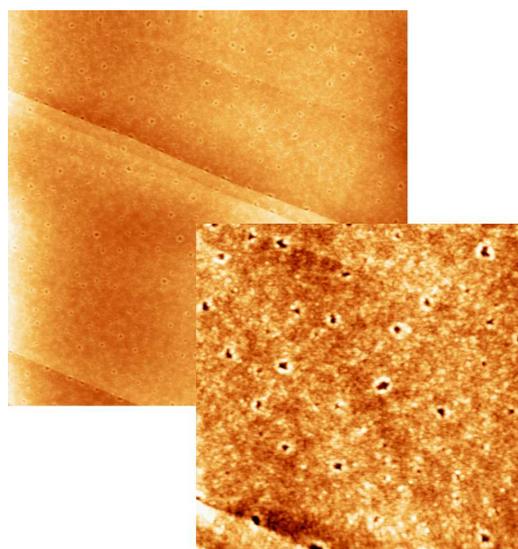
(a) Glimmer, 500 rpm
 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$
 z-Skala: 5 nm z-Skala: 5 nm



(b) Glimmer, 3000 rpm
 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$
 z-Skala: 5 nm z-Skala: 3 nm

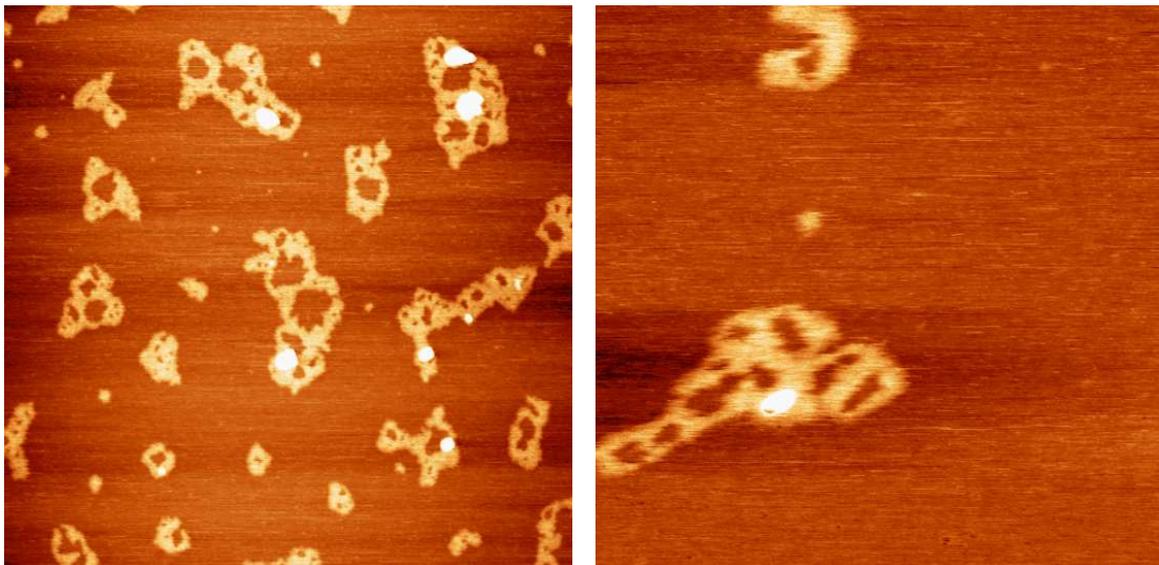


(c) HOPG, 500 rpm
 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$
 z-Skala: 4 nm z-Skala: 4 nm



(d) HOPG, 3000 rpm
 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$
 z-Skala: 5 nm z-Skala: 3 nm

Abbildung 5.1.: AFM-Aufnahmen des R,R-Typs im Überblick. Alle Proben in einer ca. 10^{-3}M -Lösung in Tetrahydrofuran (THF).



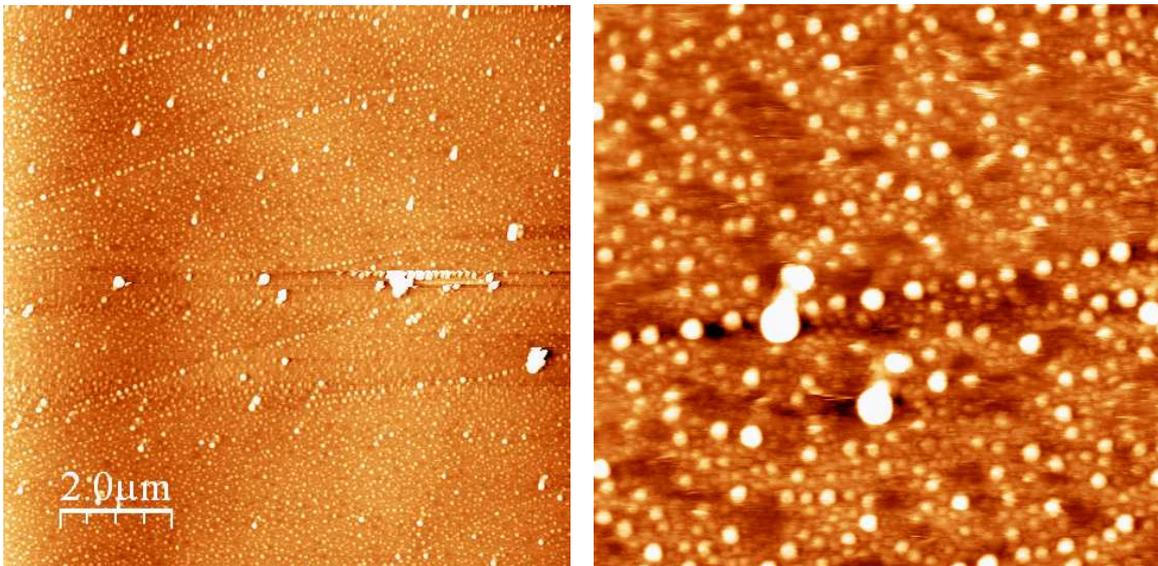
(a) Topographie
 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$
z-Skala: 4 nm

(b) Topographie
500 nm x 500 nm
z-Skala: 1,5 nm (ohne Topographieausreisser)

Abbildung 5.2.: Moleküle des R,R-Typs, gelöst in einer Lösungsmittel-Mischung aus Tetrahydrofuran und Methanol (Verhältnis 68:32), abgebildet auf Glimmer. Die Konzentration beträgt ca. 10^{-3}M . Es zeigen sich aufgrund des unterschiedlichen Dampfdruckes der Lösungsmittel flache Inseln mit Löchern.

stark mit dem Substrat wechselwirken können und zum Anderen der Dampfdruck der beiden Lösungsmittel voneinander abweicht. Das Substrat ist nicht komplett bedeckt, es handelt sich wohl um ein Volmer-Weber-Wachstum.

Ganz anders hingegen auf Graphit, zu sehen in Abbildung 5.3. Hier ist das Substrat vollständig mit kleinen Tropfen bedeckt, die alle ungefähr die gleiche Größe haben. Entlang der Graphit-Stufen ist eine Art „Kanten-Dekoration“ zu erkennen. Die Menge des vorhandenen Materials lässt hier eher auf ein Wachstum nach Stranski-Kraskanov schließen (layer-plus-island).



(a) Topographie
10 μm x 10 μm
z-Skala: 14 nm

(b) Topographie
2 μm x 2 μm
z-Skala: 6 nm

Abbildung 5.3.: Moleküle des R,R-Typs, gelöst in einer Lösungsmittel-Mischung aus Tetrahydrofuran und Methanol (Verhältnis 68:32), abgebildet auf Graphit. Die Konzentration beträgt ca. 10^{-3} M.

Es bilden sich kleine Cluster, die die Oberfläche gleichmäßig bedecken und sich an den Kanten häufen.

5.4. Der S,S-Typ

Aufgrund der Erfahrungen vom R,R-Typ wurden vom S,S-Typ nur Aufnahmen auf Glimmer gemacht, weil die Wechselwirkungen mit dem Substrat Graphit so beschaffen sind, dass nur kleine runde Cluster, verteilt über die ganze Probe (und vielleicht noch

eine erste vollständige Monolage - wetting layer), wahrscheinlich sind. Möchte man jedoch einzelne Molekülinseln abbilden, ist die Erfolgswahrscheinlichkeit auf Glimmer höher als auf HOPG.

Obwohl die Art und Weise der Probenpräparation beim S,S-Typ exakt gleich wie beim vorhergehenden R,R-Typ durchgeführt wurde, zeigten sich hier etwas andere Strukturen.

Im weiteren Verlauf seien hier drei verschiedene „Strukturen“ gezeigt, die sich während der Untersuchung ergaben. Ein erstes Beispiel ist in Abbildung 5.4 auf der nächsten Seite zu sehen.

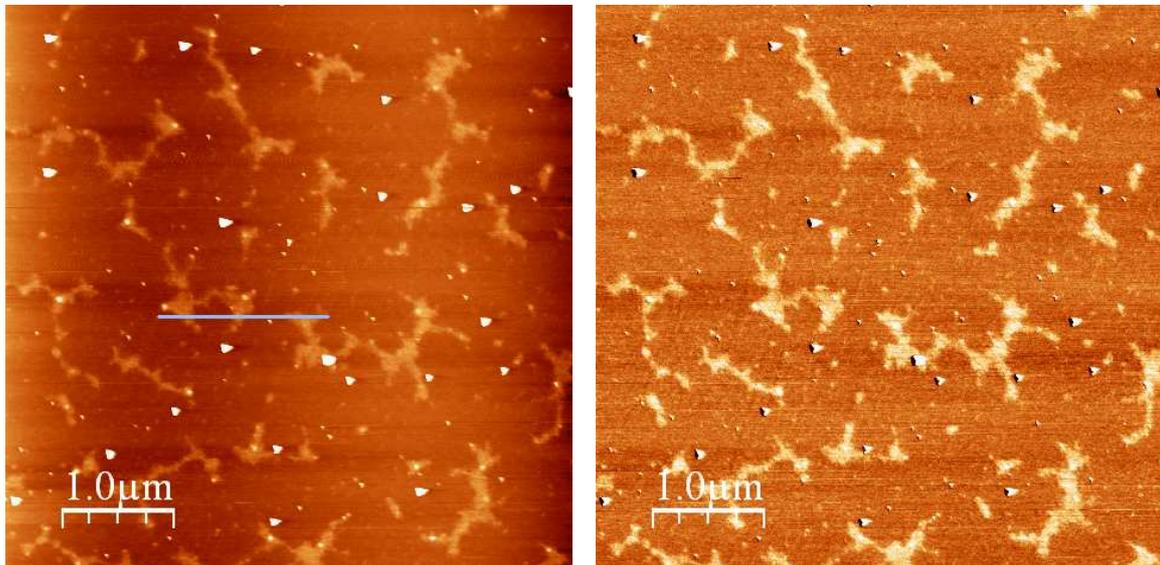
Man erkennt in dieser Messung fraktal aussehende Strukturen, die nur 6-8 Å hoch sind und sich über mehrere Mikrometer Länge verzweigen. Es ist die ganze Oberfläche gleichmäßig bedeckt, eine einheitliche Orientierung und Form jedoch nicht vorhanden. Ein Schnitt durch die Topographie entlang der eingezeichneten Linie legt ein Wachstum nach Stranski-Krastanov nahe, denn es befinden sich offensichtlich zwischen den größeren Inseln weitere Moleküle, die nur wenige Å hoch sind (wetting layer).

Ein weiteres Beispiel länglicher, aber diesmal nicht verzweigter Strukturen ist in Abbildung 5.5 auf Seite 59 zu sehen.

In dieser Aufnahme ist das Substrat über große Strecken gleichmäßig mit länglichen Strukturen bedeckt, die nur wenige Å hoch sind. Es ist ein und die selbe Stelle in drei verschiedenen Scanbereichen abgebildet. Auffällig ist die invertierte Darstellung der Topographie. Intuitiv würde man die auf dem Substrat adsorbierten Moleküle höher als der Hintergrund erwarten. Dieses Phänomen ist z.B. mit einem Wasserfilm erklärbar, der das hydrophile Substrat Glimmer bedeckt, nicht aber die hydrophoberen Moleküle. Die sehr geringen Topographieunterschiede zwischen den charakteristischen Stellen deuten darauf hin, dass das Substrat nicht vollständig mit den Thiophenen bedeckt ist. Dies würde einem Wachstum nach Volmer-Weber entsprechen.

