

Tunnelspektroskopie mit schnellen Tunnelspannungsrampen

—

Untersuchungen von Kontaktinstabilitäten und Adsorbaten auf Gold in Gegenwart von Wasser

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Raphael Peter Rösch

aus

Bühl

Dekan: Prof. Dr. Martin Bastmeyer

Referent: Prof. Dr. Rolf Schuster

Korreferent: PD Dr. Patrick Weis

Tag der mündlichen Prüfung: 08.02.2013

*„... it's always an adventure to ask a question and enter a new field,
where you don't know the answer in advance.“*

(Gerhard Ertl)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methoden	5
2.1	Rastertunnelmikroskopie	5
2.2	Rastertunnelspektroskopie	11
2.3	Zyklovoltammetrie	14
3	Experimentelles	19
3.1	Aufbau des Rastertunnelmikroskops	19
3.2	Präparation der Tunnelspitzen	21
3.3	Oberflächenpräparation	23
3.3.1	Gold(111)	24
3.3.2	Adsorbatsysteme	25
3.4	Herstellung von Goldnanokontakten und -nanodrähten	27
3.5	Datenaufnahme	30
3.5.1	Strom-Spannungs-Konverter	31
4	Diskrete Strominstabilitäten im Tunnel- und Kontaktbereich	37
4.1	Einführung zu metallischen Nanokontakten	38
4.1.1	Theorie zur elektrischen Leitung in Nanokontakten	39
4.1.2	Eigenschaften von Goldnanokontakten	43
4.1.3	Abweichung vom Idealverhalten: Gebrochene Leitquanten	44

4.2	TLF-Experimente	46
4.3	Ergebnisse	51
4.4	Diskussion	60
4.5	Zusammenfassung	73
5	Tunnelspektroskopie mit schnellen Tunnelspannungsrampen	75
5.1	Tunnelexperimente an Luft	76
5.2	Vorteile der STS-Messungen mit schnellen Tunnelspannungsrampen	78
5.2.1	Erste Versuche auf Graphit	82
5.3	Ergebnisse & Diskussion	85
5.3.1	Gold(111)-Oberfläche	86
5.3.2	Alkanthiole/Au(111)	98
5.3.3	Cyanid/Au(111)	102
5.3.4	Ex-situ Tunnelspektroskopieuntersuchungen der Kupferunterpotenzialschicht auf Au(111)	105
5.4	Ausblick	112
6	Zusammenfassung	117
A	Literaturverzeichnis	121
B	Chemikalien	137
C	Danksagung	139
D	Publikationen	141
E	Lebenslauf	143

1 Einleitung

„Nanotechnologie“ ist in den letzten beiden Jahrzehnten immer mehr in den Fokus von Forschung und Entwicklung gerückt. Durch zum Beispiel stete Miniaturisierung der Elektronikbauteile, Anwendung in der Medizin u. v. m. wird der Einfluss dieser Technologie nun auch vermehrt im Alltag sichtbar [1–6]. Mit dem Übergang von der Mikrometerskala in den Nanometerbereich gewinnt die Chemie der Oberfläche durch das steigende Oberflächen-Volumen-Verhältnis immer mehr an Bedeutung.

Auch bei bereits etablierten Technologien wie z. B. Batterien und vielen Katalysevorgängen sind die genauen chemischen Reaktionen an der Oberfläche teilweise noch unbekannt. Gerade an der Grenzfläche fest-flüssig, wie sie in der Elektrochemie zwischen Elektrolyt und Elektrode auftritt, liegt ein äußerst komplexes und schwer zu untersuchendes System vor.

Die Forschung im Bereich der Oberflächenchemie erfuhr ab Mitte des 20. Jahrhunderts durch Entwicklung neuer physikalischer Untersuchungsmethoden vor allem unter Ultrahochvakuum (UHV) eine rasante Weiterentwicklung. Insbesondere die Erfindung des Rastertunnelmikroskops (STM) von Binnig und Rohrer [7,8] Anfang der 1980er Jahre mit seinem einzigartigen Auflösungsvermögen im atomaren Bereich, konnte hierzu einen wichtigen Beitrag leisten. Die hohe Empfindlichkeit des Tunnelstromsignals auf Änderungen des Abstandes zwischen Tunnelspitze und Probe ermöglicht die präzise laterale und vertikale Abbildung von Oberflächen. Mit der spektroskopischen Anwendung des STM durch gleichzeitige Tunnelspannungsmodulation und Tunnelstromaufnahme gelingt es Informationen über die lokale elektronische Zustandsdichte (LDOS) der untersuchten Oberflächen

zu gewinnen [9]. Die Rastertunnelspektroskopie (STS) hat eine große Verbreitung bei Untersuchungen von Metallen, Halbleitern oder Molekülen im UHV gefunden [10–14]. Obwohl topographische STM-Aufnahmen in wässrigen Elektrolyten bereits wenige Jahre nach Erfindung des Rastertunnelmikroskops erfolgreich realisiert werden konnten [15], gelingt die Anwendung der Tunnelspektroskopie in dieser, für präparative Zwecke und Herstellungsprozesse äußerst relevanten Umgebung nur vereinzelt [16, 17]. Im Vergleich zu UHV-Messungen ergeben sich bei den Untersuchungen in Gegenwart von Elektrolyten erschwerte experimentelle Bedingungen, z. B. zeigen die Elektrochemie-Rastertunnelmikroskope meist eine geringere mechanische Stabilität. Die mechanischen Resonanzfrequenzen, hervorgerufen durch Aufbau, Gebäudeschwingungen usw., liegen normalerweise im Bereich von wenigen dutzend bis mehreren hundert Hertz. Auch das Driftverhalten von Spitze bzw. Probe ist bei Versuchen in wässriger Umgebung deutlich erhöht. Des Weiteren treten bei hohen Tunnelspannungswerten elektrochemische Nebenreaktionen (z. B. Wasserstoffentwicklung) an Spitze oder Probe auf. Dabei wird die Tunnelstrommessung durch den zugehörigen Faraday-Strom deutlich erschwert bzw. unmöglich.

Gegenstand dieser Arbeit war die Etablierung einer Methode zur verlässlichen Gewinnung von Strom-Spannungs-Kurven in der Gegenwart von Wasser und Untersuchung verschiedenster Oberflächensysteme. Hierzu wurden STS-Experimente unter Laboratmosphäre auf Goldoberflächen durchgeführt. Durch die Raumluftfeuchtigkeit adsorbiert auf hydrophilen Oberflächen ein dünner Wasserfilm, der in Kombination mit der verwendeten Tunnelspitze einen Wassermeniskus zwischen Spitze und Probe ausbildet. Bei Experimenten an Luft herrschen somit vergleichbare Bedingungen zu Versuchen im Elektrolyten.

Der in dieser Arbeit gewählte Lösungsansatz, die Messung der STS-Spektren mit einer Messbandbreite oberhalb der erwarteten niederfrequenten Störungen, wurde durch Anwendung schneller Spannungsmodulatio-

nen realisiert. Die Dauer einer Tunnelspannungsrampe wurde von bisher üblichen 100 ms bis 1 s auf 500 μ s reduziert. Die verwendete Messbandbreite von 2 kHz ermöglicht somit die Aufnahme einzelner Tunnelspektren ohne den Einfluss mechanischer Störungen oder etwaiger, durch einen Wasserfilm verursachter Kontaktinstabilitäten. Durch Mittelung von 200 Strom-Spannungs-Kurven während eines STS-Experimentes konnte hier im Vergleich zu bisher etablierten langsamen Rampen ein deutlich verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden. Ein weiterer Effekt der 500 μ s Tunnelspannungsrampen ist die kurze Verweildauer bei hohen Spannungswerten. Die elektrochemischen Nebenreaktionen treten daher nur sehr kurz auf und das „elektrochemische Fenster“ der Tunnelspektroskopie-Untersuchungen wird erweitert.

Die Besonderheiten der Tunnelexperimente unter Laboratmosphäre und Anwendung von schnellen Tunnelspannungsrampen werden in Kapitel 5 erläutert. Mit der schnellen Wiederholrate der Tunnelspannungsrampen konnte reproduzierbar der, zur elektronischen Zustandsdichte korrelierende Tunnelleitwert (dI/dU) ermittelt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen an der reinen Goldoberfläche und von Adsorbaten auf Au werden im weiteren Verlauf des Kapitels präsentiert. Mit den Untersuchungen zur Metallabscheidung von Kupfer und Sulfatadsorption auf Gold werden zusätzlich noch ex-situ Tunnelspektroskopie-Untersuchungen an elektrochemischen Systemen gezeigt.

Während der Arbeiten im Tunnelmodus waren diskrete Instabilitäten des Stromsignals zu beobachten. Diese Stromschwankungen waren sowohl an Luft als auch im Ultrahochvakuum nachzuweisen und konnten bis zu mehrere Millisekunden andauern. Dabei fluktuierte der Tunnelstrom zwischen zwei ausgeprägten Zuständen mit maximalen Wechselfrequenzen von weit über 100 MHz. Die Stromänderungen ähnelten Zwei-Niveau-Fluktuationen (TLF), welche auch bereits für mikroskopische Leiterkontakte und ver-

schiedenste Kontaktanordnungen (z.B. Elektrode-Polymer-Elektrode) im UHV beschrieben wurden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zu den Zwei-Niveau-Fluktuationen bei Raumtemperatur (Kapitel 4) wurden im Tunnelkontakt und an Kontakten mit monoatomarem Leiterquerschnitt gemessen. Basierend auf diesen Daten wird ein atomares Modell zur Beschreibung der Kontaktinstabilitäten präsentiert.

Im einführenden Kapitel 2 wird zu Beginn dieser Arbeit auf die theoretischen Hintergründe der angewandten experimentellen Methoden (STM, STS, Zyklovoltammetrie) eingegangen. Die verwendete Rastertunnelmikroskopie-Apparatur und die Präparation der Tunnelspitzen sowie Oberflächen werden anschließend in Kapitel 3 genauer erläutert. Mit der STM-Breakjunction-Technik wird die Herstellung von Nanokontakten mit Hilfe eines STM vorgestellt. Da für die schnellen Tunnelspannungsrampen und die Aufnahmen der Zwei-Niveau-Fluktuationen mit relativ hohen Bandbreiten gearbeitet werden musste und dies besondere Anforderungen an die Messelektronik stellt, werden hier auch die selbstgebauten Strom-Spannungs-Konverter besprochen.

In Kapitel 6 werden die wichtigsten Schlussfolgerungen noch einmal zusammengefasst.

2 Methoden

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy = STM) ist seit drei Jahrzehnten [7, 18] im Bereich der Oberflächenchemie und -physik etabliert. Durch ihre hohe laterale und vertikale Auflösung gewährt diese Methode atomare Einblicke in die elektronische und topographische Beschaffenheit von verschiedenen Oberflächensystemen und -reaktionen [13, 19–26] und wurde auch in dieser Arbeit zur Untersuchung von Leitwertfluktuationen und Tunnelspektroskopieexperimenten an Oberflächen- bzw. Adsorbatsystemen genutzt.

Die Tunnelmikroskopie basiert prinzipiell auf der Annäherung einer Metallspitze bis auf wenige Ångström an eine elektrisch leitende Probe. Trotz fehlendem „Kontakt“ bzw. ohne Ausbildung einer chemischen Bindung kann hierbei ein Stromfluss im System Spitze-Isolator-Probe detektiert werden. Dieser Vorgang beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt, der im folgenden Kapitel kurz erläutert werden soll¹.

Bei der klassischen Betrachtung eines Metall-Isolator-Metall-Übergangs stellt die, im Isolator auftretende Potenzialbarriere ein unüberwindbares Hindernis für ein Teilchen dar, wenn die Energie des Elektrons (E) unterhalb der Barrierenenergie (V) liegt. Bei der Beschreibung des gleichen Kontaktes mit Hilfe der Quantenmechanik kann nun eine sehr geringe Anzahl von Teilchen - hier Elektronen - die energetisch höher liegende Potenzialbarriere unter bestimmten Voraussetzungen (z. B. sehr geringer Masse)

¹Für detaillierte Informationen wird auf die Vielzahl an gängiger Fachliteratur verwiesen (u. a. [27–29]).

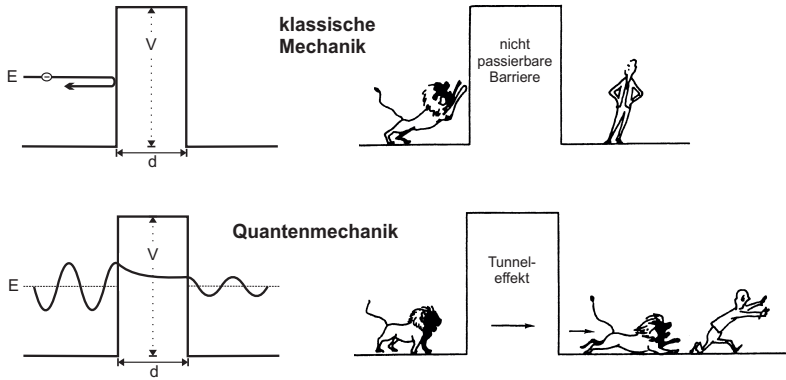


Abb. 2.1: Unterschied zwischen klassischer und quantenmechanischer Betrachtung des Tunnelvorganges. Cartoon entnommen aus Bai et al. [27] und modifiziert.

durchdringen. Man spricht hierbei vom sogenannten Tunnelvorgang oder Tunneleffekt. Ein Schema und Cartoon für diesen Effekt ist in Abb. 2.1 gezeigt. Wie erwähnt wird das Elektron in der klassischen Mechanik an der Barriere elastisch reflektiert und im Falle der Quantenmechanik mit stark verringerter Amplitude aber gleichbleibender Energie transmittiert.

Bereits beim simpelsten Lösungsansatz dieses quantenmechanischen Problems, wobei die 1-dimensionale zeitunabhängige Schrödingergleichung gelöst wird, ergibt sich ein exponentielles Abklingverhalten für die Wellenfunktion des Elektrons (Ψ_e) mit zunehmender Eindringtiefe innerhalb einer rechteckförmigen Barriere. Auch die Tunnelwahrscheinlichkeit (T), die sich aus dem Verhältnis der Wellenfunktionsamplituden vor und nach der Potenzialbarriere ergibt, zeigt eine exponentielle Abhängigkeit von der Barrierenbreite (d).

$$\Psi_e \propto \exp\left(-\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(V-E)} \cdot d\right) \quad m_e = \text{Elektronenmasse}$$

$$T \propto \exp(-2kd) \quad (2.1)$$

Diese exponentielle Verknüpfung zwischen Tunnelwahrscheinlichkeit und Barrierenbreite bzw. Spitze-Probe-Abstand (d) führt dazu, dass bereits geringe Abstandsänderungen eine große Variation im Tunnelstrom hervorrufen. Bei einer Variation des Abstandes um z. B. ein Ångström ändert sich der Tunnelstrom typischerweise um eine Größenordnung [28]. Diese Tatsache ist die elementare Voraussetzung für das hohe Auflösungsvermögen der Rastertunnelmikroskopie.

Bei einer genaueren, dreidimensionalen Betrachtung des Tunneleffekts mit zeitabhängiger Störungstheorie kann der Strom zwischen zwei Elektroden wie folgt beschrieben werden [9]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \cdot \sum_{S,P} [f(E_S) - f(E_P)] |M_{S,P}|^2 \delta(E_S - E_P) \quad (2.2)$$

Enthalten sind hier die Elementarladung (e) und die jeweiligen Fermi-Dirac-Verteilungsfunktionen ($f(E_S)$ bzw. $f(E_P)$) der Wellenfunktionen von Spitze (Ψ_S) und Probe (Ψ_P). Sie werden im Folgenden unter der Annahme von tiefen Temperaturen ($T \ll$ Raumtemperatur) durch die jeweilige Stufenfunktion (δ_S bzw. δ_P) ersetzt.

Das Tunnelmatrizelement ($M_{S,P}$), welches die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons vom Ausgangszustand in den Endzustand wiedergibt, kann den Überlegungen von Bardeen [30] folgend als Funktion der einzelnen Wellenfunktionen dargestellt werden:

$$M_{S,P} = \frac{\hbar}{2m} \int \Psi_S \frac{\delta \Psi_P}{\delta x} - \Psi_P \frac{\delta \Psi_S}{\delta x} dS \quad (2.3)$$

Das Oberflächenintegral wird über die gesamte Metalloberfläche im Bereich der Potenzialbarriere gebildet. Mikroskopisch wird die Probenoberfläche als planar angesehen, somit ist deren Wellenfunktion Ψ_P vergleichsweise leicht zu beschreiben. Deutlich schwieriger wird die Bestimmung der zugehörigen Wellenfunktion für die Tunnelspitze. Die reale geometrische Beschreibung ist nahezu unmöglich und wäre auch bei exakter Lösung aufgrund des erwarteten unsymmetrischen Aufbaus wenig sinnvoll für eine quantenmechanische Berechnung. Daher wurde die Spitze z. B. als Atom mit lokalisiertem s-Wellencharakter [9, 31] angenähert. Das Matricelement wird durch diese Annahmen vereinfacht und der Tunnelstrom unter der Verwendung von kleinen Tunnelspannungen ($U_T \leq 10\text{mV}$) ist dann gegeben durch

$$I \propto \rho_S(E_F) \underbrace{\sum_P |\Psi_P(\vec{r}_S)|^2 \delta(E_P - E_F)}_{\rho_P(E_F)} \exp(2kR) \quad (2.4)$$

R = Radius des Spitzenatoms

Der Strom ist proportional zur Zustandsdichte ($\rho_S(E_F)$) der Spitze und der Summe der möglichen Probenzustände im Abstand r_S zwischen Probe und Spitzenkörper (siehe Abb. 2.2). Dies entspricht der lokalen Zustandsdichte (LDOS = Local Density of States) der Probe ($\rho_P(E_F)$) bei der Fermienergie (E_F).