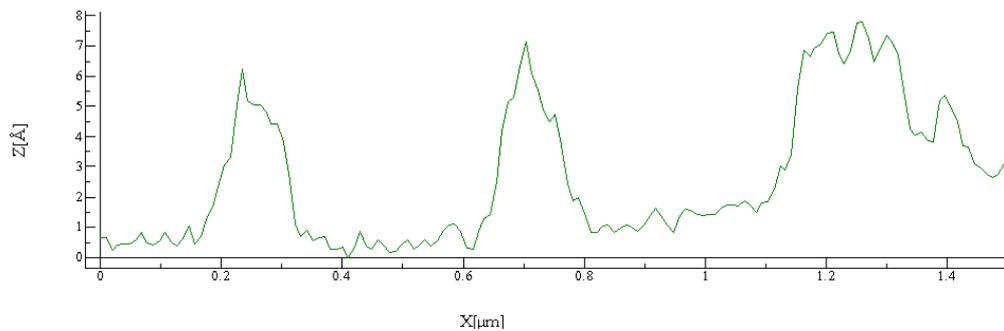
Um zu untersuchen, wie stark die Moleküle an das Substrat gebunden sind, wurde versucht, die Moleküle mit dem Cantilever zu beeinflussen. AFM im Kontakt-Betriebsmodus (siehe Abschnitt 3.1.2 auf Seite 15) erscheint zwar im ersten Moment für die Abbildung dieser Moleküle geeignet zu sein, jedoch sind die dabei übertragenen Lateralkräfte so groß, dass die Moleküle auf jeden Fall verändert werden. Daher wurde versucht, die Moleküle durch übermäßig starkes Tapping zu beeinflussen. Dies ist in Abbildung 5.6 auf Seite 60 zu sehen.

Links ist der ursprüngliche Scan abgebildet. Nach diesem wurde ein kleineres Scanfeld ungefähr in der Mitte des ursprünglichen mehrmals mit aussergewöhnlich hartem Tapping abgescannt. Anschließend wurde erneut mit normalen Tappingeinstellungen das ursprüngliche größere Scanfeld abgebildet und man erkennt in diesem Fall jetzt



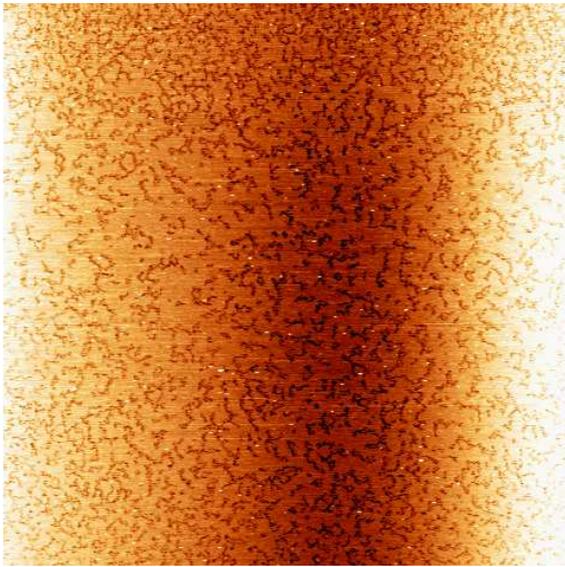
(a) Topographie
 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$
z-Skala: 2,4 nm

(b) Phase

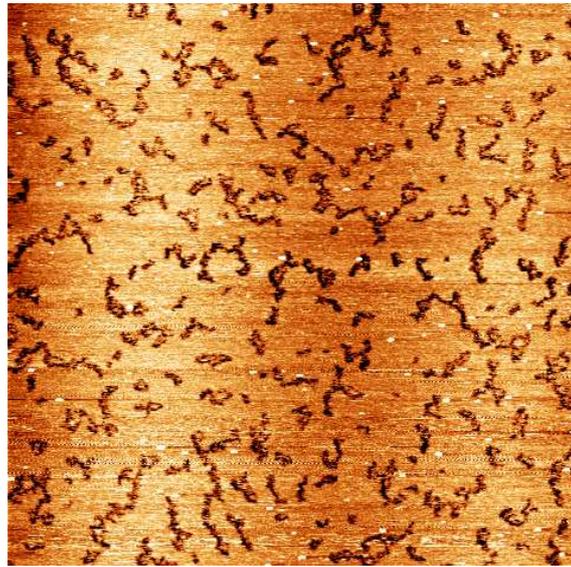


(c) Schnitt durch Bild (a) entlang der eingezeichneten Linie

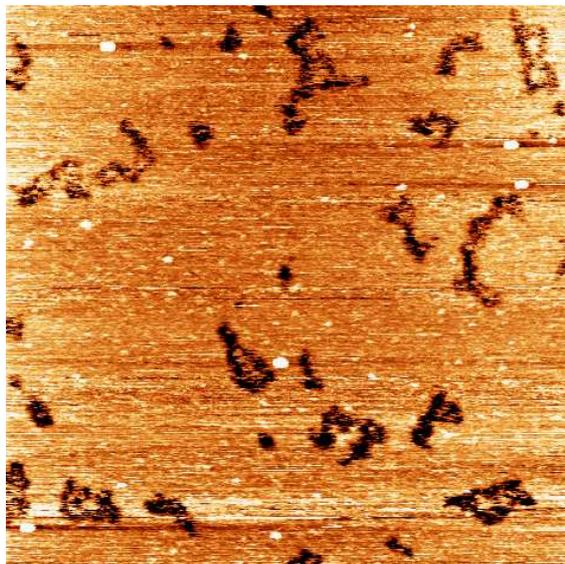
Abbildung 5.4.: S,S-Typ der linearen Thiophene auf Glimmer. Spincoating 3 min bei 5000 rpm. Es sind dendritartige Strukturen zu erkennen, die nur ca. 6-8 Å hoch sind.



(a) Topographie
 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$
 z-Skala: 1,4 nm

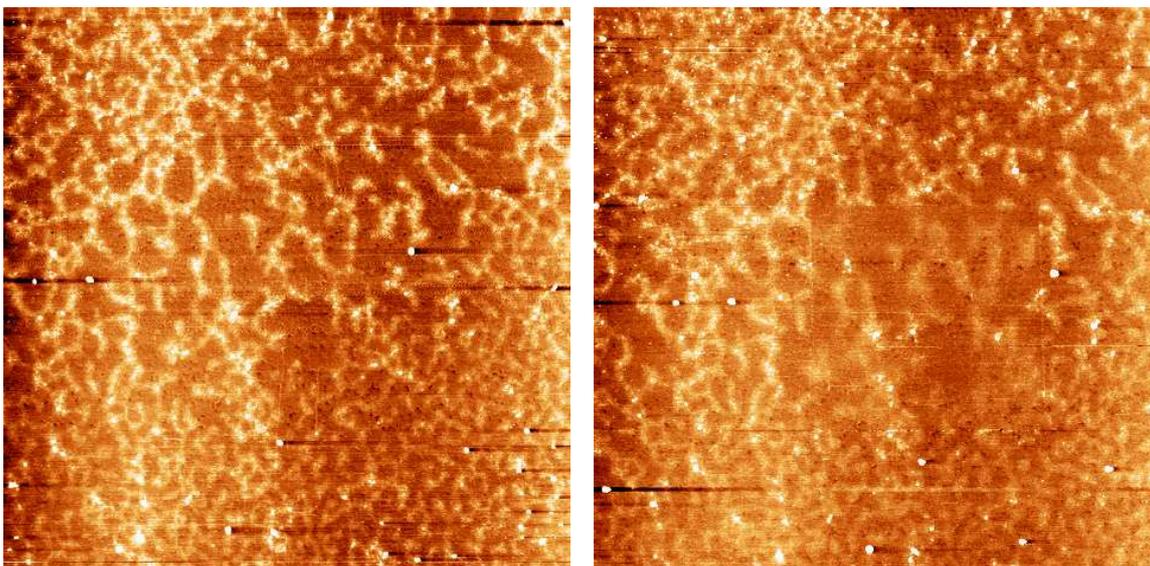


(b) Topographie
 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$
 z-Skala: 4,5 Å



(c) Topographie
 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$
 z-Skala: 4 Å

Abbildung 5.5.: Moleküle vom S,S-Typ der linearen Thiophene auf Glimmer. Das Substrat ist weitläufig und gleichmäßig mit länglichen Strukturen bedeckt, die nur wenige Å hoch sind. Die Aufnahmen zeigen die gleiche Stelle der Probe mit verschiedenem Scanbereich. Die Topographie scheint invertiert zu sein, was an einem Wasserfilm auf der Oberfläche liegen kann.



(a) Topographie
 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$
z-Skala: 1,5 nm

(b) Topographie
 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$
z-Skala: 1,5 nm

Abbildung 5.6.: Zwei Aufnahmen des gleichen Scanfeldes. Links die erste Aufnahme, rechts eine spätere Aufnahme des gleichen Scanfeldes, in dem ein kleineres Scanfeld eines zwischenzeitlich gemachten Scans sichtbar ist.

das kleine Scanfeld. Es hat den Anschein, dass die Strukturen dabei an Höhe verlieren würden und gleichzeitig ausgeschmiert werden. Vermutlich sind die Moleküle also flexibel an das Substrat gebunden und können so vom Cantilever bewegt werden.

Spatz et al. [43] haben 1995 eine Veröffentlichung erstellt, die die das Substrat beeinflussende Kräfte beim resonanten Tapping untersuchte. Demnach sind die beim Tapping auftretenden Normalkräfte in etwa gleich groß als beim Kontakt-Betriebsmodus, nämlich zwischen 10^{-6} und 10^{-11} N. Die Lateralkräfte sind nahezu Null. Insgesamt können die die Probe beeinflussenden Kräfte minimiert werden, indem eine Anregungsfrequenz verwendet wird, die etwas kleiner als die Resonanzfrequenz der freien Schwingung des Cantilevers ist. Durch Veränderung des Setpoints und der Anregungsfrequenz kann aber auch erreicht werden, dass - um es in den Worten von [43] zu sagen - der Cantilever als Hammer verwendet werden kann, der elastische und/oder plastische Deformationen erzeugen kann.

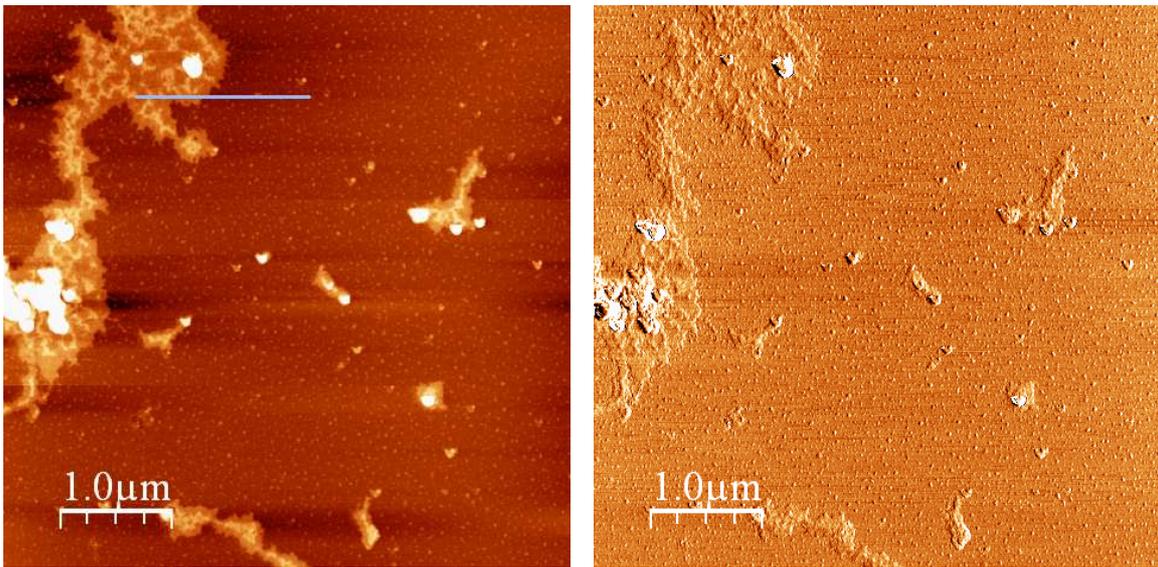
Die in Abbildung 5.6 auf der vorherigen Seite zu sehenden Veränderungen der Moleküle auf der Substratoberfläche sind also durch übergroße Normalkräfte beim Tapping entstanden - es wurde viel Energie pro Tapping-Zyklus deponiert.

5.4.1. Fazit der AFM-Messungen an den linearen Tiophenen

Nimmt man alle Erfahrungen über die Abbildungen der linearen Tiophene mit dem AFM zusammen, so hat sich über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr gezeigt, dass dieses Probensystem äusserst sensibel auf äussere Parameter wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Art und Weise der Probenlagerung (gleiches gilt auch für die Lösung der Moleküle - sie hält nur wenige Wochen und wird dann unbrauchbar, was man an einer veränderten Farbe erkennt) aber auch Zeit zwischen Probenpräparation und Messung. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, indem die Probe unmittelbar nach der Präparation gemessen wurde. Lag nur eine Nacht dazwischen, war meist nichts mehr zu sehen. Dies legt den Verdacht nahe, dass die präparierten Filme nicht ihren Gleichgewichtszustand erreicht haben und relativ schnell degenerieren. Zusammenfassend über die AFM-Untersuchungen an linearen Tiophenen kann gesagt werden, dass eine charakteristische Anordnung oder Struktur auf einer Längenskala von Mikrometern trotz großem zeitlichen Einsatz nicht gefunden wurde. Eine Unterscheidung der beiden Untertypen R,R und S,S war auf dieser Längenskala nicht möglich.

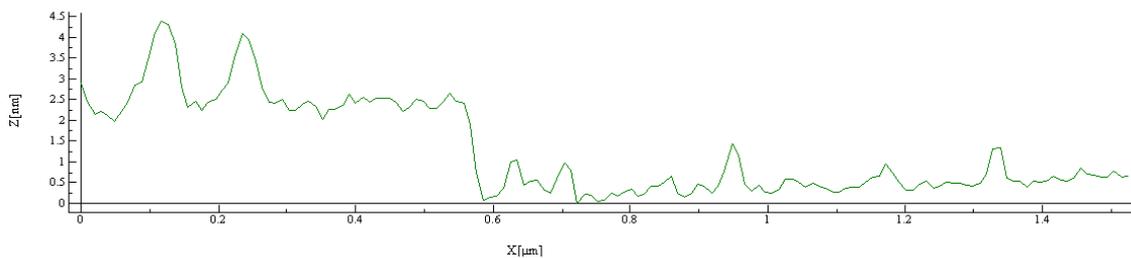
5.5. Dendritförmige Moleküle

Die erst 2007 von Dr. Ma in der Gruppe von Prof. Dr. Bäuerle synthetisierten Moleküle [23] wurden ebenfalls auf Strukturen im Mikrometer-Bereich untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine ca. $4 \cdot 10^{-6}$ M-Lösung in Chlorobenzol dieser Moleküle auf Glimmer mit dem Spin-Coater aufgebracht. Ein charakteristisches Bild, das dabei entsteht, ist in Abbildung 5.7 zu sehen.



(a) Topographie
 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$
z-Skala: 61 nm

(b) Phase



(c) Schnitt durch (a)

Abbildung 5.7.: Dendritmoleküle 90TT auf Glimmer. Der Molekülfilm zeigt Entzerrung. Es sind große Inseln sichtbar, die einzelne Lagen erkennen lassen. Die gesamte restliche Fläche ist gleichmäßig mit flachen, kleinen Inselchen bedeckt.

Das Auffälligste ist die Existenz von großen Inseln, deren Randform Entnetzung vermuten lässt. Die Höhe der Inseln ist nicht beliebig, sondern lässt verschiedene Schichten vermuten. Bedenkt man eine theoretisch vorhergesagte Höhe von ca. 3 nm (bei 0 K und ohne Substrat gerechnet), so bestehen die Inseln in der gezeigten Abbildung aus monomolekularen Schichten; jede ca. 1,5 nm hoch.

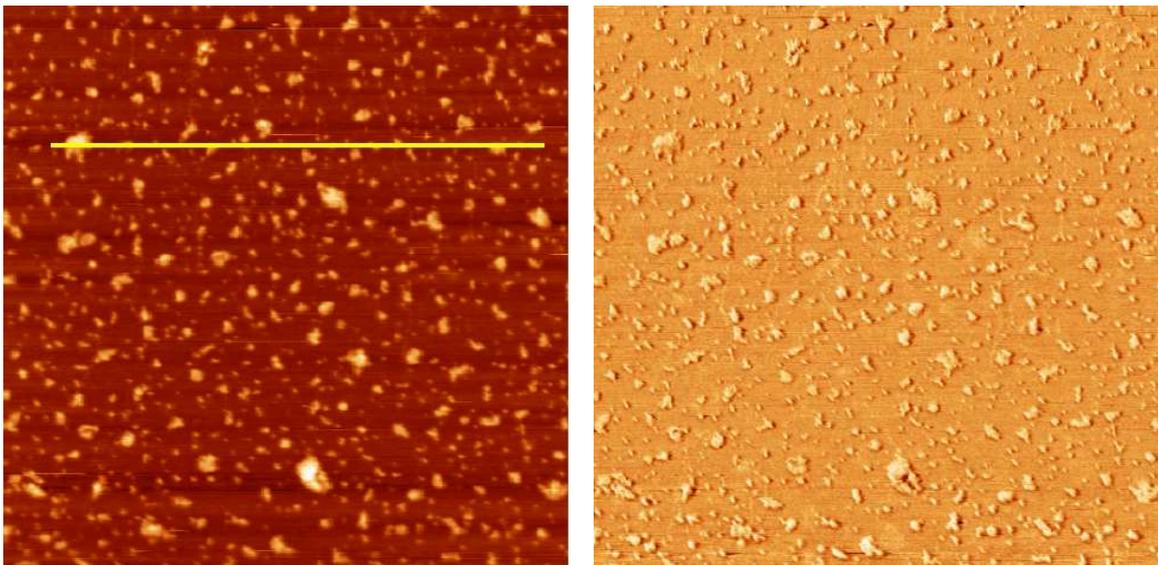
Wie schon in Abschnitt 2.4.2 auf Seite 10 erwähnt sind die Arme dieser Moleküle nicht vollkommen steif. Die 3-dimensionale Form eines Moleküls wird durch die Wechselwirkungskräfte mit der Oberfläche bei der Adsorption verändert und flacher werden. Ein 3-dimensionales Molekül mit einer berechneten Höhe von 3 nm ohne Substrat könnte durchaus als 1,5 nm hohe Scheibe auf einem Substrat enden.

Im Schnittbild erkennt man also 3 Monolayer der Moleküle. Die gesamte restliche Fläche ist gleichmäßig mit kleinen, ca 1,5 nm hohen Inselchen bedeckt. Dies ist noch besser in Abbildung 5.8 auf der nächsten Seite zu erkennen.

Auch hier bedecken die Dendritmoleküle die gesamte Fläche des Substrates. Sie haben sich in kleinen Inseln mit einer einheitlichen Höhe von ca. 15 Å angeordnet. Dies deutet auf eine einzelne Monolage der Moleküle hin. Der Durchmesser der Inseln variiert zwar etwas stärker, ist aber etwa 20-30 nm. Dies bedeutet, dass jede Insel nur wenige Dendritmoleküle beinhaltet, die sich aneinander, aber nicht aufeinander anlagern.

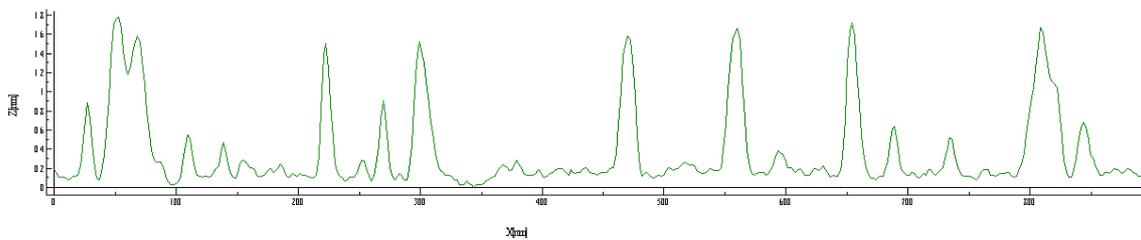
Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Molekül-Substrat-Wechselwirkungen stärker als die Molekül-Molekül-Wechselwirkung sind.

Diese Probensystem ist prädestiniert für die Untersuchung mit einem kombinierten AFM/STM, wie es jetzt am Institut zur Verfügung steht, weil die Dendritmoleküle aufgrund ihrer vielen konjugierten Bindungen exzellente halbleitende Eigenschaften aufweisen. Darüber hinaus kommt ihre Größe und die Größe der von ihnen gebildeten Inseln einer Untersuchung mit dem AFM entgegen. Leider war eine Untersuchung der elektrischen Eigenschaften dieser Dendritmoleküle mit dem kombinierten AFM/STM aus Zeitgründen nicht mehr möglich.



(a) Topographie
1 μm x 1 μm
z-Skala: 4,7 nm

(b) Phase



(c) Schnitt durch (a)

Abbildung 5.8.: Dendritmoleküle 90TT bedecken das Substrat Glimmer gleichmäßig mit kleinen Inselchen. Die Höhe der Inseln ist in etwa gleich, 15 Å.

6. Kombinierte AFM/STM-Messungen

6.1. Stufen der Inbetriebnahme

Das neu aufgebaute Mikroskop wurde verschiedenen Tests unterzogen, um sicherzugehen, dass es korrekt funktioniert.

Der erste Test war der Betrieb im reinen AFM-Kontakt-Mode. Dies war nach Fertigstellung des Veeco-CSEM Adapters möglich und es konnten auch verschiedene Proben, von denen die Topographie bekannt war, abgebildet werden. Mit Hilfe von Testgittern für Lateral- und Höhenkalibrierung wurde damit zudem noch überprüft, ob der Piezo richtig angesteuert wird. Zu diesem Zweck existiert für jeden Piezo ein sogenanntes Scannerfile, indem für jede der drei Raumrichtungen getrennt die „*sensitivity*“ z.B. in nm/V eingetragen ist. Dies gibt die Längenänderung pro angelegter Spannung an. Die Werte erhält man vom Hersteller des Piezos – sie sollten jedoch nur als Anhaltspunkt dienen und mit den oben erwähnten Testgittern überprüft und korrigiert werden. Dies wurde für zwei Veeco-Piezos ausgeführt. Die Werte und damit für maximal angelegte Hochspannungen von $\pm 128 \text{ V}$ auch die maximal mögliche Scanbereiche sind in Tabelle 6.1 auf der nächsten Seite und 6.2 auf der nächsten Seite zu finden.

Die nächste Stufe war der STM-Betrieb mit einem nachgebauten Cantilever-Halter aus Plexiglas, an dem auch eine STM-Drahtspitze angebracht werden konnte. Verwendet wurde ein Platin-Rhodium Draht mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Hauptzweck der Verwendung eines solchen Drahtes war die Tatsache, dass die gesamte Anordnung im Vergleich mit einem Cantilever, der sich immer (mindestens thermisch) bewegt, eine viel größere Stabilität aufweist und einfacher in Tunnelkontakt gebracht werden kann. Ein STM-Betrieb war möglich, die Bildqualität war jedoch sehr schlecht, was wahrscheinlich an dem in Abschnitt 4.2.1 auf Seite 32 beschriebenen selbstgebauten Strom-Spannungs-Wandler lag. Dieser wurde dann durch den kommerziellen Patch-Clamp-Amplifier ersetzt, dessen Vorzüge schon in Abschnitt 4.2.1 auf Seite 32 beschrieben wurden. Dies steigerte die Qualität der Bilder ganz erheblich.

Tabelle 6.1.: Veeco Scanner 652D: Sensitivity der drei Raumrichtungen und der daraus resultierende maximale Scanbereich bei einer angelegten Spannung von maximal ± 128 V. Dies entspricht der Maximalspannung des CSEM-Controllers.

Scanrichtung	Sensitivity $\text{\AA}/V$	max. Scan-Bereich μm
X	331	8,47
Y	389	9,96
Z	90	2,30

Tabelle 6.2.: Veeco Scanner 651A: Sensitivity der drei Raumrichtungen und der daraus resultierende maximale Scanbereich bei einer angelegten Spannung von maximal ± 128 V. Dies entspricht der Maximalspannung des CSEM-Controllers.

Scanrichtung	Sensitivity $\text{\AA}/V$	max. Scan-Bereich nm
X	23,5	601,6
Y	23,8	609,3
Z	13,9	355,8

Nachdem der STM-Betrieb mit einer Drahtspitze möglich und stabil war, wurde der Draht als nächstes durch einen elektrisch kontaktierten Cantilever ersetzt. Es wurden Cantilever der Firma Nanosensors vom Typ PPP-EFM-20 verwendet, die eine beidseitige Beschichtung mit Platin-Iridium aufweisen. Einige charakteristische Daten über diese Cantilever sind in Tabelle 6.3 zu finden.

Tabelle 6.3.: Einige charakteristische Daten der verwendeten Cantilever PPP-EFM-20 der Firma Nanosensors.

Hersteller	Nanosensors
Bezeichnung	PPP-EFM-20
Material	n-dot. Silizium
Leitfähigkeit	0,01–0,02 Ωcm
Länge	$225 \pm 10 \mu\text{m}$
Breite	$28 \pm 7,5 \mu\text{m}$
Dicke	$3,0 \pm 1 \mu\text{m}$
Resonanzfrequenz	45–115 kHz
Federkonstante	0,5–9,5 N/m
Spitzenhöhe	10–15 μm
Beschichtung beidseitig	PtIr

Die anfänglich verwendeten Cantilever des Typs PPP-CONTPt, die eine wesentlich kleinere Federkonstante (max. $0,2 N/m$) aufweisen, wurden nicht weiter verwendet, weil kein stabiler Scanbetrieb möglich war. Es zeigte sich, dass zwar ein stabiler Tunnelkontakt möglich war, allerdings war der Tunnelstrom zeitlich überhaupt nicht mehr stabil, sobald die Scanbewegung eingesetzt hatte. Wahrscheinlich gerät der Cantilever durch die Scanbewegung in Schwingungen, deren Amplitude um so größer ist je kleiner die Federkonstante ist. Bedenkt man jetzt noch, dass der Tunnelstrom exponentiell vom Abstand Spitze-Probe abhängt, so ist verständlich, dass die Federkonstante des Cantilevers nicht viel kleiner als die in Tabelle 6.3 angegebenen $0,5\text{--}9,5 N/m$ sein sollten. Andreas Kleiner¹ verwendete für seine Arbeiten ebenfalls diese Cantilever und hat eine mittlere Federkonstante von ca. $3 N/m$ ausgemessen².

¹Ebenfalls Institut für Experimentelle Physik, Universität Ulm.