Für größere Werte der Tunnelspannung kann mit Hilfe der semi-klassischen WKB-Näherung der Tunnelstrom als Integral über den angelegten Spannungsbereich beschrieben werden [32]:

$$I \propto \int_0^{eU} T(d, eU, E) \rho_P(E) \rho_S(E - eU) dE \quad (2.5)$$

Aus Gleichung 2.5 ist ersichtlich, dass STM-Aufnahmen nicht wirklich eine topographische Aufnahme der Oberfläche darstellen, sondern eine Abbildung der elektronischen Struktur in Abhängigkeit zur Probenzustandsdichte (ρ_P) wiedergeben.

Der Transmissionskoeffizient (T) ist abhängig vom Spitze-Probe-Abstand (d), der angelegten Spannung (U), der Masse des tunnelnden Teilchens (hier: m_e) und der effektiven Barrierenhöhe (ϕ_{eff}).

$$T(d, eU, E) = \exp\left(-d \sqrt{\frac{4m_e}{\hbar^2} \left(\phi_{eff} + \frac{eU}{2} - E\right)}\right) \quad (2.6)$$

Die effektive Potenzialbarriere (ϕ_{eff}) kann in erster Näherung aus dem Mittelwert der Austrittsarbeiten von Spitze und Probe ($\frac{\phi_S + \phi_P}{2}$) bestimmt werden. Die Tunnelwahrscheinlichkeit selbst ist für negative Tunnelspannungswerte ($U < 0$) im Bereich der Fermieenergie der Probe ($E = 0$) und für positive Werte ($U > 0$) am Fermi-Niveau der Spitze ($E = eU$) am größten.

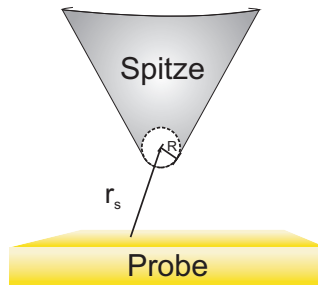


Abb. 2.2: Darstellung der Tunnelspitze nach dem Modell von Tersoff et al. [9].

Die Spannung wird hierbei auf die Probe bezogen, weshalb bei negativen Werten für U von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der STM-Spitze getunnelt wird und bei positiver Spannung vice versa (s. Abb. 2.3).

Es sollte noch darauf hingewiesen werden, dass neben dem obigen Modell zur Beschreibung der Tunnelspitze von Tersoff und Hamann noch weitere theoretische Versuche u. a. von Lang [33, 34] und Chen [35] durchgeführt wurden, um die Spitzen-Probe-Wechselwirkung und deren Auswirkung auf den Tunnelstrom zu untersuchen. Des Weiteren wurde die stark vereinfachte rechteckige Tunnelbarriere durch „realistischere“ Potentiale unter Berücksichtigung von, zum Beispiel Bildladungen [36] ersetzt.

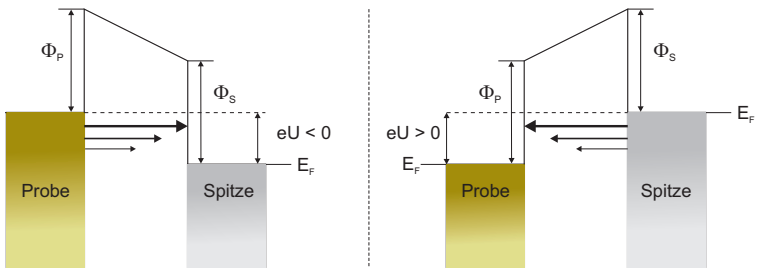


Abb. 2.3: Bei negativer Tunnelspannung (links) tunneln die Elektronen aus den besetzten Zuständen der Probe in die unbesetzten Zustände der Tunnelspitze. Bei einer positiven Polarisation der Probe (rechts) genau umgekehrt. Die Länge und Stärke der gezeigten Pfeile korreliert mit der erwarteten Tunnelwahrscheinlichkeit.

2.2 Rastertunnelspektroskopie

Die spannungsabhängige Tunnelspektroskopie wird im Allgemeinen als Rastertunnelspektroskopie (Scanning Tunneling Spectroscopy = STS) bezeichnet. Obwohl in der gesamten Arbeit keine Rasteraufnahmen, sondern nur Punktspektren aufgezeichnet wurden, wird diese Bezeichnung beibehalten um Verwechslungen mit der inelastischen Tunnelspektroskopie (IETS) und Abstandstunnelspektroskopie (DTS) zu vermeiden. Bei diesem spektroskopischen Verfahren wird die Tunnelstromkurve während der Variation der Tunnelspannung aufgezeichnet. Die erhaltenen Spektren geben einen Einblick in die elektronischen Zustände der untersuchten Probe. Der Zusammenhang zwischen Strom und Elektronendichte der Probe wird im Folgenden genauer erläutert.

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, zeigt der Tunnelstrom eine Abhängigkeit von der angelegten Tunnelspannung (U) und ist proportional zur Zustandsdichte der Probe $\rho_P(E)$ (s. Gl. 2.5). In Erweiterung zu Abbildung 2.3 wird nun der Tunnelvorgang bei unterschiedlichen Spannungen unter Berücksichtigung der Probenzustandsdichte betrachtet (s. Abb. 2.4).

Die Tunnelwahrscheinlichkeit, im Bild als Pfeile dargestellt, variiert nun stark unter direkter Korrelation zur vorhandenen Zustandsdichte.

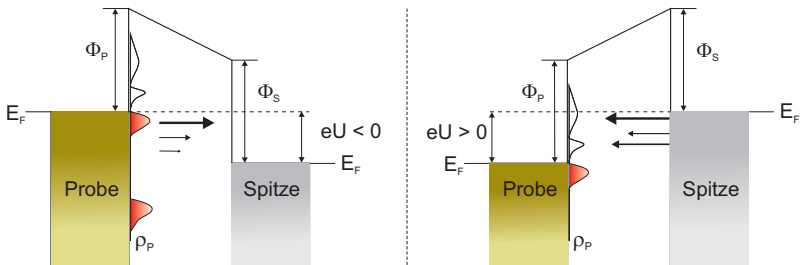


Abb. 2.4: Skizze des Tunnelvorgangs unter Berücksichtigung der elektronischen Zustandsdichte der Probe ρ_P . Die Pfeile stellen ein Maß für die Tunnelwahrscheinlichkeit dar.

Zur Ermittlung der elektronischen Struktur der Probenoberfläche aus dem Tunnelstrom wird der differenzielle Leitwert (dI/dU) erzeugt. Bildet man hierzu die erste Ableitung des Tunnelstroms (Gl. 2.5) nach der Tunnelspannung (U), erhält man folgendes Ergebnis:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dU} \propto & \rho_S(0) \rho_P(eU) T(d, eU, E) \\ & + \int_0^{eU} \rho_P(E) \rho_S(E - eU) \frac{d[T(d, eU, E)]}{d(U)} dE \end{aligned} \quad (2.7)$$

Der erste Term enthält die gewünschten Informationen zur Zustandsdichte von Probe (ρ_P) und Spitze (ρ_S) sowie die Tunnelwahrscheinlichkeit (T). Im zweiten Term ist die Änderung der Zustandsdichte mit der Tunnelspannung enthalten. Da die Spitzenmaterialien meist metallischer Natur sind, wird hierfür im Allgemeinen - beruhend auf dem Jellium-Modell [37]- eine konstante Zustandsdichte mit vernachlässigbarer Spannungsabhängigkeit angenommen und deren Zustandsdichte folglich vernachlässigt. Somit vereinfacht sich obige Gleichung zu:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dU} \propto & \rho_P(eU) T(d, eU, E) \\ & + \int_0^{eU} \rho_P(E) \frac{d[T(d, eU, E)]}{dU} dE \end{aligned} \quad (2.8)$$

Der differenzielle Leitwert zeigt über den Transmissionskoeffizienten weiterhin einen exponentiellen Zusammenhang zur Tunnelspannung (U) und Abstandsabhängigkeit (d). Um diese unerwünschte „Verzerrung“ des Spektrums zu eliminieren, führten Feenstra und Stroscio [12, 38] den normierten Tunnelleitwert ein. Hierzu wird der differenzierte Tunnelstrom mit dem Tunnelwiderstand multipliziert.

$$\frac{dI/dU}{I/U} \propto \frac{\rho_P(eU) + \int_0^{eU} \frac{\rho_P(E)}{T(eU, eU)} \frac{d}{dU} [T(E, eU)] dE}{\frac{1}{eU} \int_0^{eU} \rho_P(eU) \frac{T(E, eU)}{T(eU, eU)} dE} \quad (2.9)$$

Durch das auftretende Verhältnis der Transmissionskoeffizienten ist deren Abstands- und Spannungsabhängigkeit aufgehoben. Die erfolgreiche Anwendung der Normierung konnte unter Verwendung von experimentellen STS-Daten an einer Siliziumoberfläche gezeigt werden [38]. Aus Gleichung 2.9 wird weiterhin ersichtlich, dass der normierte Tunnelleitwert zwar deutlich besser als dI/dU mit der Zustandsdichte korreliert, aber weiterhin ein „Untergrundsignal“ in den entsprechenden Spektren enthalten ist. Durch die Tatsache, dass bei einer Spannung von $U = 0$ der normierte Leitwert $\frac{dI/dU}{I/U} = 1$ beträgt, werden die Spektren auf die Zustandsdichte am Fermi-Niveau, welche ortsabhängig variieren kann, normiert [28]. Trotz dieser Unstimmigkeit ist die Darstellung der STS-Spektren in normierter Form ($(dI/dU)/(I/U)$ vs. U) aufgrund der vielfachen qualitativ guten Übereinstimmung mit experimentellen Daten und der Aufhebung der Abstandsabhängigkeit weit verbreitet und wird auch in dieser Arbeit angewandt.

Die Näherung, die Spitzenzustandsdichte als konstant anzusehen, ist nicht für alle Metalle und Materialien geeignet. Nach Ukraintsev [32] sind die Auswirkungen von variierender Spitzenzustandsdichte vor allem im negativen Spannungsbereich der STS-Spektren, was dem Tunneln aus besetzten Zuständen der Probe entspricht (siehe Bild 2.4), zu erkennen. Die korrekte Darstellung der Probenzustandsdichte aus den spannungsabhängigen Tunnelstromkurven ist ein aktuelles Forschungsgebiet. Verschiedene Methoden hierzu wurden z. B. von Ukraintsev [32], Koslowski [39] und Passoni [40] vorgeschlagen.

Obwohl bei einem Vergleich mehrerer Anpassungsmethoden [40] der normierte Tunnelleitwert nach Stroschio relativ schlecht mit den simulierten Zustandsdichten korrelierte, konnte bei Anwendung der symmetrischen [32] und unsymmetrischen [40] Anpassung an die in dieser Arbeit gewonnenen Daten keinerlei Verbesserung festgestellt werden. Deshalb werden alle folgenden STS-Spektren weiterhin mit normiertem Tunnelleitwert präsentiert.

Neben dem „indirekten“ Einfluss der Spitzenzustände auf den Verlauf des Tunnelleitwertes im Bereich der besetzten Zustände der Probe (negative Spannung) können auch Signale, die direkt mit Spitzenzuständen korrelieren, in den STS-Spektren gemessen werden. Bei positiven Tunnelspannungswerten sollten die unbesetzten Zustände der zu untersuchenden Probe im STS-Spektrum wiedergegeben werden. Da unter diesen Bedingungen von „der Spitze in die Probe getunnelt“ wird, können aber auch Variationen in der elektronischen Struktur der besetzten Spitzenzustände im Spektrum sichtbar werden [40]. Ein Beispiel für diesen Effekt findet sich in Kapitel 5.3.1. Die Interpretation von tunnelsepektroskopischen Untersuchungen sollte somit immer unter Berücksichtigung der Zustandsdichte der Probe als auch der Spitze erfolgen.

2.3 Zyklovoltammetrie

Bei Arbeiten mit elektrochemischen Systemen wird die Zyklovoltammetrie (ZV), auch Dreiecksspannungsmethode genannt, zur Charakterisierung der Elektrodenprozesse und -oberflächen verwendet. Hierzu wird das Potenzial einer elektrochemischen Zelle rampenförmig variiert und der zugehörige Stromverlauf aufgezeichnet. Die so entstehenden Zyklovoltammogramme (siehe Abb. 2.5) geben Aufschluss über z. B. die Kinetik der Elektrodenprozesse sowie Reinheit des Elektrolyten und Art/Beschaffenheit des Elektrodenmaterials [41–43]. In dieser Arbeit wurde diese Methode hauptsächlich zur Bestimmung der Güte der Oberflächenbeschaffenheit der Goldelektro-

den und zur potenzialkontrollierten Entnahme von Proben aus elektrochemischen Systemen verwendet (s. Kap. 5.3.4).

Im Normalfall wird für die Zyklovoltammetrie ein drei-Elektrodenaufbau gewählt, bestehend aus Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode. Die zu untersuchenden elektrochemischen Prozesse (z. B. Abscheidung, Adsorption, usw.) werden an der Arbeitselektrode durchgeführt. Wie bei jeder elektrochemischen Zelle kann auch bei der ZV nur ein Gesamtpotenzial zwischen zwei Halbzellen gemessen werden. Daher wird neben der Arbeitselektrode eine weitere Elektrode mit einem möglichst konstanten und gut bestimmbar elektrochemischen Potenzial benötigt, die Referenzelektrode. Sie sollte idealerweise unpolarisierbar sein, um Potenzialänderungen während der Prozessführung zu vermeiden. Zu diesem Zweck wird der Stromfluss an der Referenzelektrode durch Verwendung einer großflächigen Gegenelektrode, die den größten Teil des Faradaystroms aufnimmt, minimiert. Im Spezialfall der elektrochemischen Rastertunnelmikroskopie (EC-STM) ist die Tunnelspitze als vierte Elektrode im Aufbau der Zelle enthalten. Um elektrochemische Nebenreaktionen an der Spitze zu vermeiden, wird diese am Schaft isoliert und ihr Potenzial gegenüber dem Elektrolyten bzw. der Referenzelektrode entsprechend reguliert.

Die Potenzialkontrolle während eines Zyklovoltamogrammes wird durch einen Potentiostaten realisiert und mit Hilfe eines Funktionsgenerators wird über den Potentiostaten die Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode in Form von Dreiecksrampen reversibel variiert. Die in den aufgezeichneten Strom-Spannungs-Kurven sichtbaren Peaks sind charakteristisch für das jeweilige elektrochemische System (Elektrode, Elektrolyt und aktive Spezies) und dienen sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Untersuchung. Beispielhaft werden im Graphen 2.5 zwei Zyklovoltamogramme gezeigt.

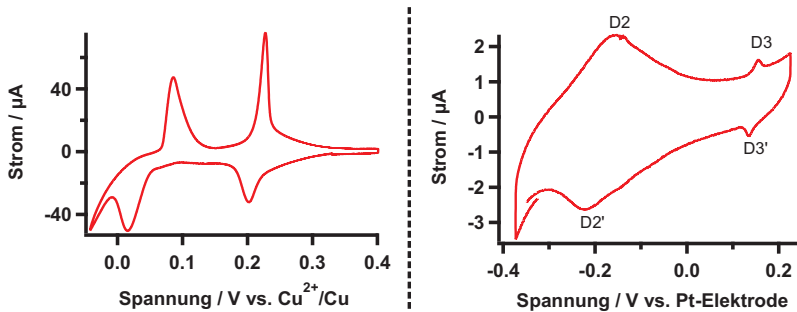


Abb. 2.5: Im linken ZV ist die Kupferunterpotenzialabscheidung in schwefelsaurer Lösung zu sehen [10 mM H_2SO_4 + 200 μM CuSO_4 ; Vorschubgeschwindigkeit 5 mV/s]. Die rechte Aufnahme zeigt die Ad- und Desorptionspeaks von Sulfat auf der Gold(111)-Oberfläche [100 mM H_2SO_4 und 50 mM CuSO_4 ; Vorschubgeschwindigkeit 10 mV/s].

Auf der linken Seite ist ein typisches Zyklovoltammogramm für die Unterpotenzialabscheidung (UPD) von Kupfer auf Gold(111) gezeigt. Die UPD beginnt ungefähr bei 0,2 V positiv des eigentlichen Gleichgewichtspotentials des Redoxpaares Cu^{2+}/Cu . Das rechte Voltammogramm zeigt die Ad- und Desorption von Sulfat auf einer Gold(111)-Arbeitselektrode. Je nach Oberflächenbeschaffenheit des Goldes können hier unterschiedlich viele Peaks detektiert werden. Weitere Erläuterungen zu dem jeweiligen ZV sind in den Kapiteln 5.3.1 und 5.3.4 zu finden.

Ein Zyklovoltammogramm wird normalerweise im Bereich des sogenannten Ruhepotentials (OCP = open circuit potential) gestartet. In diesem Spannungsbereich sollte kein Faradaystrom in der Zelle fließen. Die typische Peakform ergibt sich aus einem komplexen Wechselspiel aus potenziellkontrolliertem elektrochemischen Stoffumsatz und diffusionskontrolliertem Stofftransport. Eine größere Vorschubgeschwindigkeit hat im Falle reversibler Prozesse einen steileren Anstieg bzw. Abfall der ZV-Peaks zur Folge. Bei elektrochemischen Reaktionen mit gehemmtem Ladungsdurchtritt an der Elektrode (quasi-reversibler und irreversibler Fall) verändert ei-

ne schnellere Potenzialverschiebung den Abstand der Peakmaxima der anodischen und kathodischen Stromdichte. Somit kann über den Abstand der Maxima ein Hinweis zur Durchtrittsreaktion erlangt werden.

Handelt es sich bei dem, mit der Zyklovoltammetrie untersuchten System um eine Mehrelektronen-Reaktion, so sind in den Strom-Spannungsverläufen meist mehrere Peaks für die einzelnen Elektronentransferreaktionen zu erkennen. Des Weiteren lässt sich anhand der Sulfatadsorption im Graph 2.5 zeigen, dass selbst bei Systemen ohne redoxaktive Spezies Informationen über die Elektrodenoberfläche mit Hilfe eines Zyklovoltammogramms zu gewinnen sind. Die Peakanzahl hängt in diesem Fall nicht mit einem Ladungsdurchtritt zusammen. Es handelt sich um Reorganisationsprozesse an der Elektrodenoberfläche mit einhergehender Sulfat-Ad- und Desorption, welche potenzialabhängige Bedeckungsunterschiede verursachen.

Die hohe Sensitivität hinsichtlich Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit der Arbeitselektrode stellt eine große Stärke dieser elektrochemischen Methode dar und wurde in dieser Arbeit für verschiedene Systeme genutzt.

3 Experimentelles

3.1 Aufbau des Rastertunnelmikroskops

Die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur und Normaldruck wurden mit einem, ursprünglich von Herrn Ph. Allongue und Herrn A. Bittner [44] am Fritz-Haber-Institut (FHI) Berlin entwickelten STM durchgeführt. Da am grundlegenden Aufbau keine Veränderungen stattfanden, wird hier nur kurz auf das Design dieser Apparatur eingegangen.

Die Probe wurde für die Experimente auf einer Kel-F[®]-Halterung mit einem Edelstahlblech fixiert und kontaktiert. Der Probenhalter wurde dann in einen Edelstahlblock eingesetzt, in dem drei Mikrometerschrauben in Form eines gleichschenkligen Dreieckes positioniert sind. Auf diesen Präzisionsschrauben wurde der, aus Messing bestehende „STM-Kopf“ aufgelegt (s. Abb. 3.1). Am STM-Kopf waren der Röhrenpiezo mit Tunnelspitze sowie der Strom-Spannungs-Konverter angebracht. Die Grobannäherung der Rastertunnelmikroskopiespitze erfolgte manuell unter Sichtkontrolle mit einem Binokular über die vorderen Mikrometerschrauben. Der letzte Annäherungsschritt bis zum Tunnelkontakt wurde von der Regelelektronik überwacht. Aufgrund der hohen Vibrationsempfindlichkeit von STM-Experimenten lagerte der Edelstahlblock auf fünf gestapelten, verschieden dimensionierten, viton[®]-gedämpften Messingplatten. Dieser Stapelaufbau wurde zur akustischen Abschirmung mit einer Aluminiumkappe abgedeckt und stand auf einer, an Gummiseilen hängenden Metallplatte. Das gesamte Gestell befand sich zusätzlich auf einem vom Gebäude separierten Fundament.

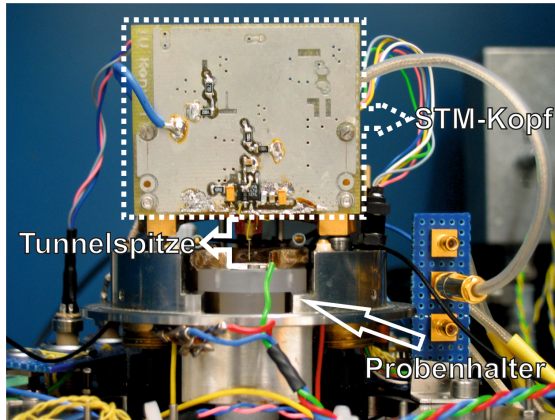


Abb. 3.1: Die Aufnahme des Rastertunnelmikroskops zeigt die Kel-F-Probenhalterung und die Tunnelspitze sowie den STM-Kopf. Am STM-Kopf ist die Platine des Strom-Spannungs-Konverters angeschraubt. Bild entnommen aus [45].

Als Piezoelemente fungierten röhrenförmige Aktoren („PI Ceramics“) aus Blei-Zirkonat-Titanat mit einer Länge von 1/8 Zoll oder 1/4 Zoll. Sowohl die Innenseite als auch die Außenseite der Piezokeramik war mit einer Silberelektrode beschichtet. Die Außenelektrode war zur lateralen Ansteuerung in vier isolierte Segmente unterteilt. Durch geeignete Spannungsvariation zweier gegenüberliegender Elektroden konnte die Probe in x- und y-Richtung abgerastert werden. Die innere Elektrode diente zur Regelung der vertikalen (z-)Bewegung der Rastertunnelspitze. Kalibriert wurde das STM über hochauflösende Aufnahmen [45], die mit einer am FHI entwickelten Software aufgezeichnet [44] wurden. Die Spitzenhalterung, eine Kombination aus Edelstahlkapillare und Keramikröhre, wurde mit Araldit AV 8[®]-Kleber („Bodo Möller Chemie GmbH“) auf den Röhrenpiezo in einen separat isolierten Bereich eines Elektrodensegmentes montiert. Zu Testzwecken wurden auch konische Piezokeramiken („Leiden Probe Microscopy B.V.“) eingesetzt. Deren höhere Eigenresonanzfrequenzen und

Steifheit führten in ersten Vorversuchen zwar zu einer verbesserten Signalstabilität, jedoch war die Integration in den bestehenden Aufbau nicht zeitnah zu realisieren. Für die optimale Anwendung der konischen Piezoaktoren wäre ein neuer STM-Aufbau notwendig gewesen.

Die Experimente im Ultrahochvakuum wurden in einer „Omicron Multi-probe“-Anlage und deren zugehörigem Rastertunnelmikroskop durchgeführt. Die Strom-Spannungs-Konversion konnte für die hochfrequenten Fluktuationsmessungen nur mit einer selbstgebaute Elektronikeinheit durchgeführt werden, wobei die standardmäßige Steuer- und Regelelektronik beibehalten wurde.

3.2 Präparation der Tunnelspitzen

Als Ausgangsmaterial für die Tunnelspitzen diente hochreiner Gold- oder Iridiumdraht. Beide Reinstmetalle zeigten unter Anwendung von bis zu 4-Volt-Tunnelspannungsrampen bei der Rastertunnelspektroskopie eine sehr hohe Stabilität des Tunnelkontaktes. Das Auflösungsvermögen der verwendeten Spitzen spielte in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle. Vereinzelt konnten zwar Aufnahmen mit Oberflächenrekonstruktionen und atomaren Strukturen aufgelöst werden, jedoch war die Darstellung von monoatomaren Stufen zur Identifikation von Terrassen auf der Gold(111)-Oberfläche ausreichend.

Die Goldspitzen wurden durch einen „Zieh-Schneide“-Vorgang mit einer Feinblechschere hergestellt. Hierzu wurde der Golddraht in einem Winkel $\ll 90^\circ$ zur Schneide unter starkem Zug geschnitten. Nach optischer Kontrolle der Spitzenform konnte mit dieser Methode in mehr als 80 % aller Versuche eine Tunnelspitze mit den gewünschten Eigenschaften hinsichtlich Stabilität und Auflösungsvermögen erhalten werden. Da elektrochemisch geätzte Goldspitzen [46] keine Verbesserung im Vergleich zu geschnittenen Tunnelspitzen aufzeigten und sie aufgrund ihrer, meist sehr fei-

nen Apizes sehr leicht akustisch anregbar waren, wurde ihre Verwendung für weitere Untersuchungen nicht in Erwägung gezogen.

Die hohe Härte und das chemisch inerte Verhalten von Iridium erschwerten die Herstellung von Spitzen für die Rastertunnelmikroskopie in erheblichem Maße. Für die angewandte Ätzprozedur wurde eine Lamelle mit einer verdünnten HCl-Lösung (1 HCl_{konz}:1 H₂O) innerhalb einer Pt-Ringelektrode erzeugt und eine Wechselspannung von 12 V angelegt. Der Draht wurde möglichst mittig in der Ringelektrode positioniert und vom Flüssigkeitsfilm halbiert. Der Elektrolyt musste mehrmals während des mehrminütigen Ätzvorgangs erneuert werden. Versuchsweise wurde sowohl die untere als auch die obere Hälfte des Iridiumdrahtes nach Reinigung mit Wasser und Aceton im Ultraschallbad als Tunnelspitze verwendet. Keine der elektrochemisch geätzten Spitzen konnte hinsichtlich der Tunnelkontaktstabilität überzeugen. Vermutlich führte die starke Gasentwicklung während der Ätzprozedur zu einer nachteiligen Spitzengeometrie. Als Alternative wurde die mechanische Herstellung der Ir-Spitzen gewählt. Der Draht wurde hierzu in einer speziell konstruierten Schleifapparatur bearbeitet. Die Drahtalterung rotierte während des gesamten Schleifvorganges um die eigene Achse und erzeugte hierdurch einen Konus. Zu Beginn wurde mit einem grobkörnigen Diamantschleifstein gearbeitet und gegebenenfalls mit feinkörnigeren (3 und 9 µm Körnung) Schleifpapieren nachgearbeitet. Vor Verwendung im Rastertunnelmikroskop wurden alle Spitzen in Milli-Q-Wasser und Aceton im Ultraschallbad gereinigt.

Bereits in der Diplomarbeit von Rösch [45] konnte gezeigt werden, dass Pt/Ir-Legierungen als Spitzenmaterialien für Experimente an Luft im Vergleich zu reinem Iridium weniger geeignet sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzlich noch Versuche mit elektrochemisch geätzten Wolframspitzen durchgeführt, die in gleicher Weise keine Verbesserung gegenüber Iridium oder Gold zeigten. Als mögliche Ursache für die geringere Stabilität von Pt/Ir und W wird eine, bei hohen Tunnelspannungswerten beginnende Zersetzung des vorhandenen Wasserfilms vermutet. Um die

Zersetzungsprozesse zu vermeiden wurden auch Tunnelspitzen aus Siliziumwaferbruchstücken getestet. Das halbleitende Material weist ein größeres elektrochemisches Fenster gegenüber der Wasserzersetzung auf. Die Kontaktierung erfolgte über einen, bei 500 °C erzeugten Goldsilizidkontakt. Anschließend wurde die natürliche Siliziumoxidschicht mit Hilfe von 40%-iger Flusssäure entfernt. Das relativ hohe Eigengewicht dieser Halbleiterspitzen und deren geringe Stromdichten führten zu nicht kompensierbaren Resonanzproblemen.

3.3 Oberflächenpräparation

Die richtige Präparation von sauberen, wohlgeordneten Oberflächen ist ein essentieller Bestandteil der Vorbereitungen für die Rastertunnelmikroskopie. Durch die hohe räumliche Auflösung sind bereits Rauigkeiten im Nanometermaßstab von Bedeutung. Als Ausgangsmaterial für nahezu alle Experimente in dieser Arbeit wurde die Gold(111)-Oberfläche gewählt. Aufgrund ihres inerten Verhaltens und hervorragender Strukturstabilität wurde diese Oberfläche bereits intensiv untersucht und diente in einer Vielzahl von unterschiedlichen Experimenten im Bereich der Oberflächenchemie und -physik als Substrat bzw. Elektrode. Die Darstellung und Präparation der Goldschichten wird in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Zur Modifikation der Gold(111)-Oberfläche wurden verschiedenste Stoffe adsorbiert. Gut geeignet hierfür sind schwefelterminierte Alkane, die eine sehr starke Au-S-Bindung ausbilden und unter geeigneten Bedingungen selbst anordnende Monolagen (self assembled Monolayer = SAM) formen. Auch Cyanid (CN) kann hervorragend auf Goldsubstrat aufgebracht werden und wurde deshalb als weiteres Schichtsystem adsorbiert. Die Herstellung von Adsorptionsschichten wird in Kapitel 3.3.2 erläutert.

3.3.1 Gold(111)

Zu Beginn dieser Arbeit wurden die Goldsubstrate kommerziell („*Fa. Ar-randee*“) bezogen. Nach Etablierung einer Vakuumaufdampfkammer im Arbeitskreis wurden die ca. 200 nm dicken, polykristallinen Goldoberflächen selbst hergestellt. Je nach verwendetem Substrat - Quarzglas oder Glimmer - variierte das Prozedere zur Reinigung und Schichtaufbringung.

Vor dem Einschleusen der Quarzglasplättchen in die Aufdampfapparatur wurden alle Plättchen dreimal mit Caroscher Säure (50 Vol-% konz. H_2SO_4 ; 50 Vol-% H_2O_2 30-%ig) gereinigt und anschließend mit hochreinem Wasser und Aceton abgespült. Nach einstündigem Erhitzen bei 100°C in der evakuierten ($p \approx 10^{-5}$ mbar) Kammer wurde zuerst eine 2 nm dicke Chrom-Haftschrift und dann Gold in gewünschter Schichtdicke aufgebracht.

Neben Glas hat sich Glimmer als „pseudo-einkristallines“ Substrat [47, 48] für die Rastertunnelmikroskopie etabliert. Die Reinigung des Glimmersubstrates wurde durch Abziehen der obersten Schicht mit Hilfe eines Klebestreifens realisiert. Nach einstündigem Heizen bei 350°C wurde das Gold auf das heiße Substrat aufgedampft und nach einer mehrstündigen Abkühlphase aus der Kammer entnommen. Die aufgedampften Goldfilme durchliefen vor der eigentlichen Verwendung für STM-Experimente einen weiteren Temperprozess. Die Oberflächen wurden ähnlich dem, in der Literatur [49–51] beschriebenen Verfahren für eine (Glimmer) bzw. drei (Quarzglas) Minuten in der Bunsenbrennerflamme bis zur leichten Rotglut erhitzt. Dies diente zur thermischen Desorption von Verunreinigungen und Reorganisation der Goldprobe in eine wohlgeordnete, rekonstruierte, niederinduzierte Au(111)-Oberfläche. Nach 15 minütigem Abkühlen in Umgebungsluft wiesen die eingebauten Goldoberflächen Terrassen mit maximalen Ausdehnungen von mehr als 100 nm^2 auf. In Abbildung 3.2 ist ein $90 \times 90\text{ nm}$ großer Abschnitt einer Terrasse zu erkennen, deren Oberfläche sich in der $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion [19] angeordnet hat.

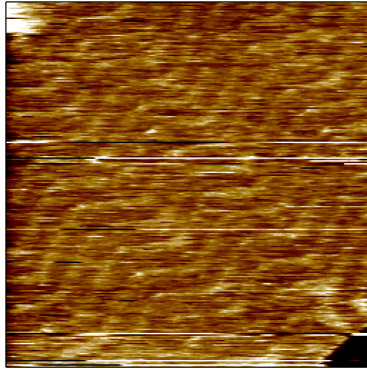


Abb. 3.2: Das STM-Bild zeigt einen 90 nm^2 großen Ausschnitt einer Au(111)-Oberflächen, welche mit einer $(22 \times \sqrt{3})$ -Überstruktur rekonstruiert ist [$U_T = -100 \text{ mV}$, $I_T = 1 \text{ nA}$].