²Dies ist mit Hilfe der Resonanzfrequenz leicht auszurechnen. Es bestimmte die Resonanzfrequenzen mit einem DI Dimension 3000 AFM.

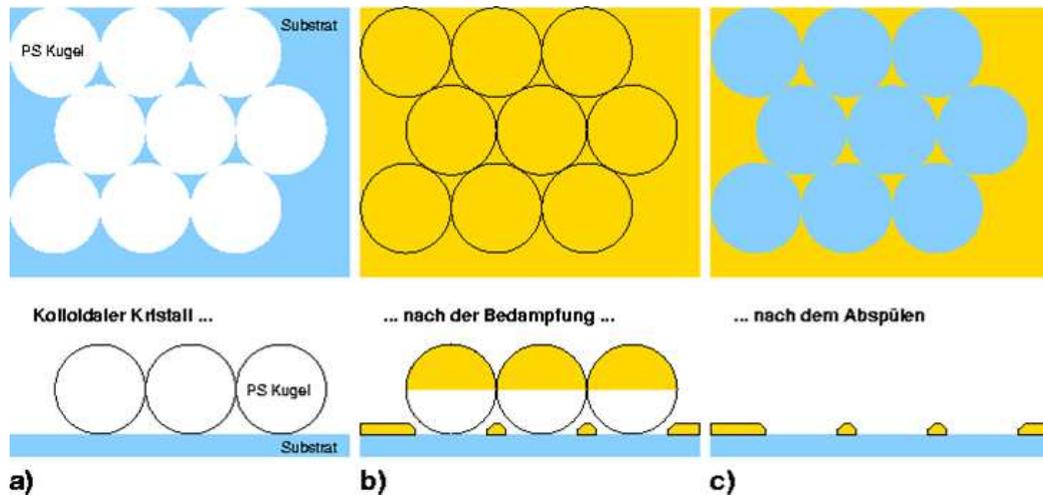


Abbildung 6.1.: Dies ist eine schematische Darstellung der Herstellung von Fischer-Projection-Pattern. Dabei werden Polystyrol-Kügelchen, die hexagonal dichtest gepackt liegen (a), mit einer dünnen Schicht Metall bedampft (b) und die Kugeln dann in einem Ultraschallbad abgewaschen. Es entsteht ein Substrat, auf dem dreieckige Metallinseln in ebenfalls hexagonaler Anordnung liegen (c). Die obere Abbildung ist immer die Draufsicht, die untere Abbildung eine Seitenansicht.

6.2. Messungen im kombinierten AFM/STM-Modus

Um den kombinierten AFM/STM-Betriebsmode zu testen, benötigt man eine Probe, die lateral eine sehr stark variierende Leitfähigkeit aufweist. Idealerweise leitet die Probe nur in bestimmten (kleinen) Bereichen nicht, ansonsten sehr gut. Eine Möglichkeit, eine solche Probe herzustellen, ist die Verwendung von sogenannten Fischer-Pattern, oder die Vorstufe dazu - kolloidale Kristalle. Die Herstellung solcher Fischer-Pattern ist in Abbildung 6.1 schematisch angedeutet.

Dabei bringt man Polystyrol (PS)-Kügelchen mit einem Durchmesser von einigen Hundert Nanometern bis einigen Mikrometern in einem Tropfen Flüssigkeit auf ein Substrat (Glas oder Silizium). Das Lösungsmittel verdampft, der Tropfen wird kleiner und durch die dadurch entstehenden Oberflächenkräfte ordnen sich die Kügelchen idealerweise dichtest gepackt, also hexagonal, in einer einzigen Monolage an. Diese Kugelschicht wird dann senkrecht von oben mit einer dünnen Metallschicht (5–100 nm) bedampft. Entfernt man nun die Kugeln in einem Ultraschallbad z.B. in Ethylmethylketon (EMK) und dann Ethanol, so bleiben charakteristische dreieckige Inseln aus Metall auf dem Substrat zurück, die ebenfalls hexagonal angeordnet

sind. Dies bezeichnet man als Fischer-Projection-Pattern (FPP). Leider sind die Inseln nicht immer in direktem Kontakt mit der Nachbarinsel, so dass eine elektrische Kontaktierung aller Inseln nicht möglich ist. Dies ist leider eine Voraussetzung für Tunnelmikroskopie.

Man kann die Kugeln vor dem Bedampfen aber in einem Plasma anätzen, so dass sie kleiner werden. Die Kugeln bleiben dabei auf ihrem Platz, berühren sich aber nicht mehr. Dadurch erhält man einen Metallfilm, der an den Stellen Löcher aufweist, an denen eine Kugel beim Bedampfen war. Dr. Manuel R. Gonçalves³ stellt mit Erfolg solche Fischer-Pattern und kolloidale Kristalle her und Dr. Alfred Plettl⁴ ist in der Lage, diese Kristalle anzuätzen. Darüber hinaus ist die Arbeitsgruppe um Dr. Plettl im Moment nahezu als einzige in der Lage, die Ätzrate linear mit der Ätzzeit durchzuführen, so dass hierbei die Größe der verbleibenden Kugeln genau einstellbar ist.

Nach dem Bedampfen mit einer 30 nm-Goldschicht und anschließendem Ultraschallbad in EMK und Ethanol sah die Probe wie in Abbildung 6.2 auf der nächsten Seite aus.

Die Aufnahme wurde mit einem Veeco Multimode AFM im Tapping-Mode gemacht. Man erkennt deutlich hexagonal angeordnete Kugeln, deren anfänglicher Durchmesser von 400 nm um ca. die Hälfte durch das Ätzen reduziert wurde, was man im Schnittbild (c) sehen kann. Anschließend wurde eine ca. 30 nm dicke Goldschicht aufgedampft. Dies erklärt auch die granuläre Struktur der Oberfläche. Leider sind die Kugeln immer noch vorhanden, obwohl die Probe im Ultraschallbad war. Die Kugeln waren aufgrund eines zu starken Ätzevorganges so sehr mit dem Glassubstrat verbunden, dass sie auch nicht mehr durch das Ultraschallbad gelöst werden konnten. Ein weiterer Ätzversuch mit weniger Plasmaleistung und kürzerer Ätzzeit ist in Abbildung 6.3 auf Seite 71 zu sehen. Diese Aufnahme zeigt deutlich, dass jetzt ungefähr die Hälfte der Kugeln abgewaschen werden konnte. Die Aufnahme ist mit einem neuen AFM der Firma WiTeC⁵ im Tapping-Mode entstanden. Die Abbildungsqualität ist durch den mechanischen Aufbau des WiTeC-Gerätes begrenzt.

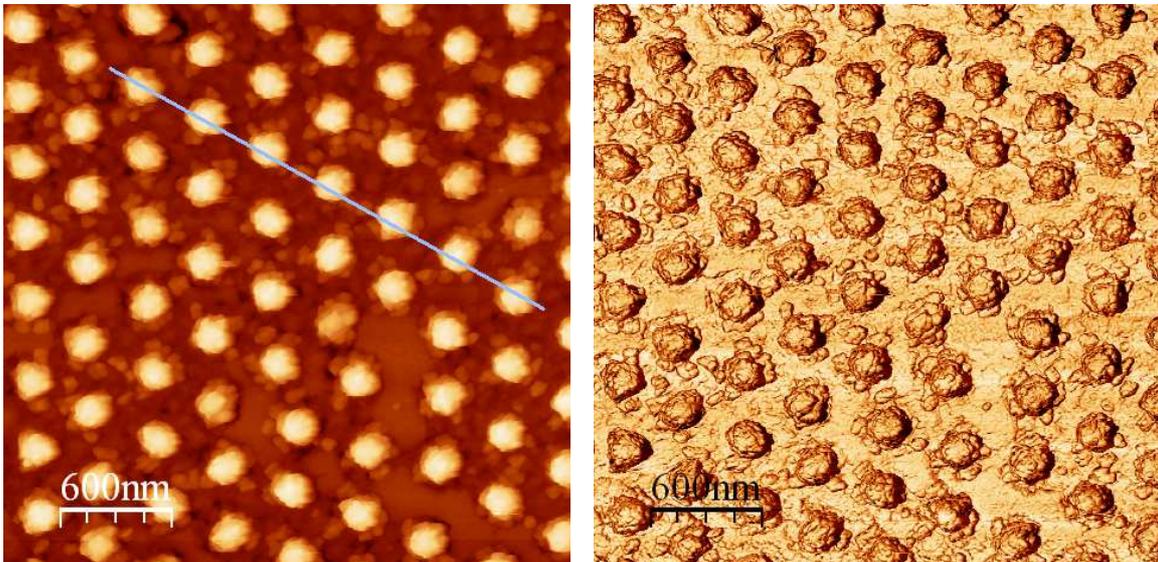
Einen kleineren Ausschnitt der gleichen Probe, jetzt allerdings wieder mit dem für kleine Scanbereiche wesentlich besser geeigneten Multimode-AFM, sieht man in Abbildung 6.4 auf Seite 72.

Es sind an den Stellen, an denen keine Kugeln mehr sind, Löcher im Metallfilm

³Ebenfalls Institut für Experimentelle Physik, Universität Ulm.

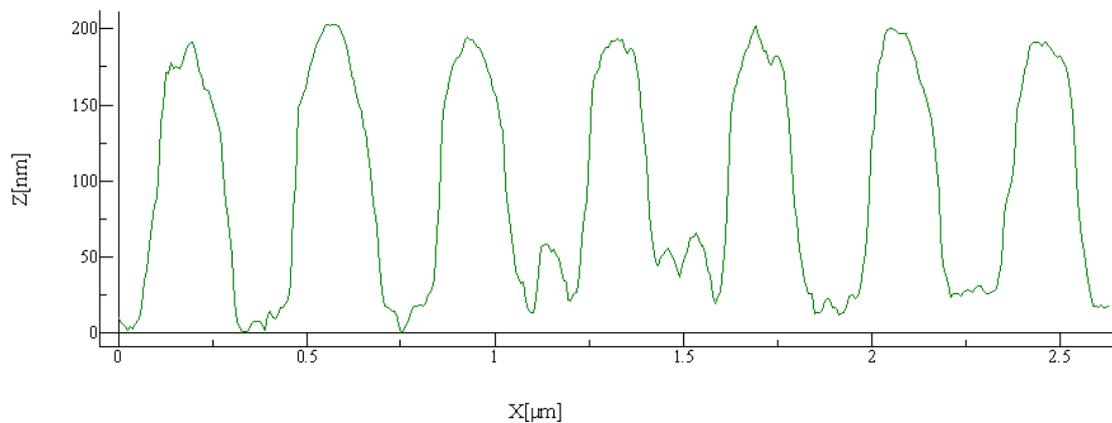
⁴Institut für Festkörperphysik, Universität Ulm.

⁵Eine Unternehmensneugründung aus dem Institut für Experimentelle Physik der Universität Ulm. Beheimatet in Ulm-Jungingen.



(a) Topographie
 $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$
z-Skala: 270 nm

(b) Phase



(c) Schnitt durch (a)

Abbildung 6.2.: Erster Versuch des Herstellens einer Probe mit hexagonal angeordneten Löcher. Leider ließen sich die Kugeln nicht abwaschen. Substrat ist ein Glasdeckplättchen, es wurden Kugeln mit 400 nm Durchmesser verwendet, sie wurden angeätzt und anschließend mit ca. 30 nm Gold bedampft. Zur Abbildung wurde ein Multimode AFM im Tapping-Mode verwendet.