3.3.2 Adsorbatsysteme

Die untersuchten Organoschwefelverbindungen wurden alle aus Lösung auf den getemperten Goldoberflächen adsorbiert. Für die Alkanthiole (Oktan-, Dodekan- und Oktadekanthiol) wurden jeweils 1 mM ethanolsche Lösungen angesetzt und die getemperten Substrate für 24 Stunden eingetaucht. Mit der verwendeten Konzentration sollten sich nach 12-18 Stunden geordnete Monolagen ausbilden [52, 53]. In Bild 3.3 ist eine SAM-Struktur für Dodekanthiol zu erkennen. Bei den Vertiefungen handelt es sich um sogenannte „Fehlstellen-Inseln“ [52–57], welche sich während des Ordnungsprozesses der Monolagen ausbilden. Sie entstehen vermutlich durch Relaxation der Goldrekonstruktion mit erhöhter Adatombewegung [53, 56] und traten bei allen verwendeten Alkanthiolen auf. Anhand von Linienprofilen (s. Abb. 3.3 links oben) konnte die Tiefe dieser Defekte in Übereinstimmung mit der Literatur [54, 55] auf eine ($\approx 2,3 \text{ \AA}$) bzw. zwei ($\approx 4,6 \text{ \AA}$) Goldmonolagen [19] bestimmt werden.

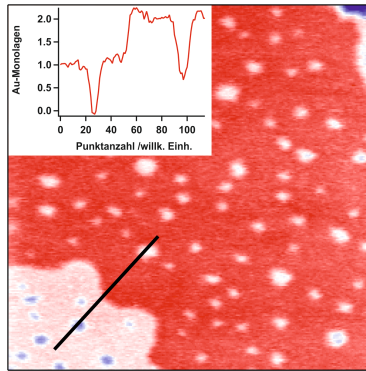


Abb. 3.3: Die 60 nm^2 große STM-Aufnahme einer Dodekanthiol-Monolage auf Au(111) zeigt ein typisches Bild der Alkanthiol-Ad-Schicht mit „Fehlstelleninseln“. Die Tiefe der „Fehlstelleninseln“ beträgt, wie im zugehörigen Linienprofil zu erkennen, ca. 1 Goldmonolage [$U_T = -100 \text{ mV}$, $I_T = 1 \text{ nA}$].

Die Abscheidung von Cyanid erfolgte aus der Gasphase. Nach Murray et al. [58] wurden in einem großen Becherglas ca. 10 mL Wasser, 35 mg Kaliumcyanid (KCN) und eine frisch getemperte Goldprobe ohne direkten Kontakt positioniert. Nach mindestens 72 Stunden Exposition wurde das Goldsubstrat aus dem verschlossenen Becherglas entnommen. Die CN-Bedeckung konnte durch XPS- und STM-Untersuchungen [45] nachgewiesen werden und sollte zu maximal 0.6 Monolagen erfolgen [58]. Durch das hygroskopische Verhalten von Kaliumcyanid wird das Salz zu Blausäure (HCN) umgesetzt, welche sich in der Gasphase anreichert und dann auf der Goldoberfläche unter Bildung einer Gold-Cyanid-Bindung adsorbiert. Die CN-Bedeckung wies meist eine geordnete Struktur wie in Abbildung 3.4 auf, die sich in diesem Fall über zwei monoatomare Stufen des Goldsubstrates erstreckt.

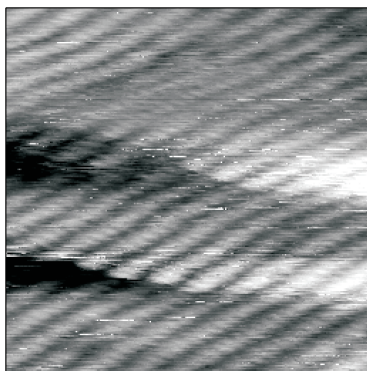


Abb. 3.4: STM-Aufnahme (40x40 nm) einer geordneten CN-Adsorbatschicht über zwei monoatomare Stufen der zugrunde liegenden Au(111)-Oberfläche [$U_T = -100$ mV, $I_T = 2$ nA]. Entnommen aus [45].

3.4 Herstellung von Goldnanokontakten und -nanodrähten

Die Herstellung von metallischen Nanodrähten und -kontakten kann auf vielfältige Weise, z. B. mit Hilfe von Elektromigration [59], elektrochemischen Methoden [60, 61] oder einem Rasterkraftmikroskop [62] erfolgen und unterliegt noch heute einer stetigen Weiterentwicklung. Weit verbreitet und schon seit Jahrzehnten etabliert sind Methoden, welche mit einer Bruchverjüngung („Breakjunction“) arbeiten. Deren Vorteil liegt vor allem in dem vergleichsweise einfachen Aufbau und der Vielseitigkeit. Diese Versuchsanordnungen werden bei Raum- und Tieftemperatur, an Luft, im UHV sowie im Elektrolyten zur Untersuchung von metallischen Kontakten, Halb- u. Supraleitern sowie Einzelmolekülen angewandt (siehe u. a. [63–79]).

Erste Versuche mit verjüngten Drähten wurden von Moreland und Ekin [80] an Supraleitern durchgeführt und die Methode von Muller et al. [81] zur so genannten „Mechanically Controllable Break-Junction“ (MCBJ) wei-

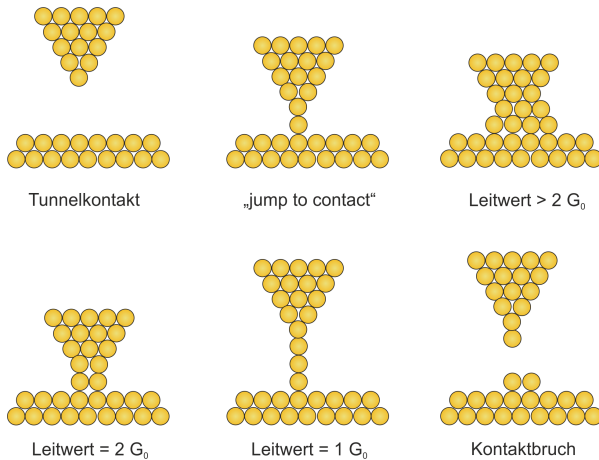


Abb. 3.5: Modell für Bildung und Bruch eines Nanokontaktes während eines STM-BJ-Experimentes. Durch Annäherung der Spitze an die Probe erfolgt ein sprunghafter Übergang zum Kontaktbereich („jump to contact“). Nach Eintauchen der Tunnelspitze in die Probe wird der Kontakt durch anschließendes Zurückziehen verjüngt bzw. bricht ab.

terentwickelt. Hierbei wird ein verjüngter Metalldraht auf einem isolierten dünnen Substrat fixiert und über z. B. Kupferdrähte kontaktiert. Das Substrat wird dann durch mechanischen Druck von Piezoaktoren nach oben gebogen. Durch gleichzeitige Strommessung können so Leitwertkurven während des Ziehens des Drahtes bis zum endgültigen Bruch aufgezeichnet werden. Die Wiederherstellung des Kontaktes erfolgt durch Zurückziehen der Piezoaktoren und erlaubt die Bildung von atomaren Punktkontakten oder Nanodrähten.

Die in dieser Arbeit verwendete Breakjunction-Technik arbeitet mit dem in Kapitel 3.1 erwähnten Rastertunnelmikroskop. Bei der sogenannten „STM-Breakjunction“-Technik (STM-BJ) erfolgt die Herstellung des Nanokontaktes durch die Auslenkung des z-Piezos und einhergehender Annäherung der Tunnelspitze an die Probe. Dem exponentiellen Anstieg des Tunnelstromes folgt, insbesondere mit Goldproben, bei sehr kleinem Ab-

stand ein sprunghafter Wechsel des Stromsignals um mehrere Größenordnungen. Beim „Kurzschluss“ der Tunnelspitze mit dem Substrat wird ein monoatomarer Kontakt geformt („jump to contact“ [82]). Meist wurde die Spitze noch für wenige Ångström in die Probe eingetaucht, wobei mit zunehmender Anzahl der kontaktierten Goldatome ein weiterer Anstieg des Stroms bzw. Leitwertes zu beobachten war. Durch anschließendes Zurückziehen der Tunnelspitze konnte der Kontakt wieder verjüngt beziehungsweise gebrochen werden. Dieser Vorgang kann nahezu beliebig oft wiederholt werden und ist in Abbildung 3.5 skizziert.

Für ein STM-BJ-Experiment muss die Regelelektronik des Rastertunnelmikroskops deaktiviert sein um der gewollten Annäherung der Tunnelspitze nicht entgegenzuwirken. Außerdem können die für den Tunnelbereich üblichen Konversionswiderstände ($M\Omega$ - $G\Omega$) nicht für einen metallischen Nanokontakt verwendet werden. Beim Übergang in den Kontaktbereich wechselt das Stromsignal von μA oder nA hin zu mehreren μA . Deshalb wurde in der Arbeitsgruppe ein Strom-Spannungs-Wandler („STM-BJ-Switch“) entwickelt, der mittels Relais zwischen zwei unterschiedlich dimensionierten Konversionswiderständen ($22\text{ k}\Omega$ und $1\text{ M}\Omega$) umschalten konnte.

Ausgehend von einem Tunnelkontakt mit vorgegebenem Sollwert (I_T) wurde für ein folgendes STM-BJ-Experiment die Regelschleife des Rastertunnelmikroskops deaktiviert, die Relais-Schaltung zum Wechsel des Konversionswiderstandes aktiviert und die Spitzenannäherung gestartet. Normalerweise dauerte ein STM-BJ-Experiment zwischen 100-200 ms und die Piezomodulation erfolgte mit $15\text{-}75\text{ \AA/s}$. Alle Messungen sowohl an Luft als auch im Ultrahochvakuum wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Ergebnis eines STM-BJ-Experimentes wird beispielhaft in Abb. 3.6 gezeigt. Die Leitwertkurve für den Bruch eines Gold-Gold-Kontaktes wurde unter Umgebungsbedingungen aufgenommen und der Leitwert wird hierbei in Vielfachen des Leitquantens G_0 ($1(G_0) \approx 7.7510^{-5}\text{ S}$) aufgetragen. Zur genaueren Erläuterung hinsichtlich der Quantisierung der Leitfähigkeit von Nanodrähten wird auf Kapitel 4.1 verwiesen.

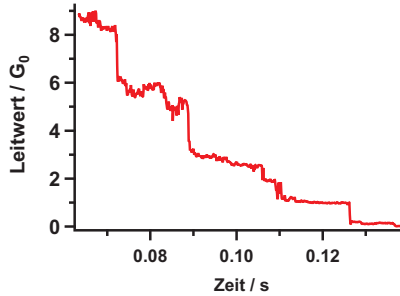


Abb. 3.6: Leitwertkurve beim Bruch eines Gold-Gold-Kontaktes. Gemessen unter Umgebungsbedingungen und bei einer Spannung von +10 mV.

3.5 Datenaufnahme

Eine große experimentelle Herausforderung in dieser Arbeit stellte unter anderem die hochfrequente Aufnahme von sehr kleinen Stromsignalen dar. Für die Messung der Leitwertfluktuationen (s. Kap. 4) mussten μA -Stromsignale mit Bandbreiten im Megahertzbereich detektiert werden. Auch bei Anwendung der schnell repetierenden Spannungsrampen in der Rastertunnelspektroskopie (Kap. 5) wurde für Aufnahmen im nA-Bereich eine Bandbreite von mehreren hundert Kilohertz benötigt.

Üblicherweise wird für die Rastertunnelmikroskopie unter Verwendung eines Strom-Spannungs-Konverters der Tunnelstrom zur weiteren elektronischen Verarbeitung in ein Spannungssignal gewandelt. Der Konverter stellt somit ein essentielles Bauteil der Messelektronik dar und musste unter den gegebenen Anforderungen mehrfach verändert bzw. weiterentwickelt werden. Deshalb werden im folgenden Abschnitt 3.5.1 die Spezifikationen der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Spannungskonverter genauer dargestellt.

Die Datenaufnahme bei Rastertunnelspektroskopie (Kap. 5) und STM-Breakjunction-Technik (Kap. 4) erfolgte über eine „National Instruments“ PCI-Karte, deren Aufnahmegeschwindigkeit bei maximal 1 MSa/s lag. Um

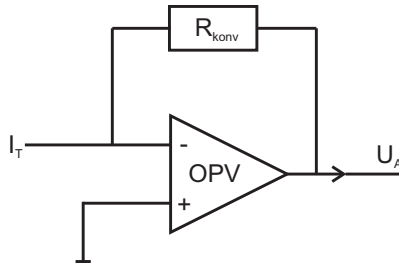


Abb. 3.7: Skizzierter Aufbau eines Strom-Spannungs-Konverters.

jedoch die hochfrequenten Fluktuationen in den Triggerexperimenten (s. Kap. 4.3) aufzuzeichnen reichte diese Aufnahmezeit nicht aus. In diesem Falle wurden zwei Digital-Oszilloskope eingesetzt, welche mit bis 10 GSa/s betrieben wurden. Die so erhaltenen Daten wurden in die Datenverarbeitungssoftware Igor Pro („Wavemetrics“) eingespeist und weiter verarbeitet.

3.5.1 Strom-Spannungs-Konverter

In Abbildung 3.7 ist der Aufbau eines Strom-Spannungs-Konverters, auch Transimpedanzverstärker genannt, skizziert. Grundsätzlich handelt es sich dabei um einen Operationsverstärker (OPV), der über einen Widerstand (R_{Konv}) spannungsrückgekoppelt arbeitet [83, 84]. Das Verhältnis zwischen dem Eingangssignal (hier: Tunnelstrom I_T) und der zugehörigen Ausgangsspannung (U_A) des Operationsverstärkers wird als Transimpedanz Z (Einheit: V/A) bezeichnet.

$$Z = \left| \frac{U_A}{I_T} \right| \quad (3.1)$$

$$Z = |R_{Konv}| \quad \text{mit} \quad U_A = -R_{Konv} \cdot I_T$$

Idealerweise sollte kein Spannungsverlust am Operationsverstärker vorliegen und sich somit das Ausgangssignal dem Ohmschen Gesetz folgend, rein über den Spannungsabfall an dem Widerstand (R_{Konv}) der Rückkopplungsschleife ergeben. Die Transimpedanz bzw. der Verstärkungsfaktor der Schaltung entspricht daher bei dieser Anwendung dem Wert des verwendeten Konversionswiderstandes (s. Gl. 3.1). Bei Experimenten im Tunnelkontakt wurde mit Konversionswiderständen von 1-10 M Ω und für die Fluktuationsuntersuchungen im Kontaktbereich von 22-51 k Ω gearbeitet.

Für die schnelle Messung von kleinen Strömen war, wie bereits oben erwähnt, eine möglichst hohe Bandbreite bei großen Konversionswerten erwünscht. Eine wichtige Kenngröße, um Aussagen über die Bandbreite eines Verstärkers zu tätigen, ist die 3 dB-Grenzfrequenz, wobei ein Dezibel (dB) dem zehnten Teil eines Bels (= dekadischer Logarithmus eines Verhältnisses zweier physikalischer Energie- oder Leistungsgrößen z. B. elektrische Leistung P) entspricht.

$$dB = \frac{1}{10} \cdot \log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \implies 3dB = \frac{1}{10} \cdot \log \left(\frac{1}{2} \right) \quad (3.2)$$

Ein Leistungsverlust um 3dB würde somit einer Halbierung des Ursprungswertes entsprechen und die zugehörige Frequenz wird als Grenzfrequenz (f_g) des elektrischen Bauteils bezeichnet. Gemäß der Beziehung $P \propto U^2$ käme dies einem Spannungsabfall um den Faktor $(1/\sqrt{2})$ bzw. 0,707 gleich.

Die Tunnelspektroskopieuntersuchungen und die Messungen der Leitwertfluktuationen stellten jeweils sehr unterschiedliche Anforderungen an die Messelektronik, so dass über den gesamten Verlauf der Arbeit drei verschiedene Strom-Spannungs-Konverter entwickelt und eingesetzt worden sind. Die technischen Kennwerte und deren Anwendungsgebiet¹ sind in

¹siehe Kap. 4 und Kap. 5

Interne Bezeichnung	Anwendung	Konversion [V/A]	f_g [Hz]
STS-Konverter	Tunnelspektroskopie	10^6 o. 10^7	10^6 o. 10^5
STM-BJ-Switch	(UHV-)STM-BJ	$22 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^6$
Fast-Konverter	Triggerexperimente	$22 \cdot 10^3$	$175 \cdot 10^6$ (HF) $\approx 2 \cdot 10^6$ (LF)

Tabelle 3.1: Aufführung der relevanten technischen Kennzahlen der verwendeten Strom-Spannungs-Konverter.

Tabelle 3.1 aufgeführt. Eine Ausnahme bildet hierbei der „Fast-Konverter“. Bei diesem Aufbau sind zwei Ausgänge, einer mit niedriger (LF) und einer mit hoher (HF) Bandbreite, realisiert. Beide Ausgänge können simultan aufgezeichnet werden, wobei beim HF-Ausgang nur Signaländerungen (AC-Signal) detektiert werden. Die angegebenen Grenzfrequenzen der einzelnen Transimpedanzwandler wurden experimentell ermittelt und ergeben sich als Konsequenz des gesamten Platinenaufbaus. Limitierende Faktoren hinsichtlich der Bandbreite sind insbesondere Platinendesign und Größe des Konversionswiderstandes R_{Konv} .

Abweichend vom Idealverhalten ist im HF-Bereich die intrinsisch vorhandene Kapazität eines Widerstandes, die sogenannte Streukapazität (C_S), nicht mehr vernachlässigbar. Ergänzt um das Ersatzschaltbild des Widerstandes ergibt sich für den Strom-Spannungs-Konverter ein aktives RC-Glied bzw. aktiver Tiefpassfilter (siehe Abb. 3.8). Die Grenzfrequenz des Konverters wird nun durch Gleichung 3.3 bestimmt und ist proportional zum verwendeten Konversionswiderstand und dessen Streukapazität².

$$f_g = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_{Konv} \cdot C_S} \quad (3.3)$$

²Neben dem Konversionswiderstand trägt auch der Eingangswiderstand des OPV zur Streukapazität bei.

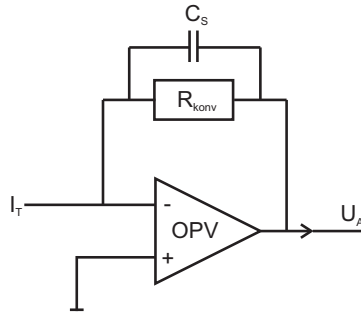


Abb. 3.8: Aufbau eines Strom-Spannungs-Konverter unter Berücksichtigung des Ersatzschaltbildes für R_{Konv} .

Für die Konversion von Tunnelströmen werden Widerstände im $M\Omega$ -Bereich eingesetzt, so dass bereits deren sehr kleine Streukapazitäten mit $C_S \approx 50$ fF (SMD-Widerstand) den Frequenzbereich des Transimpedanzwandlers auf $f_G \approx 3$ MHz beschränken. Anhand der obigen Tabellenwerte lässt sich erkennen, dass die experimentell ermittelten Grenzfrequenzen sehr nahe am theoretischen Limit liegen und eine optimierte Elektronik verwendet wurde.

Da sich die Streukapazität durch den technischen Aufbau eines Widerstandes ergibt und nicht weiter minimiert werden kann, ist die Bandbreite einer Messung (B) nur durch Wahl eines kleineren Konversionswiderstandes zu erhöhen. Jedoch muss hierbei auf das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) geachtet werden. Dies soll anhand der folgenden Betrachtung verdeutlicht werden.

$$SNR \propto \frac{U_A}{U_{Rauschen}} \quad (3.4)$$

Erniedrigt man zum Beispiel den Tunnelwiderstand von $10 M\Omega$ auf $1 M\Omega$, so steigt wie gewünscht die Grenzfrequenz des Konverteraufbaus um Fak-

tor zehn an. Das zugehörige Ausgangssignal (U_A) wird dabei aufgrund der geringeren Verstärkung um den gleichen Faktor abgeschwächt.

$$U_{Rauschen} \propto \sqrt{R_{Konv} \cdot B} \quad (3.5)$$

Das Rauschverhalten des Tunnelstromsignals ($U_{Rauschen}$) bleibt jedoch unverändert. Die Erniedrigung des Konversionwiderstandes wird durch die gleichzeitige Erhöhung der Messbandbreite kompensiert. In Folge dessen verschlechtert sich das SNR um den Faktor zehn.

Die Wahl des Konversionswiderstandes stellt somit ein komplexes Zusammenspiel zwischen gewünschter Bandbreite und Verstärkungsfaktor sowie Signal-Rausch-Verhalten dar.

4 Diskrete Strominstabilitäten im Tunnel- und Kontaktbereich

Die Güte des Tunnelstromsignals ist für alle STM-Untersuchungen von wesentlicher Bedeutung, da sämtliche Messungen sowohl topographischer als auch spektroskopischer Art direkt oder indirekt mit dem gemessenen Tunnelstrom zusammenhängen. So sind zum Beispiel die Spektren der in dieser Arbeit präsentierten spannungsabhängigen Tunnelspektroskopie (siehe Kap. 5) durch numerische Kalkulation der ersten Ableitung des Tunnelstroms entstanden. In diesem Fall haben bereits geringe Schwankungen im Tunnelstromsignal einen großen Einfluss auf die STS-Spektren und können zu unerwünschten Störsignalen führen. Insbesondere Instabilitäten des Tunnelkontaktes zwischen STM-Spitze und Probe haben aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Spitze-Probe-Abstand (s. Kap. 2.1) eine große Auswirkung. Mechanische Störungen, die solche Instabilitäten verursachen können, wurden bei dem, in dieser Arbeit verwendeten, STM-Aufbau durch aufwändige Dämpfungssysteme minimiert. Des Weiteren wurde durch geeignetes Design des Strom-Spannungs-Konverters das Rauschverhalten der Elektronik ebenfalls verbessert (s. Kap. 3.5.1), so dass nicht vermeidbare Stromschwankungen möglichst klein gehalten wurden.

Trotz all dieser Maßnahmen wurden im Rahmen dieser Arbeit bei Raumtemperaturmessungen mit dem Rastertunnelmikroskop zusätzlich zum erwarteten elektronischen Rauschen anscheinend willkürlich auftretende sprunghafte Änderungen des Tunnelstroms beobachtet. Die Stromfluktuationen traten im gesamten Sollstrombereich ($I_T = \text{pA} - \text{nA}$) der Tunnelexperimente auf. Messtechnische Artefakte durch Elektronik oder STM-Aufbau

konnten als Ursache ausgeschlossen werden. Vielmehr glichen die diskreten Tunnelstromänderungen sehr stark den Zwei-Niveau-Fluktuationen („Two Level Fluctuations“ = TLF^{cc}), welche bereits für verschiedenste Kontaktsysteme publiziert wurden. Experimente an Metallkontakten bzw. -nanodrähten im Ultrahochvakuum [71, 85–91] und Elektrolyt [72] sowie Messungen an Metall-Wasser-Metall- [92, 93] und Metall-Polymer-Metall-Kontakten [94] wiesen vergleichbare Stromänderungen auf. Auch bei Tieftemperatur-Tunnelexperimenten im UHV konnten TLF gemessen und den Bewegungen von lokalisierten Adatomen zugeordnet werden [95–97].

Die im Folgenden präsentierten Untersuchungen der Zwei-Niveau-Fluktuationen (Kap. 4.2) wurden sowohl im Tunnelkontakt als auch an Nanokontakten durchgeführt. Die Raumtemperatur-Experimente fanden dabei unter Laboratmosphäre und im Ultrahochvakuum statt. In Kapitel 4.3 werden die ermittelten charakteristischen Eigenschaften und ein geeignetes stochastisches Modell zur Beschreibung der Fluktuationen gezeigt. In der folgenden Diskussion Kapitel 4.4 werden die TLF-Ergebnisse mit den in der Literatur vorhandenen Modellen verglichen und eine mögliche Erklärung für die Zwei-Niveau-Fluktuationen präsentiert. Da bei den Untersuchungen zu Zwei-Niveau-Fluktuationen auch Experimente mit Goldnanodrähten durchgeführt wurden, wird in einem einführenden Kapitel 4.1 auf die physikalische Natur solch atomarer Metallstrukturen eingegangen.

4.1 Einführung zu metallischen Nanokontakten

Beim Übergang eines makroskopischen Systems in den atomaren Bereich ändern sich die physikalischen Eigenschaften des betrachteten Systems teils drastisch. Als Beispiel seien hier Metalle genannt, deren typischen Eigenschaften (Glanz, elektr. Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit usw.) sich erst bei einem größeren Zusammenschluss einzelner Atome ergeben (z. B. [98]).

Im Falle der metallischen Nanodrähte wird ein makroskopischer Leiter zu einer Anordnung im nm-Maßstab verjüngt. Dies hat weitreichende Folgen für auftretende Transportphänomene, wie z. B. den elektrischen Stromfluss. Bei der klassischen Betrachtung wird das elektrische Verhalten eines Leiters durch das Ohmsche Gesetz beschrieben:

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{bzw.} \quad G = \sigma \cdot \frac{A}{l} \quad (4.1)$$

Der Widerstandswert (R) des elektrischen Leiters ist hierbei über die Spannung (U) und den Strom (I) definiert. Der Leitwert (G) mit der Einheit Siemens ($S = \Omega^{-1}$) ergibt sich über die materialabhängige elektrische Leitfähigkeit (σ), den Querschnitt (A) und die Länge (l) des Objektes. Bei einem Wechsel der Leiterdimensionen vom makroskopischen in den atomaren Bereich versagt diese Beschreibung des Leitwertes und muss durch semiklassische oder quantenmechanische Methoden ersetzt werden.

4.1.1 Theorie zur elektrischen Leitung in Nanokontakten

Kontaktstrukturen mit atomarer Ausdehnung sind als Grenzfälle mesoskopischer Systeme anzusehen, bei denen Quantenkohärenz eine zentrale Rolle für die Transporteigenschaften spielt [79]. Eine wesentliche Größe bei der Betrachtung von mesoskopischen Systemen ist die Phasenkohärenzlänge (L_Φ), die die maximale Distanz für den Phasenerhalt der Elektron-Wellenfunktion wiedergibt. Beeinflusst wird sie z. B. durch Elektron-Elektron- oder Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und liegt für Gold bei Raumtemperatur im zweistelligen Nanometerbereich [79]. Für mesoskopische Systeme wird angenommen, dass die Probenlänge (L) unterhalb der Phasenkohärenzlänge liegt.

Des Weiteren ist die Wegstrecke, welche ein Elektron zwischen zwei elastischen Stößen an statischen Verunreinigungen zurücklegen kann, als

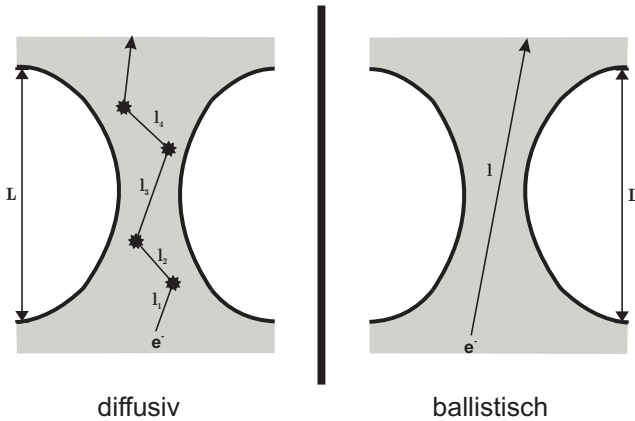


Abb. 4.1: Die freie Weglänge l_i des Elektrons zwischen den einzelnen Streuzentren ist auf der linken Seite deutlich kleiner als die Ausdehnung des Kontaktes (L). Es handelt sich dabei um diffusiven Transport. Auf der rechten Seite durchtritt das Elektron den Leiter ohne einen Streuprozess. Dies entspricht ballistischem Ladungstransport.

elastische mittlere freie Weglänge (l) definiert. Liegt diese Größe deutlich unterhalb der Längenausdehnung der betrachteten Probe ($l_i \ll L$) so spricht man von diffusivem Transport (s. Abb. 4.1). Das Elektron wird dabei auf seinem Weg durch den Leiter an mehreren Objekten (z. B. Defekte, Phononen, Elektronen) gestreut. Ein Leiterdurchtritt ohne Streuvorgang wird als ballistisch bezeichnet. Hierbei ist die mittlere freie Weglänge größer als die Probenlänge ($l > L$) und es kann einzig Streuung an den Rändern der Leiterstruktur stattfinden.

Abweichend vom Ohm'schen Gesetz, bei dem der Leitwert über den Kontaktquerschnitt (A) quadratisch vom Radius (r) abhängt, konnte Maxwell [71, 99] für eine diffuse Leiterbahn mit hyperbolischer Begrenzung bei diffusivem Elektronentransport einen linearen Zusammenhang ermitteln¹:

¹Der Autor möchte an dieser Stelle hervorheben, dass alle Modelle hier in vereinfachter Form dargestellt und Formeln ohne Herleitung übernommen werden. Dieses einführende

$$G = 2 \cdot \sigma \cdot r \quad (4.2)$$

Bei weiterer Verjüngung des Leiters hin zu Kontaktdimensionen unterhalb der elastischen mittleren freien Weglänge versagt auch dieses Modell. Mit der semi-klassischen Näherung von Sharvin [71, 101] konnte für einen ballistischen Punktkontakt der Leitwert mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$G = \frac{2e}{h} \left(\frac{k_F \cdot r}{2} \right)^2 \quad (4.3)$$

In diesem Fall ist der Leitwert wie beim Ohm'schen Gesetz wieder quadratisch vom Radius (r) abhängig. Die Proportionalitätskonstante besteht aus der zweifachen Elementarladung (e) und dem Planckschen Wirkungsquantum (h). Außerdem hängt der Leitwert für ballistische Kontakte über den Fermi-Wellenvektor (k_F) von der Elektronendichte ab. Es besteht jedoch im Vergleich zum makroskopischen Kontakt keine Abhängigkeit zur makroskopischen elektrischen Leitfähigkeit und der Kontaktlänge. Diese Beschreibung des Leitwertes kann für Metallkontakte mit Durchmessern bis zu wenigen Nanometern angewandt werden [79].

Nimmt der Leiterdurchmesser weiter ab, hin zu Dimensionen bei denen der Wellencharakter der Elektronen nicht mehr zu vernachlässigen ist, so ist auch die semi-klassische Beschreibung durch Gleichung 4.3 nicht mehr anwendbar. Die Beschreibung des Leitwertes erfolgt in diesen Kontaktdimensionen über die sogenannte „Landauer-Formel“ [100, 102] (Gl. 4.4), die sich

Kapitel dient zur kurzen Erklärung des Leitwertverhaltens von Nanokontakten im Rahmen der Untersuchungen der Zwei-Niveau-Fluktuationen. Für detaillierte Informationen über die Transporteigenschaften metallischer Nanokontakte wird auf den Übersichtsartikel von Agrait et al. [71] und weiterführende Bücher [79, 100] verwiesen, die hier hauptsächlich als Quellen dienen.

nach Lösung der Schrödinger-Gleichung, Ermittlung der stromführenden Eigenmoden, Berechnungen deren Transmissionswerte und Summation des jeweiligen Beitrages zum gesamten Leitwert ergibt [103]. Der Stromfluss durch einen atomaren Kontakt wird in diesem Modell als Streuprozess betrachtet. Dabei ist der Kontakt selbst als Streuobjekt über idealisierte Leitungen mit den makroskopischen Elektroden verbunden und die, aus den Elektroden „austretenden“, Elektronenwellenfunktionen können nun an der Probe transmittiert oder reflektiert werden.

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=1}^N T_n \quad (4.4)$$

Der so erhaltene Leitwert (G) wächst somit in diskreten Schritten, je nach Anzahl der zur Stromleitung beitragenden Eigenmoden (N) und deren Transmissionskoeffizienten (T_n mit $0 \leq T_n \leq 1$). Bei vollständiger Transmission ($T_n = 1$) der Moden ändert sich der Leitwert um Vielfache des sogenannten Leitquantums ($G_0 = 2e^2/h = (12,9 \text{ k}\Omega)^{-1}$). Die Summe der besetzten Eigenmoden, im weiteren Verlauf als Leitwertkanäle bezeichnet, kann für dreidimensionale metallische Kontakte mit folgender Beziehung $N \approx (\pi r/\lambda_F)^2$ abgeschätzt werden. Enthalten ist hier der Radius (r) des Nanokontaktes und die Fermi-Wellenlänge (λ_F), welche für atomare Metallkontakte in der Größenordnung von $\lambda_F \cong 5 \text{ \AA}$ liegt [71]. Für die meisten Metalle ergibt sich dadurch für einen monoatomaren Kontaktquerschnitt eine mögliche Anzahl von 1-3 Leitwertkanälen. Die tatsächliche Anzahl der beteiligten Moden wird durch die geometrische Anordnung des Leiters und die Valenzorbitale der Metallatome bestimmt [79]. Auffällig ist, dass der minimale Leitwert für einen idealen atomaren Kontakt mit einem transmittierenden Leitkanal immer noch einen Widerstand von $12,9 \text{ k}\Omega$ aufweist, was in Kontrast zur makroskopischen Annahme für einen idealen Leiter ($R = 0 \Omega$) steht. Dieser endliche Widerstandswert wird dem Übergangswiderstand zwischen Anschlussleitungen und Kontakt zugeordnet [71].