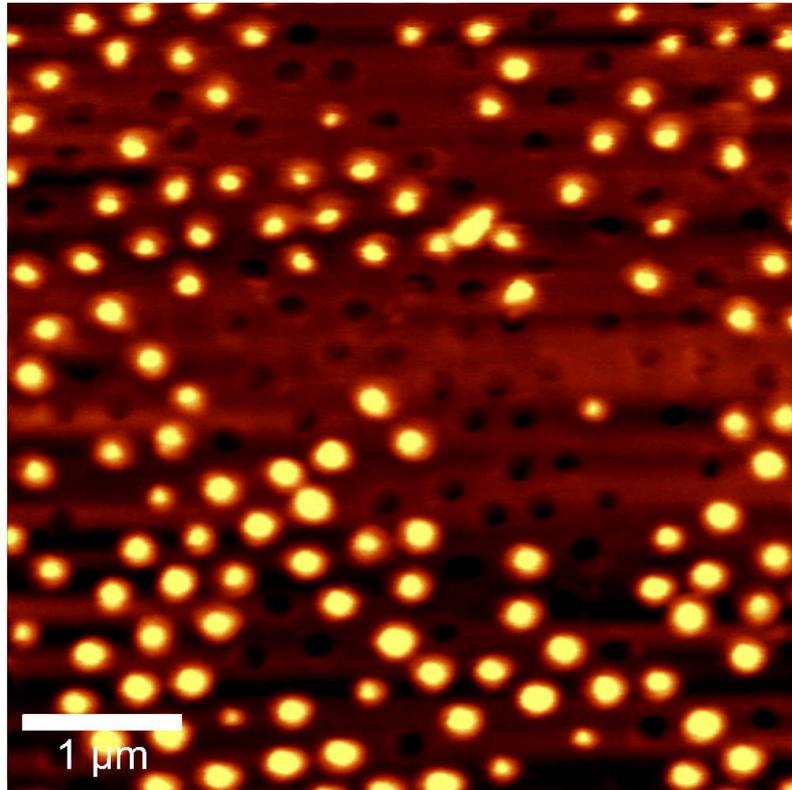
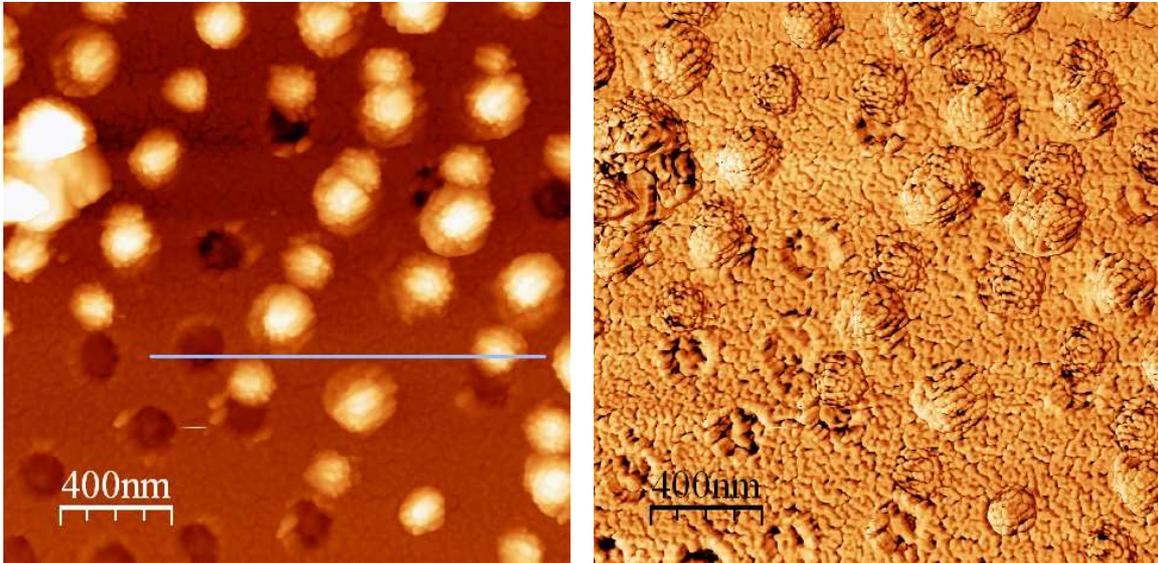


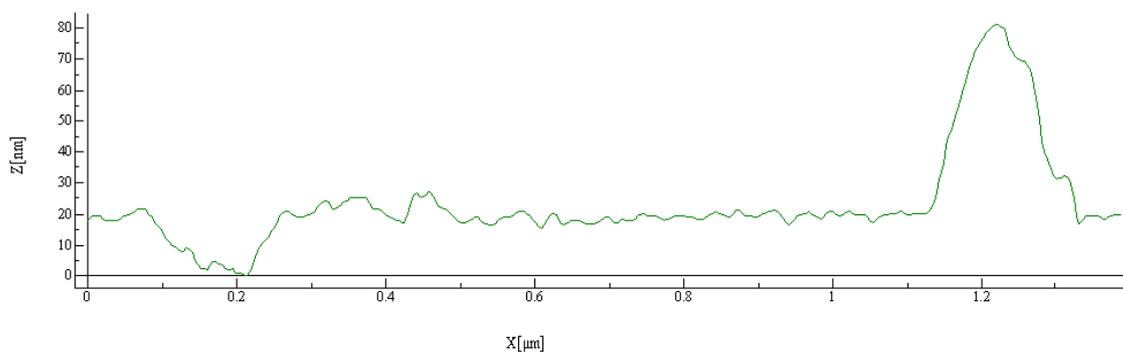
Abbildung 6.3.: Topographie, $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$
z-Skala: 80 nm

Ein weiterer Versuch, einen löchrigen Metallfilm herzustellen. Probenpräparation war wie im vorhergehenden Fall, nur das Ätzen wurde nicht so lange und mit weniger Leistung durchgeführt. Dadurch sind beim Abwaschen jetzt ungefähr die Hälfte der Kugeln abgelöst worden. Man erkennt deutlich die Löcher in den Bereichen, in denen jetzt keine Kugeln mehr da sind. Die Aufnahme entstand mit einem WiTeC-AFM neuester Bauart im Tapping-Mode. Die Abbildungsqualität ist durch einen großen $100\ \mu\text{m}$ -Scantisch begrenzt.



(a) Topographie
 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$
z-Skala: 100 nm

(b) Phase



(c) Schnitt durch (a)

Abbildung 6.4.: Gleiche Probe wie in der vorherigen Abbildung. Jetzt abgebildet mit dem für kleinere Scanbereiche besser geeigneten Multimode AFM. Es sind deutlich Bereiche erkennbar, an denen keine Kugeln beim Bedampfen waren. Dort sind jetzt Löcher im ca. 30 nm dicken Goldfilm zu sehen.

erkennbar, die idealer Weise bis auf das Glassubstrat hinunter reichen. Diese Probe wurde mit dem selbstgebauten kombinierten AFM/STM abgebildet und das Ergebnis ist in Abbildung 6.5 auf der nächsten Seite zu sehen.

Teilbild (a) ist die Topographie, Teilbild (b) ist das Deflection-Signal, also die Durchbiegung des Cantilevers und Teilbild (c) zeigt den Tunnelstrom. Alle drei Bilder wurden simultan aufgenommen. Anhand dieser Messungen kann belegt werden, dass der kombinierte AFM/STM-Betriebsmode richtig arbeitet.

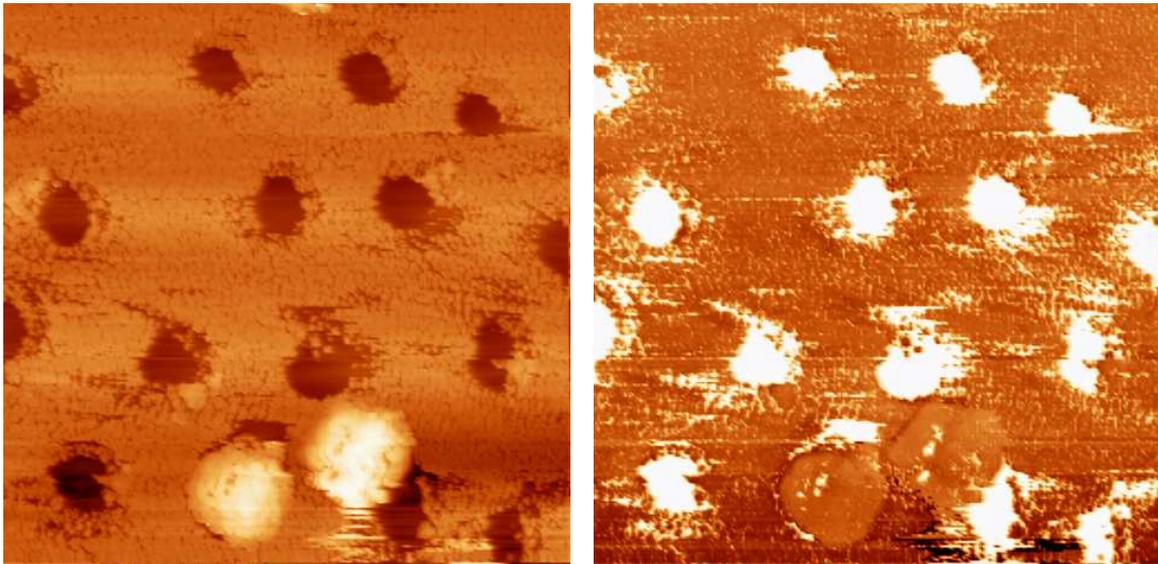
Im Topographiebild erkennt man mehrere Löcher (dunkler als der Hintergrund) und zwei Kugeln, die offensichtlich nicht abgewaschen werden konnten. Betrachtet man jetzt das Tunnelstrom-Bild (c), so erkennt man, dass der Tunnelstrom bei jedem Loch deutlich einbricht⁶. Ein sinkender Tunnelstrom im STM-Betrieb bedeutet, dass die Spitze, in diesem Fall der Cantilever, näher an die Probe herangefahren wird, um den Tunnelstrom auf seinem Soll-Wert zu halten. Dies geschieht auch, wie man im Deflection-Bild (b) sehen kann. Der Cantilever wurde in jedem Loch so weit an die Probe angenähert, bis er in Kontakt mit der Probe kommt und die Durchbiegung ein bestimmtes Maß erreicht. Ohne den kombinierten Betriebsmodus würde sich der Piezo bis zum Anschlag ausdehnen, die Durchbiegung würde immer größer werden und im schlimmsten Fall würde der Cantilever einfach abbrechen. Im kombinierten Betriebsmodus übernimmt ab einer bestimmten Durchbiegung die AFM-Abstandregelung; das Abscannen erfolgt in diesen Bereichen also Kraftgeregelt. Die größere Durchbiegung in den Löchern ist im Deflection-Bild (b) deutlich sichtbar. Die Löcher sind jetzt „heller“ als der Untergrund. Die Teilbilder Deflection-Signal (b) und Tunnelstrom (c) sind gewissermaßen komplementär zueinander.

Interessanter Weise ist es nicht schlimm, dass zwei Kugeln übrig geblieben sind - ganz im Gegenteil. Auch die Abbildung der beiden Kugeln ist konsistent zu den oben gemachten Ausführungen. Die Kugeln sind im Topographie-Bild deutlich zu sehen, im Deflection-Bild nur schwach und im Tunnelstrom-Bild überhaupt nicht. Im Deflectionsignal sieht man nur die Kanten der Kugeln. Dies ist ein Regelartefakt bei nicht absolut idealen Reglereinstellungen. Der größte Fehler beim Abscannen der Oberfläche wird immer dann gemacht, wenn sich die Topographie schnell sehr stark ändert, also sind alle Kanten besonders sichtbar.

Im Tunnelstrom-Bild sind die Kugeln überhaupt nicht sichtbar, weil sie ebenso wie der komplette Hintergrund mit Metall bedeckt sind und gut leiten.

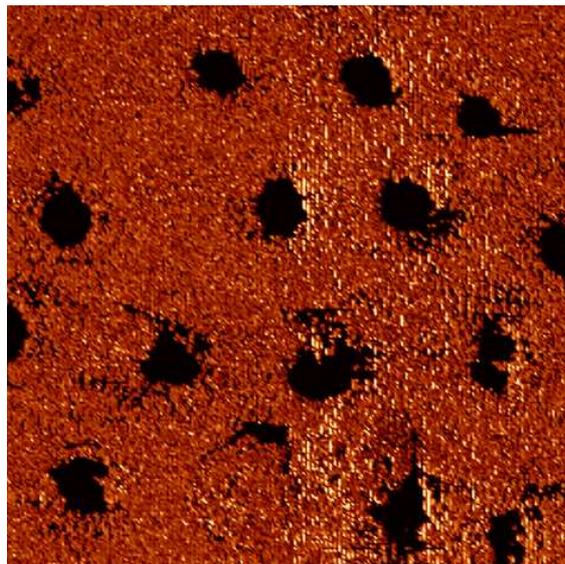
In Abbildung 6.6 auf Seite 75 ist nochmals das Tunnelstrom-Bild der ersten besprochenen kombinierten Messung (Abbildung 6.5 auf der nächsten Seite) zu sehen; zusammen mit einem Schnitt durch das Bild entlang der eingezeichneten Linie.

⁶ja er geht sogar bis auf Null zurück. Siehe Abbildung 6.6 auf Seite 75 und die Beschreibung dazu.