4.1.2 Eigenschaften von Goldnanokontakten

Wichtig für die weiteren Betrachtungen in dieser Arbeit sind ausschließlich Goldnanokontakte. Als normalerweise monovalentes Metall stehen bei Vergrößerung des Kontaktquerschnitts um ein Atom ein weiterer Leitwertkanal mit nahezu vollständiger Transmission $T_n = 1$ zu Verfügung². Eine sprunghafte Zunahme des Leitwertes um ganzzahlige Vielfache des Leitquants sollte die Folge sein. Dies wird in dieser Arbeit und bei verschiedenen Breakjunction-Untersuchungen [65, 67, 89, 106–109] zumindest für die ersten beiden Niveaus von 1 und $2G_0$ beobachtet. In Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop konnten Rubio et al. [62] diese Leitwertwechsel direkt mit Änderungen des Kontaktquerschnitts korrelieren und ermittelten für den Bruch einer atomaren Leiterbahn eine benötigte Kraft von 1,5 nN. Aufnahmen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) von Ohnishi et al. [110] zeigen auf faszinierende Weise wie ein ganzzahliger Wechsel des Leitwertes mit der Anzahl der vorhandenen atomaren Kontaktbahnen korreliert. Hier ist auch zu erkennen, dass nicht die Anzahl der stromdurchflossenen Atome, sondern der Kontaktquerschnitt entscheidend für den gemessenen Leitwert ist. Ein Leitwert von $1G_0$ kann daher sowohl durch einen Goldpunktkontakt als auch durch einen mehratomigen Goldnanodraht mit monoatomarem Durchmesser entstehen.

Der sprunghafte Wechsel vom Tunnelmodus hin zu einem Wertebereich um den ersten Leitquant während Bildung oder Abriss eines Nanokontaktes wird als Beginn des Kontaktbereiches bezeichnet („jump to contact“) und ist für Gold sehr gut ausgeprägt [82]. Folglich sind alle in den weiteren Kapiteln als „Messungen im Kontaktbereich“ bezeichneten Versuche bei Leitwerten von $G \geq 1G_0$ durchgeführt worden.

²Diese Annahme sollte zumindest für $1-2G_0$ korrekt sein [104, 105].

4.1.3 Abweichung vom Idealverhalten: Gebrochene Leitquanten

Die Leitwertkurven einzelner Versuche können vor allen Dingen bei Experimenten an Luft ein, vom Idealverhalten abweichendes Bild mit gebrochenen Leitquanten (siehe z. B. Abb. 4.2) zeigen.

Veranschaulicht wird dies am besten bei der Auftragung eines Histogramms über eine geringe Anzahl von Breakjunction-Messungen. Für ein Histogramm wird der betrachtete Leitwertbereich eines Kurvenverlaufs in gleichgroße Segmente („Bins“) unterteilt. Im Anschluss wird die Anzahl der Datenpunkte im jeweiligen Segment über die gesamte Versuchsdauer ermittelt. Die gewonnenen Häufigkeitsverteilungen der einzelnen STM-BJ-Experimente werden aufsummiert und geben so Rückschluss über das statistische Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit von Nanokontakten.

Das folgende Histogramm (Abb. 4.2) wurde aus 25 im Ultrahochvakuum gemessenen Leitwertkurven ermittelt. Die einzelnen STM-BJ-Experimente wurden mit dem gleichen Versuchsaufbau (vergoldete Ir-Spitze, Au-Substrat) bei einer Spannung von $U = -10$ mV gemessen. Der Leitwertbereich von $0 - 7 G_0$ wurde für dieses Histogramm in Segmente von $\Delta G_0 = 0,05$ unterteilt. Leitwerte mit gebrochenen und ganzzahligen Leitquanten waren bei den Messungen nahezu gleich häufig vertreten. Die Prävalenz der ganzzahligen Vielfachen des Leitquanten sind meist erst bei der Betrachtung von Histogrammen über mehrere hunderte oder tausende Breakjunction-Experimente stark ausgeprägt (s. Abb. 4.3).

Die Ursachen für „gebrochenen Leitquanten“ sind vermutlich stark systemabhängig und daher nur schwer zu identifizieren. Bei Leitwerten $G > 1 G_0$ könnten Umordnungen des Kontaktes oder nur teilweise geöffnete Leitwertkanäle dieses Phänomen erklären [111].

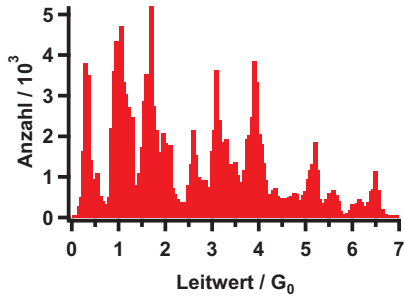


Abb. 4.2: Histogramm bestehend aus 25 Breakjunction-Experimenten. Leitwertniveaus mit ganzzahligen und gebrochenen Leitquanten treten bei einer geringen Anzahl von STM-BJ-Versuchen nahezu gleich häufig auf [UHV, Spitze: Ir vergoldet, Substrat: Au, $U = -10$ mV].

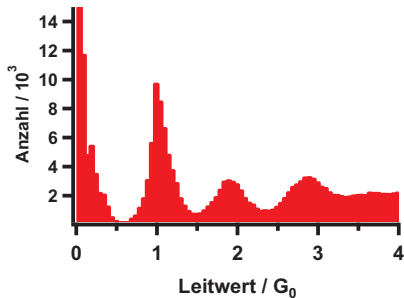


Abb. 4.3: Histogramm bestehend aus 525 Breakjunction-Experimenten. Die Leitwertniveaus mit ganzzahligen Vielfachen des Leitquanten sind bei Bildung des Histogramm über eine größere Anzahl an Messungen eindeutig bevorzugt [Luft, Spitze: Ir vergoldet, Substrat: Au; $U = -10$ mV].

Einzig für Goldnanokontakte konnte schon mehrfach übereinstimmend im Ultrahochvakuum in Gegenwart von Wasserstoff [70,91,112] oder während elektrochemischer Wasserstoffentwicklung [72,78] das Auftreten von halbzahligen Leitwerten gezielt hervorgerufen werden. Theoretische Berechnungen zeigen eine, im Vergleich zur planaren Goldoberfläche, deutlich höhere Reaktivität der Nanodrähte mit Wasserstoff [113,114]. Adsorption und Dissoziation von Wasserstoffmolekülen werden an Goldnanokontakten katalysiert, so dass die gebrochenen Leitquanten in diesem speziellen Fall durch an, atomaren Goldketten adsorbierte Wasserstoffatome hervorgerufen werden könnten.

4.2 TLF-Experimente

Diskrete Tunnelstromfluktuationen konnten zu Beginn der Arbeit während Rastertunnelmikroskopie-Messungen mit Tunnelwiderstandswerten von mehreren $M\Omega$ ($\cong 0,01 G_0$) beobachtet werden. Die bei diesen Stromänderungen ersichtlichen hohen Wechselfrequenzen und teilweise niedrigen Aufenthaltszeiten in den Leitwertniveaus erforderten zeitlich hoch aufgelöste Aufnahmen, welche bei Tunnelströmen von wenigen nA technisch nicht zu realisieren sind (s. Kap. 3.5.1). Daher konzentrierten sich die Experimente im weiteren Verlauf auf Kontaktwiderstände von ca. 1,5 – 130 k Ω .

Nahezu alle Untersuchungen zu Zwei-Niveau-Fluktuationen wurden an Gold(Spitze)-Gold(Probe)-Kontakten bei Raumtemperatur mit einem Rastertunnelmikroskop sowohl im Kontaktbereich ($G_0 \geq 1$) als auch im Tunnelkontakt ($G_0 \leq 0,1$) durchgeführt. Als Substrate dienten hierbei auf Glimmer und Quarz aufgedampfte Goldfilme sowie Goldeinkristallproben. Die verwendeten Tunnelspitzen bestanden aus hochreinem Gold- oder Iridiumdraht. Durch mehrmaliges Eintauchen in das Substrat wurden die geschlif-

fenen Iridiumspitzen vor jeder Untersuchung vergoldet, so dass auch hier von reinen Gold-Gold-Kontakten ausgegangen werden konnte [115].

Mit Hilfe der STM-Breakjunction-Methode (siehe Kap. 3.4) wurden statistische Untersuchungen der Zwei-Niveau-Fluktuationen bei Leitwerten bis zu $8 G_0$ durchgeführt. Zeitlich hoch aufgelöste Triggerexperimente zur Ermittlung von Wechselfrequenzen und Aufenthaltszeiten der TLF fanden im Leitwertbereich von $0,1$ bis $1,5 G_0$ statt.

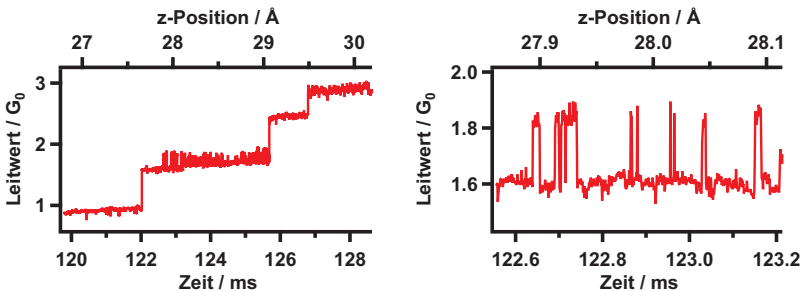


Abb. 4.4: Leitwertkurve eines STM-BJ-Experiments mit einem Gold-Gold-Kontakt. Beginnend mit einem „monoatomaren“ Kontakt steigt der Leitwert sprunghaft an. Die vergrößerte Sequenz (rechts) aus dem linken Verlauf zeigt das diskrete Verhalten der auftretenden Fluktuationen [Luft, Spitze: Ir vergoldet, Substrat: Au/Quarz, $U = -20$ mV, $I = 3,5$ nA].

Zunächst wurden die TLF während Bildung und Bruch von Goldnanodrähten untersucht. Hierzu wurden unter Laboratmosphäre und im Ultrahochvakuum mittels STM-Breakjunction Nanokontakte geformt und gebrochen. Ein beispielhafter Leitwertverlauf eines solchen Experimentes ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Wie für einen Goldkontakt, erwartet zeigt sich eine Quantisierung des Leitwertes in Vielfachen des Leitquantens $G_0 \approx 7,75 \cdot 10^{-5}$ S.

Der dargestellte Abschnitt des Leitwertverlaufes beginnt mit einem „monoatomaren“ Kontaktdurchmesser ($G = 1 G_0$) und anschließender Annähe-

rung der Spitze an die Probe. Die Position des z-Piezo ist dabei relativ zum Startpunkt gegeben. Im Bereich von ca. 122 bis 126 ms bzw. 27,5 bis 29 Å sind die erwähnten Strom- bzw. Leitwertinstabilitäten zu erkennen. In der vergrößerten Aufnahme ist auch deren diskreter Charakter eindeutig sichtbar.

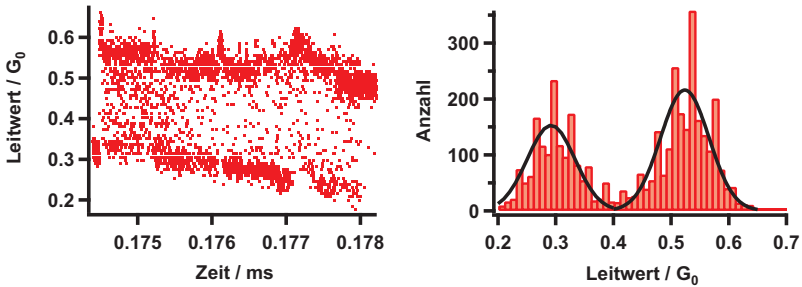


Abb. 4.5: Zu erkennen ist links der Leitwertverlauf einer Zwei-Niveau-Fluktuation im Tunnelkontakt. Das zugehörigen Histogramm (rechts) zeigt die Separierung der beiden Zustände auf. Über Gauß-Anpassungen wurden die einzelnen Leitwertniveaus (oben: $0,52 G_0$; unten: $0,3 G_0$) ermittelt [Luft, Spitze: Ir vergoldet, Substrat: Au/Quarz, $U = -10 \text{ mV}$; $I_T = 1,3 \text{ nA}$].

Ein Beispiel für Zwei-Niveau-Fluktuationen im Tunnelkontakt ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Der Leitwertwechsel wurde während eines STM-BJ-Experimentes an Luft aufgezeichnet.

Die Fluktuationsniveaus wurden in diesem Fall durch eine Gauß-Anpassung in dem ebenfalls gezeigten Histogramm ermittelt. Auf beiden Graphen ist eine klare Abgrenzung der einzelnen Zustände zu erkennen. Die Datenpunkte zwischen $0,3 G_0$ und $0,52 G_0$ sind durch mangelnde Zeitauflösung der Datenaufnahme zu erklären.

Aufgrund des hochfrequenten Charakters der TLF mussten detailliertere Untersuchungen zur Fluktuationsfrequenz und Aufenthaltszeit in den

einzelnen Zuständen mit einer höheren Zeitaufösung als der üblichen Datenaufnahme der STM-BJ-Versuche ($1 \mu\text{s}/\text{Datenpunkt}$; „STM-BJ-Switch“-Konverter + NI-PCI-Karte) durchgeführt werden.

Hierzu wurden die Leitwertverläufe unter Verwendung des „Fast-Konverters“ mit getriggerten Digitaloszilloskopen aufgezeichnet. Ähnlich den Messungen von Abbelán et al. [68] wurde durch geeignete Wahl des Sollstroms der STM-Regelschleife ein (Soll-)Leitwert zwischen $0,1 - 1,5 G_0$ eingestellt. Aufgrund der hohen Signalgüte des Tunnelstroms konnte im Anschluss auf geringe Leitwertänderungen von $\Delta G_0 = 0,05$ getriggert werden. Die im Vergleich zu den Fluktationsfrequenzen langsame Reaktionszeit der Regelung machte es unerheblich, ob die STM-Regelschleife während der Messungen aktiviert blieb oder deaktiviert wurde. Die maximale Abtastfrequenz der verwendeten Digitaloszilloskope lag bei 10 Gsample/s bzw. $100 \text{ ps}/\text{Datenpunkt}$. Bedingt durch die begrenzte Speichertiefe der Oszilloskope konnte bei den, im Weiteren als Triggerexperimente bezeichneten Versuchen nur mit Aufnahmezeiten von mehreren hundert μs pro Triggerereignis gearbeitet werden.

Mit dem Fast-Konverter bestand die Möglichkeit, das Leitwertsignal gleichzeitig über einen Ausgang mit niedriger (LF) und hoher (HF) Bandbreite zu messen. Der LF-Ausgang zeichnete dabei Absolutwerte des auftretenden Leitwerts auf. Mit dem Hochfrequenz-Ausgang waren nur Aufnahmen der Stromänderungen bzw. Leitwertänderungen ($\Delta \text{Leitwert}$) möglich (s. Abb. 4.6). Im dargestellten Ausschnitt einer Zwei-Niveau-Fluktuation wird deutlich, dass die über den LF-Ausgang (blaue Dreiecke) aufgezeichnete Fluktationsfrequenz in starkem Maße von der „realen“ Wechselfrequenz im HF-Signal (graue Punkte) abwich. Trotzdem waren in der zeitlich gemittelten, langsam aufgenommenen Messkurve deutlich zwei Niveaus zu identifizieren. Dies lag an der stark unterschiedlichen Aufenthaltsdauer in den verschiedenen Leitwertzuständen und wird später detailliert diskutiert.

Basierend auf dieser Beobachtung wurde in Betracht gezogen, dass das Auftreten von gebrochenen Leitquanten durch Aufnahme hochfrequenter

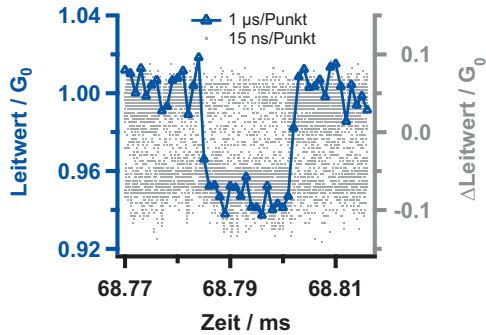


Abb. 4.6: Mit dem „Fast-Konverter“ war eine gleichzeitige Aufnahme der Leitwertkurve mit niedriger (blaue Dreiecke) und hoher (graue Punkte) Aufnahme­frequenz möglich. Obwohl bei beiden Signalverläufen die einzelnen Niveaus der TLF zu erkennen waren, konnte die zugrundeliegende Fluktuationsfrequenz nur mit dem HF-Ausgang (15 ns/Punkt) aufgelöst werden.

Zwei-Niveau-Fluktuationen mit zu niedriger Bandbreite zu erklären ist. Es konnte jedoch bei keinem Versuch mit gleichzeitiger Aufnahme des LF- und HF-Ausganges ein Hinweis für eine Korrelation zwischen einer TLF und gebrochenen Leitwerten gefunden werden.