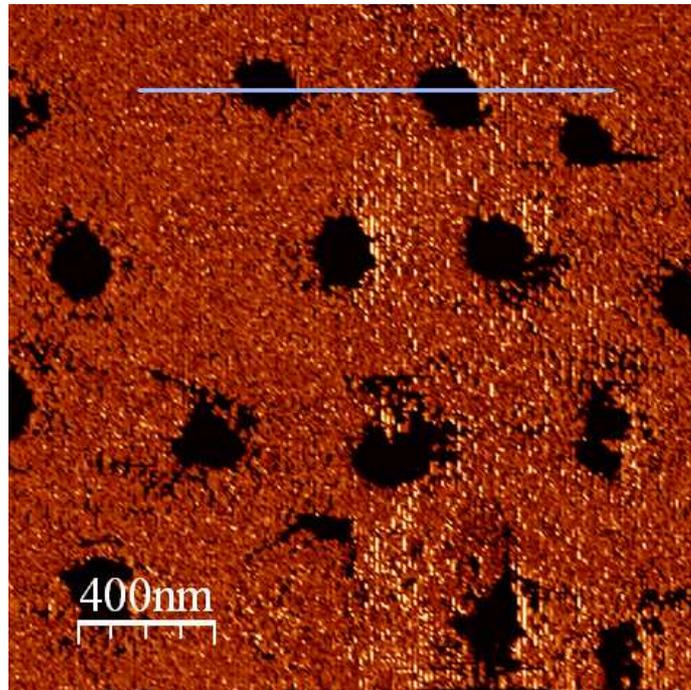
(a) Topographie
 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$
z-Skala: 180 nm

(b) Deflection-Signal

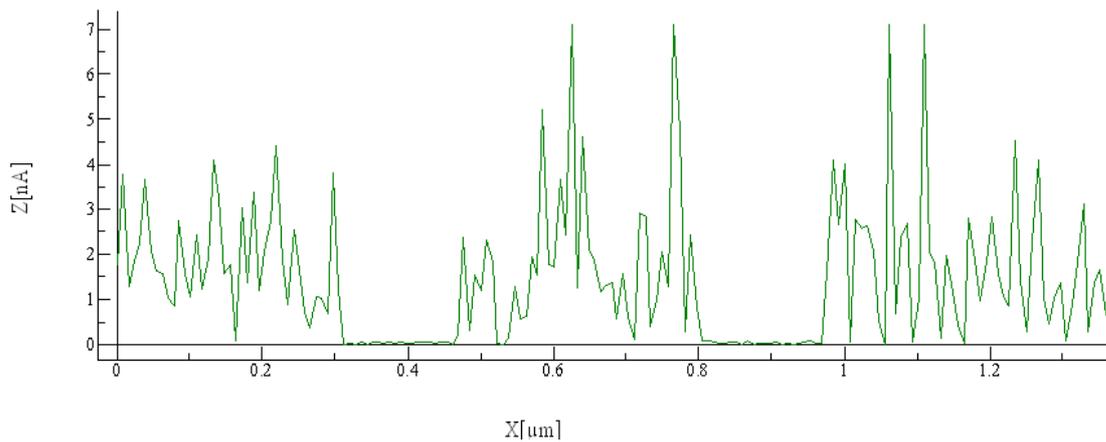


(c) Tunnelstrom
z-Skala: 7 nA

Abbildung 6.5.: Kombinierte AFM/STM-Messung der selben Probe wie in den vorhergehenden zwei Abbildungen. Zu sehen sind die Topographie (a), das Deflection-Signal (b) und das Tunnelstrom-Bild (c). Alle drei Bilder wurden simultan aufgenommen. In den Löchern geht der Tunnelstrom sehr stark zurück und gleichzeitig ist dort das Deflection-Signal sehr groß. Weitere Erklärungen sind im Text zu finden.



(a) Tunnelstrom
 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$
z-Skala: 7 nA



(b) Schnitt durch (a)

Abbildung 6.6.: Kalibrierung des Tunnelstrom-Bildes. Tunnelstrom geht in den Löchern tatsächlich auf Null zurück. Damit ist in diesen Bereichen kein reiner STM-Betrieb möglich.

Man erkennt, dass der Tunnelstrom in den beiden Löchern auf Null zurückgeht. In diesen Bereichen ist definitiv kein STM-Betrieb möglich. Dieses Bild wurde in z-Richtung korrekt kalibriert, d.h. die z-Richtung ist in nA angegeben.

Um dies durchführen zu können, müssen die vom 16bit A/D-Wandler aufgenommenen Werte, die in beliebigen quantisierten Einheiten (a.u.) vorliegen, in Spannungen in Volt umgerechnet werden. Da hierfür keine Dokumentation existiert (es liefert ja ein fremder AFM-Kopf die Signale) wurden simulierte Bilder aufgenommen, indem konstant 0 V und 5 V auf die Eingänge gegeben wurden. Ergebnis war ein möglicher Eingangsbereich von -10 V bis +10 V, was 0 bzw. 32768 a.u. entspricht. Für die Umrechnung der internen Einheiten nach Volt ergibt sich damit

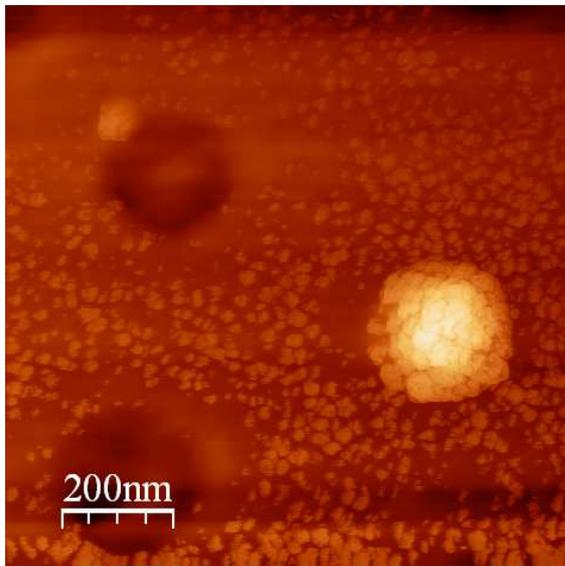
$$U = \frac{10 \text{ V}}{16384} \cdot (a.u.) - 10 \text{ V} \quad (6.1)$$

Diese Spannung hat der Strom-Spannungs-Wandler (der Patch Clamp Amplifier) erzeugt. Der Umwandlungs- und Verstärkungsfaktor kann dort eingestellt werden und es wurde z.B. $0,05 \frac{\text{V}}{\text{nA}}$ verwendet. Mit dem Kehrwert, also $20 \frac{\text{nA}}{\text{V}}$, kann die obige Spannung dann in einen Tunnelstrom umgerechnet werden und die z-Skala entsprechend kalibriert werden.

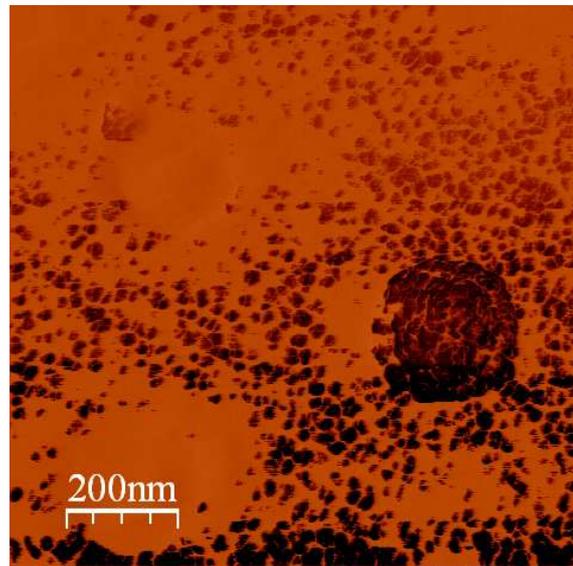
Um die soeben beschriebene Kalibrierung des Tunnelstrom-Bildes zu überprüfen, wurde mit der Software WSXM [18] der mittlere z-Wert des kalibrierten Bildes aus Abbildung 6.6 auf der vorherigen Seite bestimmt. Das Ergebnis ist $\langle I_{\text{tunnel}} \rangle = 1,488 \text{ nA}$, und dies stimmt exzellent mit dem eingestellten Soll-Wert des Tunnelstromes von 1,5 nA überein.

In Abbildung 6.7 auf der nächsten Seite ist eine andere Stelle der gleichen Probe wie vorher dargestellt.

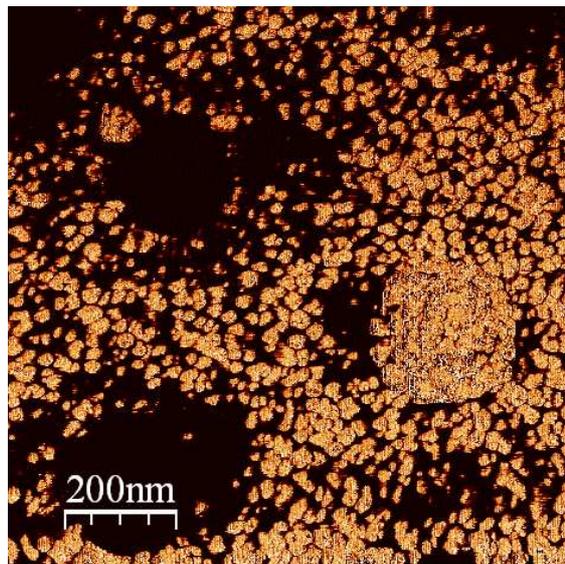
Es ist eine Kugel und zwei Löcher zu sehen. Auch hier sind das Deflection- und das Tunnelstrom-Bild komplementär zueinander, jedoch ist der Schwellwert (setpoint) der AFM-Regelung anders gewählt. Hier übernimmt die AFM-Abstandsregelung viel früher als in Abbildung 6.5 auf Seite 74. Der Anteil der STM-geregelten Bewegung ist in dieser Aufnahme viel geringer als in der vorherigen Aufnahme. Dieser Anteil wäre z.B. der helle Anteil des Tunnelstrom-Bildes oder der „schwarze“ Anteil im Deflection-Bild. Man erhält also in diesem kombinierten AFM/STM-Modus zusätzlich zur Topographie auch noch Informationen über die Leitfähigkeit der Probe oder vielleicht genauer über die Verteilung der Leitfähigkeit der untersuchten Probe.



(a) Topographie
 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$
z-Skala: 63 nm



(b) Deflection-Signal



(c) Tunnelstrom
z-Skala: 3,4 nA

Abbildung 6.7.: Andere Stelle der Löcherprobe. Ebenfalls kombinierte AFM/STM-Messung, jetzt aber mit anderen Regeleinstellungen, so dass die Kraftregelung sehr früh eingesetzt. Es wurde ein neuer Cantilever verwendet und die Anzahl der Pixel auf 512 verdoppelt.

6.3. Fazit der kombinierten AFM/STM-Messungen

Es wurde ein kombiniertes AFM/STM aufgebaut, das die simultane Erfassung von Topographie, Durchbiegung des Cantilevers und des Tunnelstroms erlaubt. Die verwendete Abstandsregelung ist die eines STMs, wenn die Probenstelle leitfähig genug ist; ansonsten erfolgt die Abstandskontrolle über die Durchbiegung des Cantilevers, als kraftgeregelt.

Es wurde die Funktionsfähigkeit dieses kombinierten AFM/STMs an einem einfachen Probensystem mit definierten Eigenschaften gezeigt und schon bei diesem System erkennt man das Potential eines solchen Gerätes.

Dies wäre z.B. die Untersuchung von halbleitenden Proben, wie Thiophenverbindungen. Im Prinzip wäre damit eine orts aufgelöste Untersuchung der elektrischen Eigenschaften (Elektronendichten) in den Molekülen möglich. Für ein solches Vorhaben müsste man den kleinen Scanner aus Tabelle 6.2 auf Seite 66 verwenden, der nur ca. 600 nm Scanbereich aufweist (355 nm in z-Richtung).

Bei großer Ortsauflösung und kleinen Scanbereichen variiert die Leitfähigkeit der Moleküle und auch die sehr geringe Schichtdicke von Molekülschichten machen STM-Messungen an Luft beschwerlich. Dies ist mit einem kombinierten AFM/STM einfacher zu bewältigen.

A. Leitungsbelegungen

In den hier folgenden Abbildungen sieht man das Material, das ich von den beiden Herstellerfirmen zur Verfügung gestellt bekommen habe. Diese schlecht zusammenkopierten Zettel waren aber auch Alles, was z.B. Veeco an Support anbieten konnte – oder wahrscheinlich *wollte*.

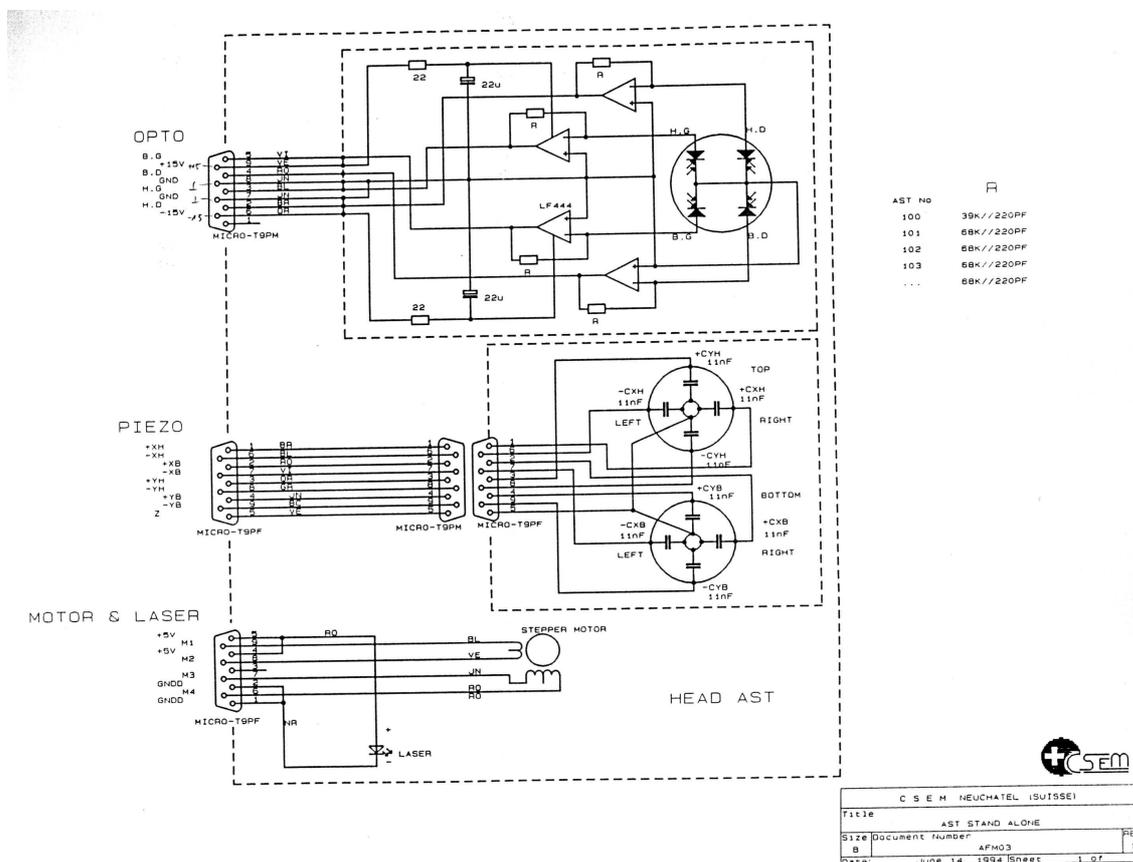


Abbildung A.1.: Leitungsbelegung des CSEM-Kopfes. Dieser Kopf wurde zwar nicht verwendet, aber man hier sehen, wie der CSEM-Controller seinen eigenen Schrittmotor ansteuern würde.