Um Verunreinigungen als Ursache für Zwei-Niveau-Fluktuationen an Gold-Gold-Kontakten bei Raumtemperatur auszuschließen, wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Tao (Arizona State University, Tempe, USA) STM-BJ-Messungen unter hochreinen Bedingungen mit vergleichsweise hoher Repetitionsrate beim Öffnen und Schließen eines Kontaktes durchgeführt. Die in dieser Arbeitsgruppe entwickelte „Tapping“-Methode [116] ermöglicht durch stetes Annähern und Zurückziehen der Tunnelspitze hundertfache Untersuchung von Kontaktbildung und -bruch in relativ kurzer Zeitdauer. Nach Vorgabe eines minimalen und maximalen Leitwertes wird die Spitze dabei dauerhaft bis zum Erreichen des jeweiligen Sollwertes angenähert bzw. zurückgezogen. Die Kontrolle der Sollwer-

te erfolgte hierbei mit Hilfe einer softwaregesteuerten Regelung in Echtzeit. Unter Verwendung der gleichen Apparatur und Vorbereitungsprozesse wie für Einzelmolekülmessungen [94, 116] konnten sehr saubere Goldoberflächen in den mit Mesitylen oder Toluol gefüllten STM-Zellen generiert werden. In Abwesenheit der Umgebungseinflüsse eines Experimentes an Luft konnten hier ebenfalls Zwei-Niveau-Fluktuationen nachgewiesen werden.

4.3 Ergebnisse

Bei über 2100 STM-BJ-Experimenten konnten die TLF sowohl bei der Bildung als auch beim Ziehen und Brechen von Nanodrähten beobachtet werden. Eine statistische Auswertung der Leitwertkurven zeigte keinerlei Unterschied für die Häufigkeit von TLF während Annäherung oder Zurückziehen der Spitze. Die Zwei-Niveau-Fluktuationen dauerten von wenigen Mikrosekunden bis zu mehreren Millisekunden an und ca. 75 % aller TLF wiesen Leitwertänderungen von $\Delta G \leq 0,4 G_0$ auf. Weitere Ergebnisse der STM-BJ-Versuche und Triggerexperimente und eine stochastische Beschreibung werden in den folgenden Abschnitten präsentiert.

Ein interessanter Aspekt bei Untersuchungen von atomaren Strukturen ist die Modifikation des verwendeten Substrats bzw. der Umgebung und deren Einfluss auf die zugrundeliegenden Prozesse. Der Großteil der TLF-Experimente wurde an Gold-Gold-Kontakten unter Laboratmosphäre durchgeführt. Hierbei adsorbiert aufgrund der Raumluftfeuchte ein dünner Wasserfilm auf der Goldoberfläche (s. Kap. 5.1), so dass es sich bei den Versuchen an Luft eigentlich um einen Gold-H₂O-Gold-Kontakt handelte. Zum Vergleich mit den Messungen unter Laboratmosphäre wurden einige hundert Breakjunction-Experimente mit modifizierter Oberfläche und veränderten Umgebungsbedingungen durchgeführt. Das Goldsubstrat wurde durch Adsorption einer Monolage Oktanthiol wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben bedeckt. Bei der gegebenen Alkylkettenlänge der Schwefelver-

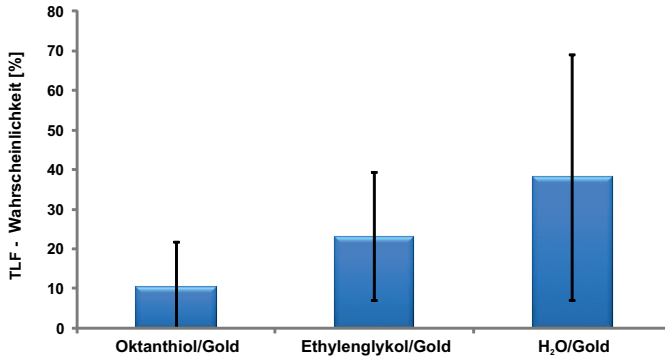


Abb. 4.7: Mittlere Auftretswahrscheinlichkeit einer TLF während STM-BJ-Experimenten mit einer mit Oktanthiol bedeckten Probe, Experimenten in Ethylenglykol und einer reinen Goldprobe an Luft.

bindung, den gewählten Adsorptionsbedingungen und unter Berücksichtigung der aufgenommenen STM-Bilder konnte dabei von einer wohlgeordneten Monolage [53, 117] ausgegangen werden. Weitere Versuche wurden im Ultrahochvakuum und in unpolarem Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde hierfür aufgrund des geringen Dampfdruckes Ethylenglykol ausgewählt.

Vergleicht man die mittlere Auftretswahrscheinlichkeit der Zwei-Niveau-Fluktuationen der einzelnen Systeme miteinander, so sind teils deutliche Unterschiede zu erkennen (s. Abb. 4.7). Die dargestellte Auftretswahrscheinlichkeit der TLF errechnete sich aus dem Verhältnis der Leitwertkurven mit Fluktuation und der Gesamtzahl der gemessenen Leitwertverläufe pro Experiment. Dabei wurde jegliche Änderung des Breakjunction-Aufbaus, z.B. Spitzen- oder Substratwechsel, als neues Experiment gezählt. Die dargestellten TLF-Wahrscheinlichkeiten ergeben sich als Mittelwert aus den einzelnen Wahrscheinlichkeiten jeder Versuchsanordnung unter den angegebenen Bedingungen. Die Fehlerbalken entsprechen einer Standardabweichung vom gezeigten Mittelwert.

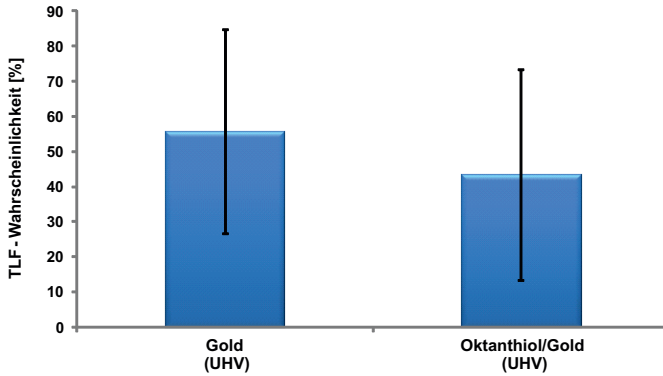


Abb. 4.8: Mittlere Auftretswahrscheinlichkeit einer TLF während STM-BJ-Experimenten im Ultrahochvakuum mit einer, mit Oktanthiol bedeckten und einer reinen Goldprobe.

Der Gold-Gold-Kontakt in Gegenwart des adsorbierten Wasserfilms („H₂O/Gold“) zeigt dabei eine um mehr als dreimal so hohe Wahrscheinlichkeit für Zwei-Niveau-Fluktuationen als die mit Oktanthiol bedeckten Goldoberflächen („Oktanthiol/Gold“). Die Auftretswahrscheinlichkeit bei Versuchen mit Ethylenglykol gefüllten STM-Zellen („Ethylenglykol/Gold“) ist zwischen den „H₂O/Gold“- und „Oktanthiol/Gold“- Proben angesiedelt.

Auch bei den UHV-Untersuchungen (Abb. 4.8) ist ein geringerer Mittelwert bei „Oktanthiol/Gold“ im Vergleich zu reinem „Gold“ zu erkennen, auch wenn hier die Schwankungen zwischen den einzelnen Experimenten größer waren. Der direkte Vergleich der Messungen an Luft mit den UHV-Versuchen ist nur bedingt möglich. Es zeigte sich zwar, dass im UHV-Bereich mehr Zwei-Niveau-Fluktuationen stattfanden, jedoch könnte dies neben dem fehlenden Wasserfilm auch durch die unterschiedlichen STM-Aufbauten erklärt werden. Beim UHV-Rastertunnelmikroskop konnte die Schwingungsdämpfung nicht in der gleichen Güte wie beim Raumluft-STM durchgeführt werden. Daher traten hier vermehrt Probleme mit me-

chanischen Resonanzen auf, deren Einfluss auf die TLF-Wahrscheinlichkeit nicht zu vernachlässigen ist.

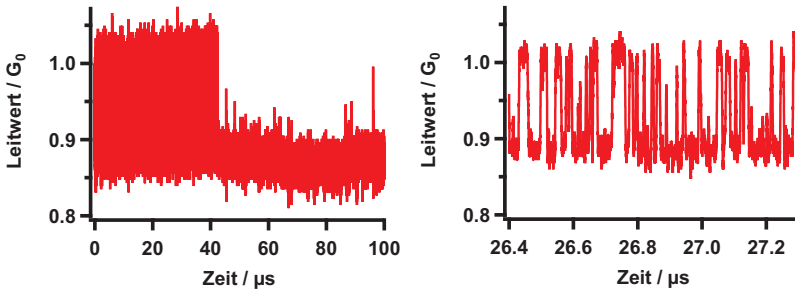


Abb. 4.9: 40 μ s andauernde TLF im Kontaktbereich von $1 G_0$. Die vergrößerte Aufnahme zeigt einen Ausschnitt der Fluktuation mit zwei diskreten Zuständen bei ca. 0,9 und $1 G_0$ [Luft, Spitze: Ir vergoldet, Substrat: Au/Quarz, $U = -100$ mV, $G = 1 G_0$].

Wie bereits erwähnt, wurden die maximalen Fluktuationsfrequenzen mit Hilfe von Triggerexperimenten untersucht. Für die folgende Leitwertkurve (Abb. 4.9) wurde als Ausgangswert für den Sollstrom bzw. Leitwert $1 G_0$ gewählt. Die Messung fand somit im Kontaktbereich statt. Mögliche atomare Konfigurationen des Kontaktes für einen solchen Leitwert sind ein Punktkontakt oder ein Nanodraht mit einem monoatomaren Durchmesser [110, 118]. In der vergrößerten Darstellung sind die beiden beteiligten Niveaus und deren Leitwertunterschied von $\Delta G \approx 0,15 G_0$ sehr gut zu erkennen.

Zur stochastischen Beschreibung der Leitwertwechsel einer Zwei-Niveau-Fluktuation wurde das Modell von diskreten Markov-Prozessen angewandt. Bei einem Markov-Prozess sind die auftretenden Zustandsänderungen vollkommen unabhängig von der Vorgeschichte des aktuellen Zustandes und sind somit als „erinnerungslos“ anzusehen. Im realen System bedeutet dies,

dass die Zeitspanne zwischen zwei Niveau-Wechseln dabei deutlich größer ist als die Relaxationszeit des Systems nach dem Wechsel. Das gleiche Verhalten wie bei den hier gemessenen TLF konnte von Stroschio [119] bei der Bewegung eines Adatoms unter einer STM-Spitze beobachtet werden.

Unter der Annahme, dass es sich bei den Zwei-Niveau-Fluktuationen um Markov-Prozesse handelt, müssen die Zustandswechsel sowohl vom unteren ins obere Niveau (I) als auch vice versa (II) mit einer jeweiligen Fluktuationsfrequenz ν_I bzw. ν_{II} separiert werden.

Die Wahrscheinlichkeit für den Verbleib im Ausgangszustand nach einem Zeitintervall t , der sogenannten Lebenszeit oder Aufenthaltszeit, ist für einen Markov-Prozess durch eine Exponentialfunktion gegeben [97].

$$P_i(t) = \exp(-\nu_i \cdot t) \quad i = \text{I oder II} \quad (4.5)$$

Hierbei ist ν_i die gesuchte Fluktuationsfrequenz und deren Kehrwert wiederum ergibt die mittlere Aufenthaltszeit $\bar{\tau}_i$ des jeweiligen Ausgangszustandes.

$$\frac{1}{\nu_i} = \bar{\tau}_i \quad (4.6)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Aufenthaltszeiten ist ebenfalls exponentiell verteilt und gibt die Wahrscheinlichkeit für eine Fluktuation im Zeitintervall t wieder.

$$-\frac{dP_i}{dt} = \nu_i \exp(-\nu_i \cdot t) \quad (4.7)$$

Zur Veranschaulichung wurden im folgenden Graph 4.10 die normierten Verteilungsfunktionen der Aufenthaltszeiten bzw. die integrierte Wahrscheinlichkeitsdichte $\int_0^t P_i(t)$ für den unteren (rot) bzw. oberen (blau) Zustand der

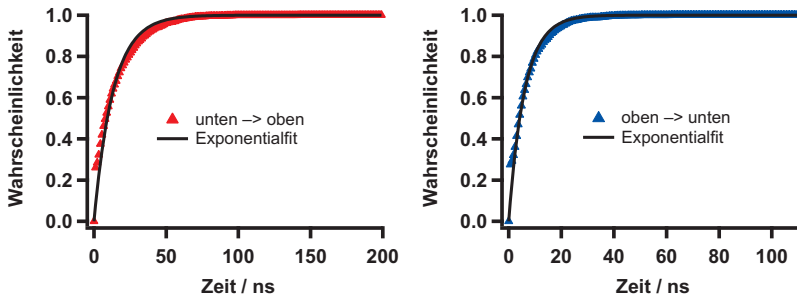


Abb. 4.10: Verteilungsfunktion der experimentellen Aufenthaltszeiten des unteren Zustandes (linkes Bild, rote Dreiecke) und oberen Zustandes (rechtes Bild, blaue Dreiecke) der Fluktuation aus Abbildung 4.9. In schwarz ist der jeweilige Exponentialfit zur Ermittlung der theoretischen Fluktuationsfrequenz dargestellt.

Fluktuation aus Abbildung 4.9 aufgetragen. Hierfür wurden zuerst die experimentell beobachteten Aufenthaltszeiten (τ_i^{exp}) in dem jeweiligen Ausgangsniveau der TLF ermittelt. Anhand dieser Daten wurde anschließend die dargestellte Wahrscheinlichkeitsdichte berechnet. Hierzu wurde die Anzahl der Ereignisse $\tau_i^{exp} \leq t$ gezählt und durch die Gesamtzahl der Fluktuationen im Ausgangsniveau geteilt. Über die exponentielle Anpassung (schwarze Linie) an die Verteilungsfunktionen ergibt sich nach Gleichung 4.7 eine theoretische Fluktuationsfrequenz $\nu_I^{id} = 75.4$ MHz für den Übergang vom unteren in das obere Niveau und $\nu_{II}^{id} = 163.7$ MHz für den umgekehrten Zustandswechsel vom oberen ins untere.

Die Anpassung der Wahrscheinlichkeitsdichte mit einer Exponentialfunktion gelang nicht bei allen Zwei-Niveau-Fluktuationen, die bei Raumtemperatur detektiert wurden. Dies kann durch ein gleichzeitiges Auftreten mehrerer TLF und gegenseitiger Beeinflussung erklärt werden. Hierbei erscheinen zum Beispiel zwei diskrete Leitwertfluktuationen mit unterschiedlichen Fluktuationsfrequenzen parallel oder es tritt einen „fließender“ Übergang auf. Vergleichbare Phänomene wurden bereits bei größeren Metallkontakten beschrieben [85, 87]. Daher kann bei guter Übereinstimmung der

Exponentialfunktion mit den experimentellen Daten von einer homogenen Zwei-Niveau-Fluktuation ausgegangen werden, deren Wechselfrequenzen eindeutig mit v_i^{exp} bzw. v_i^{id} bestimmt sind.

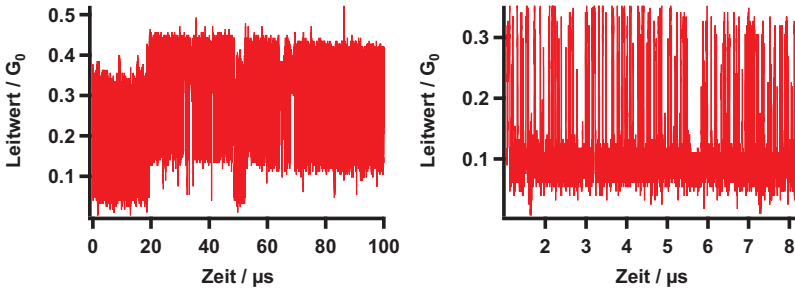


Abb. 4.11: Eine Zwei-Niveau-Fluktuation im Tunnelkontaktbereich von $0.1 G_0$. Im gesamten Bereich der $100 \mu\text{s}$ sind TLF mit unterschiedlichen Fluktuationsfrequenzen vorhanden. Der Ausschnitt im rechten Bild zeigt ein Beispiel für eine homogene Fluktuation innerhalb der gesamten $100\mu\text{s}$ -Aufnahme [Luft, Spitze: Ir vergoldet, Substrat: Au/Quarz, $U = +50 \text{ mV}$, $G = 0,1 G_0$].