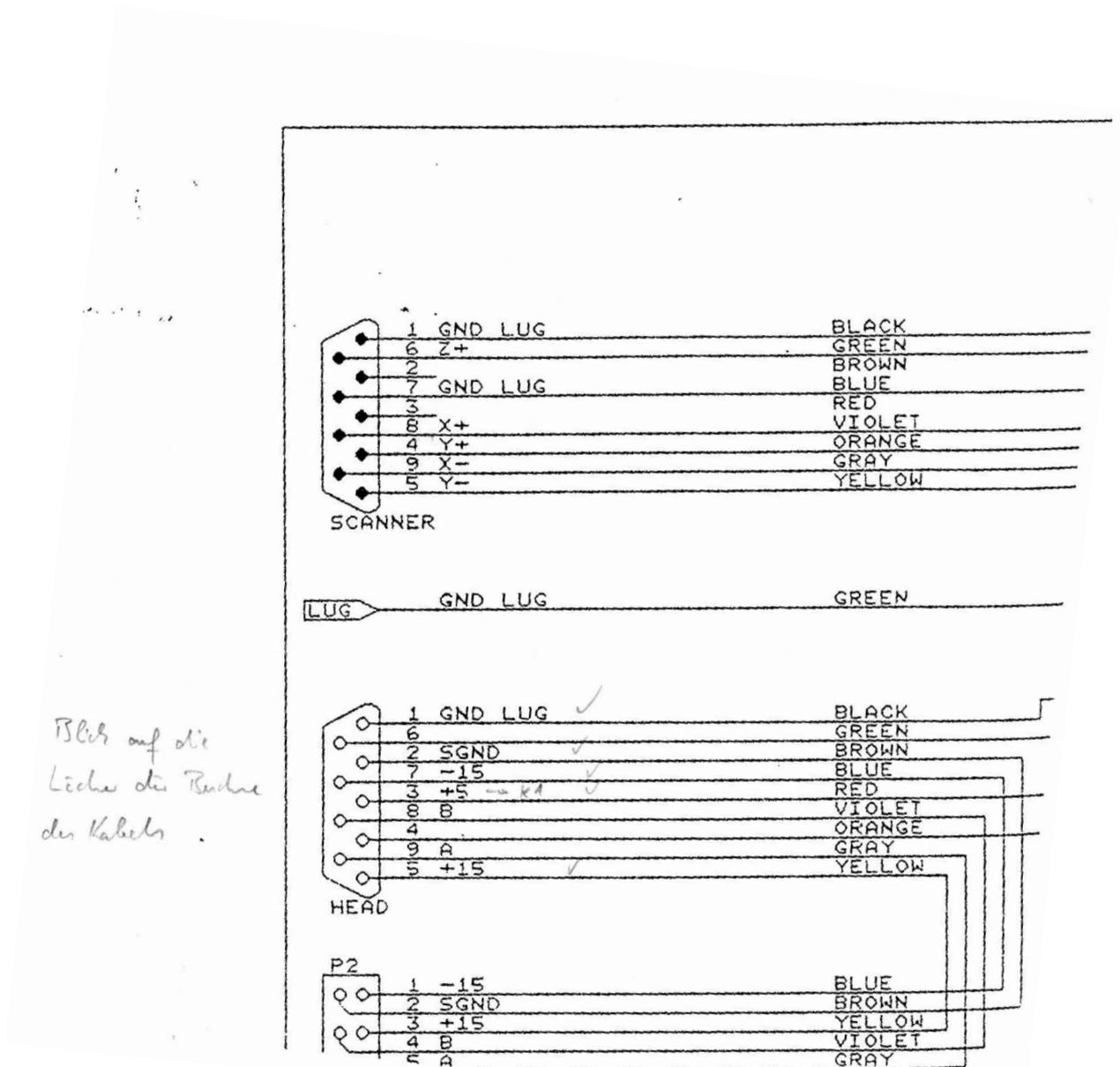


Abbildung A.2.: Dies ist die Leitungsbelegung der beiden kleinen Stecker am NanoscopeII-Kopf. Sie dienen dem Anschluss des Piezoscanners sowie der Stromversorgung des abnehmbaren Kopfes mit Laser, Photodiode usw.

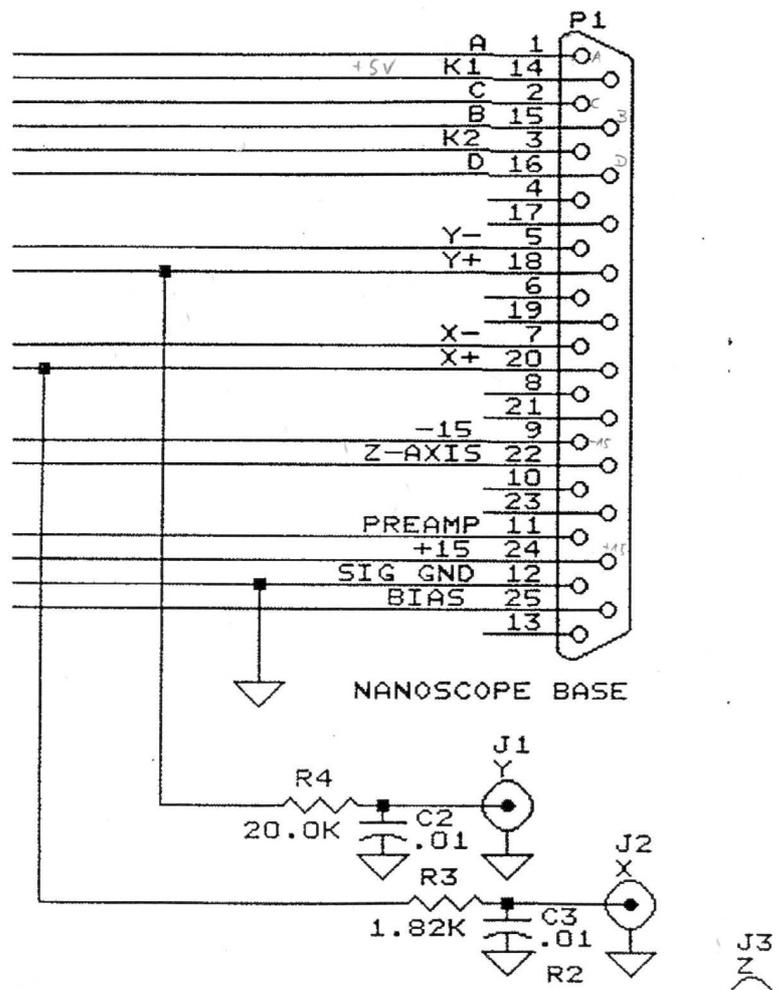


Abbildung A.3.: Leitungsbelegung der Anschlussbuchse des Flachbandkabels vom Controller zum Kopf.

A. Leitungsbelegungen

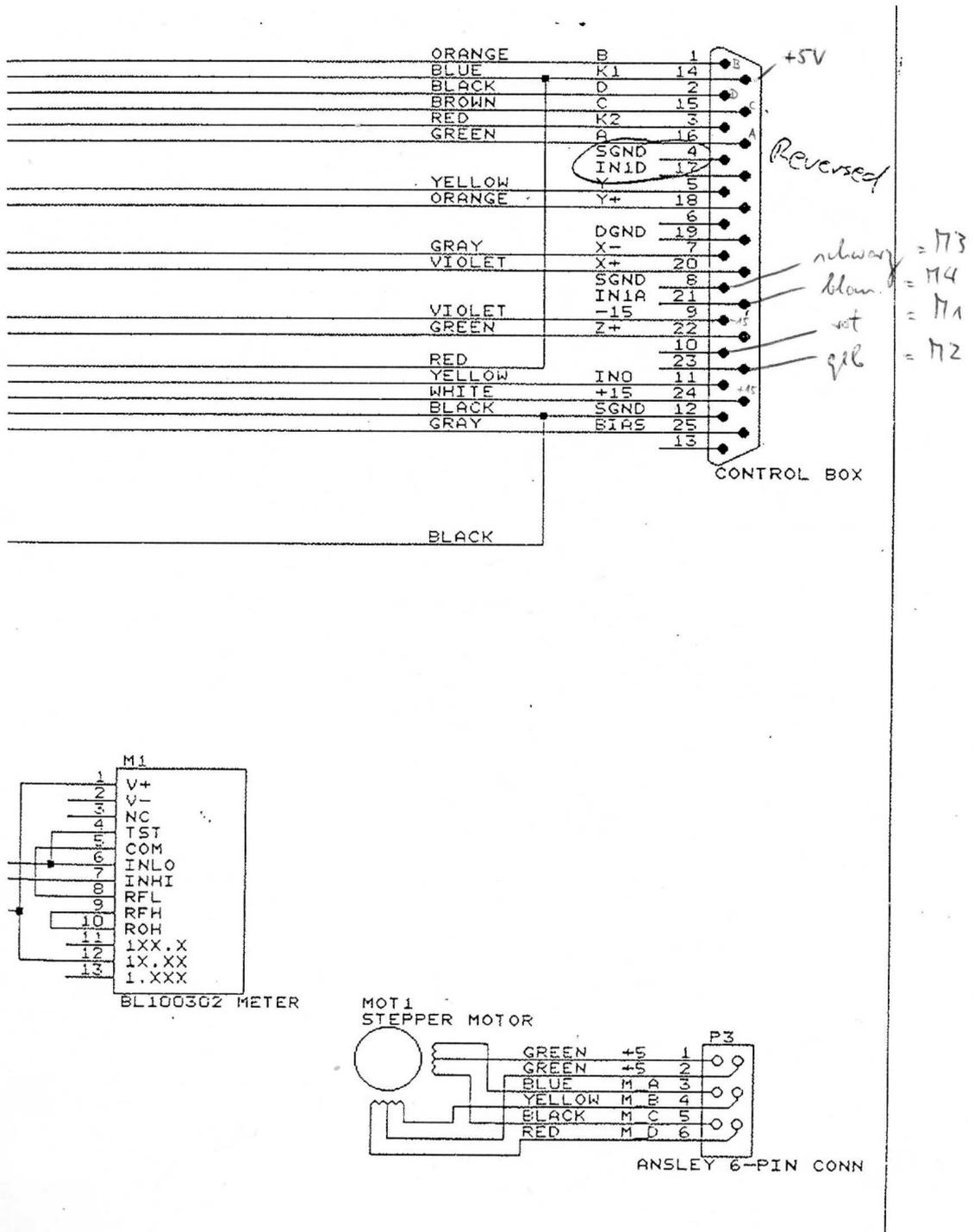


Abbildung A.4.: Innenraumverkabelung und Schrittmotor



Abbildung A.5.: Verkabelung des CSEM-Controllers.



Abbildung A.6.: Verkabelung der selbstgebauten Zwischenbox, Vorderseite. Das Flachbandkabel führt zum NanoscopeII-Kopf. Die 4 Leuchtdioden bilden ein Lauflicht und zeigen eine Hoch- bzw. Abbewegung des Cantilever an.



Abbildung A.7.: Verkabelung der selbstgebauten Zwischenbox, Rückseite. Zu sehen sind die Kabel für Hochspannung, optische Signale und Schrittmotorsteuerung. Alle Kabel sind mit dem CSEM-Controller verbunden. 85

Literaturverzeichnis

- [1] T.R. Albrecht, M.M. Dovek, C.A. Lang, P. Grutter, C.F. Quate, S.W.J. Kuan, C.W. Frank, and R.F.W. Pease. Imaging and Modification of Polymers by Scanning Tunneling and Atomic Force Microscopy. *J. Appl. Physics*, 64(3):1178–1184, 1988.
- [2] M. Ammann and P. Bäuerle. . *Eur. J. Org. Chem.*, :1940–1948, 2006. 7
- [3] F.M. Battiston, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, M. Guggisberger, R. Lüthi, E. Meyer, F. Eggimann, and H.-J. Güntherodt. Combined scanning tunneling and force microscope with fuzzy controlled feedback. *Appl. Phys. A*, 66:S49–S53, 1998. 2, 24
- [4] F.M. Battiston, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Fuzzy controlled feedback applied to a scanning tunneling and force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 72(1):25–27, 1998. 2, 24
- [5] O.P. Behrend, F. Oulevey, D. Gourdon, E. Dupas, A.J. Kulik, G. Gremaud, and N.A. Burnham. Intermittent contact: tapping or hammering? *Appl. Physics A (Materials Science Processing)*, suppl., 66:S219–S221, 1998.
- [6] A. Bilge, A. Zen, M. Forster, H. Li, F. Galbrecht, B.S. Nehls, T. Farrell, D. Neher, and U. Scherf. . *J. Mater. Chem.*, (16):3177–3182, 2006. 7
- [7] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–933, 1986. 13
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49(1):57–61, jul 1982. 13, 18
- [9] N.A. Burnham, O.P. Behrend, F. Oulevey, G. Gremaudi, P.-J. Gallo, D. Gourdon, E. Dupas, A.J. Kulik, H.M. Pollock, and G.A.D. Briggs. How does a tip tap? *Nanotechnology*, 8(2), 1997.

- [10] D. Caras-Quintero and P. Bäuerle. Synthesis of the first enantiomerically pure and chiral, disubstituted 3,4-ethylenedioxythiophenes (EDOTs and corresponding stereo- and regioregular PEDOTs. *Chem. Commun.*, pages 926–927, 2004. 6
- [11] Y.P. Chen, A.J. Cox, M.J. Hagmann, and H.D.A. Smith. Electrometer pre-amplifier for scanning tunneling microscopy. *Rev.Sci.Instrum.*, 67(7):2652–2653, 1996.
- [12] C. Clarisse, M.T. Riou, M. Gauneau, and M. Le Coutellec. . *Electron. Lett.*, 24:674, 1988.
- [13] M. de Wild, S. Berner, and H. Suzuki. Molecular Assembly and Self-Assembly. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1006:291–305, 2003.
- [14] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik*. Springer-Verlag, 3. auflage edition, 2004. 13
- [15] A.K. Gupte and K.-W. Ng. Compact coarse approach mechanism for scanning tunneling microscope. *Rev.Sci.Instrum.*, 72(9):3552–3555, 2001.
- [16] J. Heimel, U.C. Fischer, and H. Fuchs. SNOM/STM using a tetrahedral tip and a sensitive current-to-voltage converter. *J. of Microscopy*, 202(1):53–59, 2001.
- [17] W.A. Hofer, A.S. Foster, and A.L. Shluger. Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale. *Rev. of Modern Physics*, 75:1287–1331, 2003.
- [18] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A.M. Baro. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev.Sci.Instrum.*, 78:013705–1–013705–8, 2007. 76
- [19] C. Ionescu-Zanetti and A. Mechler. Applications of Conductive Atomic Force Microscopy. *Europ. Microscopy and Analysis*, 19(1):9–11, 2005.
- [20] H. Koezuka, A. Tsumura, and T. Ando. . *Synth. Met.*, 18:699, 1987.
- [21] J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdenmaeker, E. Mena-Osteritz, and P. Bäuerle. . *Angew. Chem.*, (112):3632–3628, 2000. 7
- [22] H.-U. Krottil. *CODYMode Scanning Force Microscopy: The Concurrent Measurement of Adhesion, Friction and Viscoelastics*. PhD thesis, Universität Ulm, Oct 2000. 17

-
- [23] C.-Q. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdenmaeker, M. Wienk, R.A.J. Janssen, and P. Bäuerle. Functionalised 3D Oligothiophene Dendrons and Dendrimers—Novel Macromolecules for Organic Electronics. *Angew. Chem.*, (119):1709–1713, 2007. 10, 62
- [24] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A.J. Heeger. . *Adv. Funct. Mater.*, (15):1617–1622, 2005. 6
- [25] O. Marti. SXM: An Introduction. In O. Marti and M. Amrein, editors, *STM and SFM in Biology*, chapter 1. Academic Press, 1993. 22
- [26] O. Marti. Scanning Probe Microscopy: an Introduction, 2002.
- [27] O. Marti and B. Bhushan. Scanning Probe Microscopy - Principles of Operation, Instrumentation, and Probes. In B. Bhushan, editor, *Handbook of Nanotechnology*, chapter 11. Springer-Verlag, 2004.
- [28] O. Marti, B. Drake, S. Gould, and P.K. Hansma. Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy with a Combination Atomic Force Microscope/Scanning Tunneling Microscope. *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces & Films*, 6(3):2089–2092, 1988.
- [29] O. Marti, S. Gould, and P.K. Hansma. Atomic resolution atomic force microscopy of graphite and the “native oxide” on silicon. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6(2):287–290, mar 1988.
- [30] E. Mena-Osteritz. Superstructures of Self-Organizing Thiophenes. *Adv. Mater.*, 14(8):609–616, 2002. 2, 7, 8, 10
- [31] P. Müller, L. Rossi, and S.F. Alvarado. Nanometer-Scale View of the Electrified Interface: Scanning Probe Microscopy Study. In H.-J. Fecht, editor, *The Nano-Micro Interface: Bridging the Micro and Nano Worlds*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2004.
- [32] R.C. Munoz, P. Villagra, G. Kremer, L. Moraga, and G. Vidal. Control circuit for a scanning tunneling microscope. *Rev.Sci.Instrum.*, 69(9):3259–3267, 1998.
- [33] Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, M. Allain, N. Mercier, and J. Roncali. . *Org. Lett.*, (6):6433–6446, 2004. 7
- [34] E. Niedermair and M. Niedermair. *L^AT_EX, Das Praxisbuch*. Franzis Verlag, 2003.

- [35] A. Oral, R.A. Grimble, H.Ö. Özer, and J.B. Pethica. High-sensitivity noncontact atomic force microscope/scanning tunneling microscope operating at sub-angstrom oscillation amplitudes for atomic resolution imaging and force spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 74(8):3656–3663, 2003.
- [36] . . In J.-L. Brédas, editor, *Conjugated Oligomers, Polymeres, and Dendrimeres: From Polyacetylene to DNA*, chapter . De Boeck Université, 1999.
- [37] . . In G. Hadziioannou and P.F. van Hutten, editors, *Semiconduction Polymers*, chapter . Wiley-VCH, 2000.
- [38] G. Reiter, R. Khanna, and A. Sharma. Self-destruction and dewetting of thin polymer films: the role of interfacial tensions. *J.Phys. Condens. Matter*, 15:S331–S336, 2003.
- [39] P. Samorí, V. Francke, K. Müllen, and P. Rabe. Self-Assembly of Conjugated Polymer: From Molecular Rods to a Nanotribbon Architecture with Molecular Dimensions. *Chem.Eur.J.*, 5(8):2312–2317, 1999.
- [40] H.G. Schieferdecker. *Bestimmung mechanischer Eigenschaften von Polymeren mittels Rasterkraftmikroskopie*. PhD thesis, Universität Ulm, 2005. 14
- [41] J. Schneidr, R. Sonnenfeld, O. Marti, and P.K. Hansma. Tunneling microscopy, lithography, and surface diffusion on an easily prepared, atomically flat gold surface. *J. Appl. Phys.*, 63(3):717–721, 1988.
- [42] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger. . *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, page 579, 1977. 3
- [43] J.P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, R.G. Winkler, P. Reineker, and O. Marti. Forces affecting the Substrate in Resonant Tapping Force Microscopy. *Nanotechnology*, 6(2):40–44, 1995. 61
- [44] J.P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, R.G. Winkler, P. Reineker, and O. Marti. Tapping Scanning Force Microscopy in Air - Theory and Experiment. *Langmuir*, 13:4699–4703, 1997.
- [45] Peter Michael Spizig. *Dynamische Rasterkraftmikroskopie*. PhD thesis, Universität Ulm, 2003.

- [46] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando. . *Synth. Met.*, 25:11, 1988.
- [47] H. Voß. *PSTricks, Grafik mit PostScript für T_EX und L^AT_EX*. dante und Lehmanns Fachbuchhandlung, 2004.
- [48] R.G. Winkler, J.P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, P. Reineker, and O. Marti. Imaging material properties by Resonant Tapping-Force Microscopy: a Model Investigation. *Phys. Rev. B-Condensed Matter*, 54(12):8908–8912, 1996.
- [49] R.G. Winkler, J.P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, P. Reineker, and O. Marti. Imaging material properties by resonant tapping-force microscopy: a model investigation. *Physical Review B-Condensed Matter*, 54(12):8908–8912, 1996.
- [50] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, and R.C. Advincula. . *Org. Lett.*, (4):2067–2070, 2002. [7](#)

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die selbstorganisierenden Eigenschaften Thiophen-haltiger Verbindungen auf den Substraten Glimmer und HOPG (Highly Ordered Pyrolythic Graphite) untersucht. Die Proben wurden mit verschiedenen Techniken wie drop-casting und spin-coating präpariert, die Charakterisierung der so entstandenen Dünnschichten erfolgte mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM). Im Einzelnen wurden zwei Verbindungen der Dihexyl-Ethylendioxythiophene und eine dendritartige Verbindung aus 90 Thiophenen näher untersucht. Für diese Verbindungen wurde das Verhalten der adsorbierten Moleküle auf einer Längenskala von einigen Mikrometern durch Rasterkraft-Untersuchungen erforscht.

Darüber hinaus wurde ein kombiniertes Rasterkraft-/Rastertunnelmikroskop (STM) aufgebaut und erfolgreich in Betrieb genommen. Damit erhält man mit einem Messvorgang simultan sowohl die Topographie als auch eine orts aufgelöste Leitfähigkeit der Probe. Die Abstandsregelung erfolgt dabei je nach örtlicher Leitfähigkeit variabel und automatisch umschaltend zwischen Kraft- und Tunnelstromregelung. Dieses kombinierte AFM/STM ist ein ideales Werkzeug, um Proben zu untersuchen, deren Leitfähigkeit lateral so stark variiert, dass reine Rastertunnelmikroskopie an Luft nicht möglich ist.

Abstract

In this work the self-assembly properties of Thiophen-compounds on Mica and HOPG (Highly Ordered Pyrolythic Graphite) were studied. The samples were prepared in different techniques like drop-casting and spin-coating, the characterisation of these thin films was done by Atomic Force Microscope (AFM) measurements in tapping mode. In detail two compounds of the Dihexyl-Ethylendioxythiophenes and one dendritic compound consisting of 90 Thiophenes were investigated. For those systems the long distance behaviour of the adsorbed molecules was investigated with AFM-measurements.

Furthermore a combined Atomic-Force-/Scanning-Tunneling-Microscope (STM) was built up and was put into operation successfully. With this device one is able to obtain simultaneously not only the topography but also the local conductivity with one scan. The distance-control switches automatically between tunneling-current-control and force-control. This combined AFM/STM is an ideal tool for characterising systems whose conductivity varies lateraly too much for stable STM-Measurements in air.

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe, und dass ich Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn gemäß anderen entnommen sind, durch Angabe der Quelle kenntlich gemacht habe.

Posterliste

Folgende Poster wurden für Tagungen und Workshops angefertigt:

- DPG-Frühjahrstagung 2005, Berlin, *Functional Nanostructures for Electronic Devices*
- SPM-Workshop 2005, München, *Functional Nanostructures for Electronic Devices*
- SFB-Workshop 2005, Kloster Irsee, *Functional Nanostructures for Electronic Devices*
- DPG-Frühjahrstagung 2006, Dresden, *Functional Nanostructures for Electronic Devices*
- SPM-Workshop 2006, Dresden, *The self-assembly-behaviour of linear Thiophenes*
- SFB-Workshop 2007, Kloster Irsee, *Investigation of the self-assembly-mechanisms of organic Thiophenes*
- DPG-Frühjahrstagung 2007, Regensburg, *Looking for optimal Parameters for the self-assembly of organic Thiophenes*

Autoren waren immer: F. Sperka, E. Mena-Osteritz, O. Marti.

Der Inhalt der Poster war immer unterschiedlich, auch wenn der Titel der ersten Poster (durch Unwissenheit) immer gleich lautete.

Lebenslauf



Persönliche Daten

Name Frank Anton Sperka
Geburtstag 17. 11. 1976
Geburtstort Aalen, Ostalbkreis
Staatsangeh. deutsch
Familienstand verheiratet
Ehefrau Claudia Sperka, geb. Wilhelm
Kinder Benjamin Felix Sperka, geb. 30. 05. 2004
Julian Elias Sperka, geb. 29. 07. 2005
David Jakob Sperka, geb. 16. 06. 2008

Schulbildung

08/87–07/96 Schubart-Gymnasium, Aalen (Abitur 1996)

Grundwehrdienst

09/96–06/97 Grundwehrdienst in Roth an der Roth und Siegburg

Studium und Promotion

10/97 Immatrikulation, Universität Ulm, Studiengang „Diplom Physik“
06/2000 Vordiplom in Physik
02/2003–01/2004 Diplomarbeit in der Fa. Carl Zeiss in Oberkochen, Forschungs- und Entwicklungsabteilung, Optik Design.
02/04 Abschluss des Physikstudiums als Diplom Physiker
02/04–12/07 Promotion an der Universität Ulm, Institut für Exp. Physik
ab 01/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Zentrallabor, Halbzeugtechnologie und -weiterverarbeitung der Wieland-Werke AG