Mehrere parallel ablaufende Zwei-Niveau-Fluktuationen konnten häufiger bei Triggerexperimenten im Tunnelkontakt als im Kontaktbereich beobachtet werden. Für Versuche im Tunnelmodus wurde der Sollstrom der STM-Regelung bzw. der Leitwert auf $G = 0.1 G_0$ eingestellt. Die Auslöseschwelle des Triggers lag bei $\Delta G = 0.05$ oder $0.1 G_0$. In der in Abb. 4.11 gezeigten Tunnelkontaktmessung sind über den gesamten Zeitbereich von $100 \mu\text{s}$ Zwei-Niveau-Fluktuationen zu erkennen. Jedoch treten hier mehrere TLF mit unterschiedlichen Fluktuationsfrequenzen auf. Sichtbar wird dies anhand der Wechsel der beteiligten Leitwertniveaus bei 20 und $50 \mu\text{s}$ und den auftretenden „Fluktuationslücken“ bei z. B. 35 und $70 \mu\text{s}$.

Weiterhin auffällig bei den Experimenten im Tunnelmodus war das verminderte Auftreten von Zwei-Niveau-Fluktuationen. Im Vergleich zu Trig-

gerexperimenten im Kontaktbereich löste bei Leitwerten von $G \ll 1 G_0$ der Trigger deutlich seltener aus. Die Wartezeiten bis zum Durchbrechen der Triggerschwelle waren bei den niedrigen Leitwerten um Faktor 100-300 länger.

Die folgenden integrierten Wahrscheinlichkeitsdichten (Abb. 4.12) wurden aus der Zwei-Niveau-Fluktuation in der vergrößerten Aufnahme in Abbildung 4.11 ermittelt. Auf der linken Seite ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für den unteren (rot) und rechts für den oberen Zustand (blau) dargestellt. Die exponentielle Anpassung (schwarz) an die experimentellen Werte gelang auch für diese Fluktuation ($\nu_I^{exp} = 30 \text{ MHz}$ und $\nu_{II}^{exp} = 188 \text{ MHz}$), so dass es sich hier ebenfalls um eine homogene Fluktuation handelte.

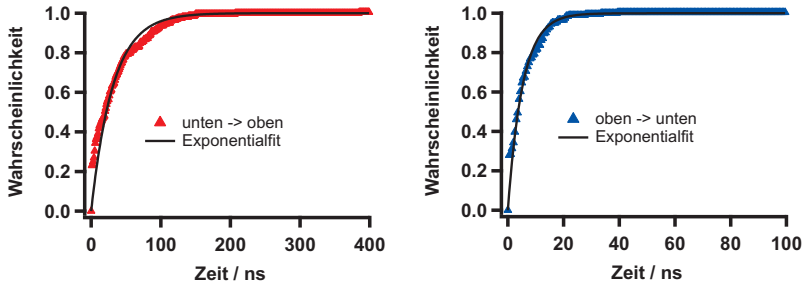


Abb. 4.12: Verteilungsfunktion der experimentellen Aufenthaltszeiten des unteren Zustandes (linkes Bild, rote Dreiecke) und oberen Zustandes (rechtes Bild, blaue Dreiecke) der Fluktuation aus Bild 4.11. Gemessen im Tunnelkontakt bei $0,1G_0$.

Die Ergebnisse der gezeigten Zwei-Niveau-Fluktuationen mit einem Soll-Leitwert von $1 G_0$ (Kontaktbereich) und $0,1 G_0$ (Tunnelkontakt) werden im Folgenden tabellarisch aufgeführt. Die mittlere Aufenthaltszeit $\bar{\tau}^{exp}$ ergibt sich dabei aus dem Mittelwert der experimentellen Zeiten und der zugehörige Kehrwert entspricht der Fluktuationsfrequenz ν^{exp} . Der theoretische

Wert v^{id} wurde über die exponentielle Anpassungsfunktion bestimmt. Alle Werte wurden für den jeweils unteren bzw. oberen Leitwertzustand separat ermittelt.

Bei beiden Zwei-Niveau-Fluktuationen war die Fluktuationsfrequenz für den Wechsel vom unteren ins obere Niveau (I) deutlich niedriger als beim umgekehrten Übergang (II). Dies ist jedoch nicht auf alle homogenen Leitwertwechsel zu verallgemeinern. Beobachtet wurden im gleichen Maße auch TLF mit umgekehrter Verteilung der Aufenthaltszeiten oder einer vergleichbaren Verweildauer in beiden Leitwertzuständen.

Soll-Leitwert		$\bar{\tau}_{exp}$ /ns	v_{exp} /MHz	v_{id} /MHz
1 G₀	I	13.44	74.4	75.4 ±0.8
	II	6.11	163.7	165.7 ±1.6
0.1 G₀	I	32.94	30.4	32.0 ±0.5
	II	5.40	185.3	188.7 ±2.0

Tabelle 4.1: Auflistung der mittleren Aufenthaltszeit $\bar{\tau}_{exp}$ im unteren (I) und oberen (II) Leitwertniveau sowie auftretende Fluktuationsfrequenz v_{exp} der TLF im Kontakt (Abb. 4.9)- bzw. Tunnelmodus (Abb. 4.11). Die theoretische Fluktuationsfrequenz v_{id} ergibt sich aus den zugehörigen Exponentialanpassungen.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Leitwertschwankungen wiesen Fluktuationsfrequenzen im Bereich von ca. 10 kHz – 190 MHz auf. Da der Großteil der ermittelten Wechselfrequenzen jedoch oberhalb 50 kHz lag und eine eindeutige Abgrenzung zu mechanischen Schwingungen erwünscht war, wurden nur Zwei-Niveau-Fluktuationen mit $v_{exp} \geq 50$ kHz für die Auswertung der TLF-Experimente berücksichtigt.

Die gemessenen Maximalwerte der Fluktuationsfrequenzen von ca. 190 MHz lagen bereits oberhalb der 3dB-Grenzfrequenz des „Fast-Konverters“ von 175 MHz und knapp unter dem detektierbaren Limit von ungefähr 200 MHz. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass bei Raum-

temperaturexperimenten unter Umgebungsbedingungen auch Frequenzen über der Bandbreite des verwendeten Strom-Spannungs-Wandlers auftreten.

4.4 Diskussion

Die in dieser Arbeit bei Raumtemperatur an Luft und UHV bestimmten Zwei-Niveau-Fluktuationen konnten als zufällig ablaufende, erinnerungslose Prozesse („Markov-Prozesse“) beschrieben werden. Sie zeigten eine, von Oberflächenbedeckung und Umgebung, beeinflussbare Auftrittswahrscheinlichkeit und mit Fluktuationsfrequenzen von mehreren dutzend kHz bis zu 190 MHz ein hochfrequentes Verhalten.

Wie bereits erwähnt wurden ähnliche Stromschwankungen bereits an verschiedensten Systemen beobachtet und untersucht. Basierend auf den hier gewonnen Erkenntnissen und unter Berücksichtigung publizierter Forschung soll im Folgenden über die möglichen Ursachen der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Zwei-Niveau-Fluktuationen diskutiert werden.

In Frage kommen hierbei

- i)* Adsorbate auf der Oberfläche oder am Kontakt,
- ii)* Atomare Umordnungen des Kontaktes,
- iii)* Defekte und Fehlstellen als Streuer am Kontakt oder Schaft,
- iv)* Adatombewegung in der Nähe des Kontaktes bzw. der Tunnelspitze.

zu *i)*: Mögliche Auswirkungen eines Adsorbatsystems auf die Zwei-Niveau-Fluktuationen konnten bei den statistischen Untersuchungen der STM-BJ-Experimente durch die leicht unterschiedlichen Auftrittswahrscheinlichkeiten je nach Umgebung (Laboratmosphäre, Ethylenglykol) oder Oberflächenbedeckung (Oktanthiol) aufgezeigt werden. Insbesondere die erhöhte TLF-Wahrscheinlichkeit bei den Versuchen unter Laboratmosphäre

könnte ein Hinweis für die Beteiligung von, aus der Umgebungsluft adsorbierten, Teilchen bzw. von dem, auf der Au-Oberfläche vorhandenen Wasserfilm, an den Leitwertschwankungen sein. Die Messungen von Stromschwankungen im Ultrahochvakuum und unter hochreinen Bedingungen in Toluol zeigen jedoch, dass Adsorbate nicht die Ursache der Zwei-Niveau-Fluktuationen sein können.

zu *ii*): Während Breakjunction-Messungen an atomaren Metallkontakten wurden Zwei-Niveau-Fluktuationen schon mehrfach unter verschiedenen Bedingungen beobachtet [64, 67, 81, 120, 121]. Die auftretenden TLF wurden durch atomare Umordnungen des Kontaktes erklärt und waren im Vergleich zu den absoluten Leitwerten relativ groß, meist im Bereich von ca. $0,6 - 1 G_0$. Sie wurden hauptsächlich vor dem normalerweise sprunghaft verlaufenden Wechsel des Leitwertes von einem ganzzahligen Plateau in das nächste beobachtet. Bei diesen Übergängen wird durch Wechsel des Kontaktquerschnitts die Anzahl der vorhandenen Leitkanäle verändert, z. B. durch den Übergang von einem Nanodraht mit monoatomarem Querschnitt zu zwei leitenden Nanodrähten. Die atomaren Umordnungen am Kontakt konnten durch Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop [62], Transmissionselektronenmikroskop [110] und theoretischen Berechnungen [122] eindeutig bewiesen werden. Da diese TLF nur direkt vor dem Wechsel in ein weiteres Leitwertniveau beobachtet wurden, wird davon ausgegangen, dass sich unter dem mechanischen Stress des Breakjunction-Experimentes metastabile diskrete Kontaktgeometrien ausbildeten [120]. In dieser Arbeit wurden aber sowohl im Kontaktbereich als auch im Tunnelmodus Zwei-Niveau-Fluktuationen beobachtet und die meisten Leitwertänderungen waren kleiner als $0,4 G_0$. Somit sind die hier gemessenen Leitwertfluktuationen nicht durch atomare Umordnungen am Kontakt zu erklären.

zu *iii*): Defekte am Kontakt oder Schaft wurden erstmals von Ralls [85] bei UHV-Untersuchungen an stark verjüngten metallischen Kupferkontakten als Ursache für die Zwei-Niveau-Fluktuationen vermutet. Weitere Messungen an Aluminium, Gold und Silber [86, 87] zeigten unter den gleichen Bedingungen auch für diese Metalle diskrete Schwankungen. Der Durchmesser dieser Metallkontakte lag mit einigen Nanometern deutlich über den Dimensionen von atomaren Leiterstrukturen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, aber weiterhin im Bereich von ballistischem Elektronentransport. Als Ursache für die TLF wurden inelastische Elektronen-Defekt-Streuprozesse vermutet. Beobachtete Änderungen im Streuquerschnitt legten hierbei Defektdimensionen im atomaren Bereich nahe [87]. Problematisch ist bei dieser Annahme die genaue Beschreibung des fluktuierenden Defektes, da es nicht ersichtlich ist, warum Punktdefekte nur zwischen zwei bestimmten Positionen wechseln sollten. Eine mögliche Erklärung liefern Simulationen von Sörensen [122], die für solche Metallkontakte aufgrund des mechanischen Stresses während eines Zugexperimentes ein Verrutschen von Atomschichten mit Einlagerung von atomaren Defektstrukturen zeigten. Für die, in dieser Arbeit verwendeten Goldnanokontakte mit Durchmessern von wenigen Atomen ist ein solches Verhalten mit Defektverschiebungen im atomaren Bereich am Kontakt selbst eher unwahrscheinlich, da dies zu großen Leitwertänderungen im Bereich von $1G_0$ führen sollte.

Änderungen des Leitwertes in vergleichbarer Größe zu den hier gemessenen Werten von $0,4G_0$ wurden bei theoretischen Berechnungen von Dreher et al. [111] während der Bildung von Gold-Nanodrähten beobachtet und Bewegungen am Schaft des Kontaktes zugeordnet. Interessanterweise zeigten Berechnungen von Maul und Wenzel [123] für Silberelektroden, dass bei ähnlichen Leitwertänderungen ohne Zugbelastung des Nanodrahtes eine Biegung von mehr als 50° oder das Entfernen von mehr als 56 Atomen am Schaft der Elektroden notwendig sind. Bei den Trigger-Experimenten mit aktivierter STM-Regelung und einem Sollstrom von $1G_0$ war der, auf

den Nanokontakt wirkende mechanische Stress minimal. Trotzdem konnten unter den gegebenen Versuchsbedingungen hochfrequente TLF gemessen werden. Diese Tatsache sowie das Auftreten von TLF im Tunnelbereich deuten darauf hin, dass die hier beobachteten Zwei-Niveau-Fluktuation im Bereich von $G \leq 1 G_0$ nicht durch etwaige Defektstrukturen am Kontakt bzw. Schaft verursacht werden.

zu iv): Diskret fluktuierende Tunnelstromwerte konnten auch auf wohlgeordneten Oberflächen bei der lateralen Bewegung von Adatomen in der Nähe einer Tunnelspitze beobachtet werden. Bei tiefen Temperaturen (4.2 K) wurden die Platzwechsel von Kobalt- [95] und Silberadatomen [96, 97] unter der Beeinflussung einer STM-Spitze untersucht. Der reversible, sprunghafte Übergang der Adatome von kubisch-flächenzentrierten (fcc) hin zu hexagonal-dichtesten (hcp) Oberflächenpositionen, konnte eindeutig den gemessenen Leitwertschwankungen zugeordnet werden. Die Spitzenposition wurde dabei nicht direkt über dem Adatom gewählt, so dass durch den Positionswechsel des adsorbierten Metallatoms der Spitze-Adatom-Abstand variierte und damit die Leitwertwechsel verursachte. Dabei waren sowohl die Aufenthaltszeiten als auch der Betrag der Leitwertänderungen ($\Delta G \approx 0,02 - 0,15 G_0$) vom lateralen und vertikalen Abstand der Spitze zum Adatom abhängig. Gearbeitet wurde bei diesen Versuchen mit Tunnelwiderstandswerten von 90 - 260 k Ω . Dies entspricht ungefähr dem, in dieser Arbeit für die Triggerexperimente gewählten Tunnelbereich ($G = 0.1 G_0$ bzw. 129 k Ω). Die ähnlichen ΔG -Werte bei vergleichbarem Tunnelwiderstand legen die Vermutung nahe, dass auch für die, im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Zwei-Niveau-Fluktuationen ein atomarer Sprungprozess verantwortlich sein könnte. Weiterhin konnten die Tunnelstromfluktuationen bei den Adatom-Sprungprozessen genau wie die hier beobachteten TLF bei Raumtemperatur stochastisch durch einen Markov-Prozess beschrieben werden.

Von den vier angegebenen möglichen Ursachen ist für die, in dieser Arbeit präsentierten Zwei-Niveau-Fluktuationen demnach die Bewegung von Adatomen in unmittelbarer Nähe zum Kontakt bzw. zur Tunnelspitze die Wahrscheinlichste. Zur dynamischen Beschreibung der hierbei auftretenden atomaren Prozesse wird ein Modell mit Doppelminimum-Potenzial gewählt (s. Abb. 4.14). Die Aktivierungsbarriere (E_A) lässt sich dann durch einen Arrhenius-Ansatz ermitteln [87]:

$$\bar{v}_i^{exp} = v_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{A,i}}{k_B T_{eff}}\right) \quad (4.8)$$

Die experimentelle Fluktationsfrequenz \bar{v}_i^{exp} ergibt sich aus dem arithmetischen Mittelwert der einzelnen Aufenthaltszeiten. Unter der Annahme eines atomaren Diffusionsprozess wird für den Frequenzfaktor v_0 die Gitter-Phononenfrequenz von $v_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ verwendet.

T_{eff} stellt die effektive Temperatur des Nanokontaktes bzw. Adatoms dar, welche bei atomaren Kontaktstrukturen mit Gleichung 4.9 beschrieben werden kann [124]. Sie berücksichtigt im Vergleich zu anderen Beschreibungen den Temperaturausgleich des Kontaktes mit den makroskopischen Elektroden bzw. Metallgitter.

$$T_{eff} = (T_0^4 + T_V^4)^{1/4} \quad (4.9)$$

Die effektive Temperatur des Kontaktes setzt sich aus der Umgebungstemperatur T_0 und einem spannungsabhängigen Term T_V zusammen. T_V enthält die angelegte Spannung V , sowie die Kontaktlänge L und eine Proportionalitätskonstante γ :

$$T_V = \gamma \sqrt{L \cdot V} \quad (4.10)$$

Sowohl bei Messungen der Adatomdiffusion als auch bei den Tieftemperatur–Breakjunction–Messungen an Nanokontakten konnte eine Spannungsabhängigkeit der Fluktuationsfrequenzen beobachtet werden. Kleine Spannungsvariationen führten teilweise, zu um mehrere Größenordnungen erhöhten Fluktuationsfrequenzen [90, 95, 121]. Im Gegensatz hierzu konnte bei den in dieser Arbeit gemessenen Zwei-Niveau-Fluktuation keinerlei Einfluss der angelegten Spannung nachgewiesen werden. Üblicherweise wurde mit Spannungswerten von $\pm 10 - 100$ mV gearbeitet. In weiterführenden Versuchen wurde während der auftretenden TLF eine rampenförmige Spannungsvariation von $+250$ mV durchgeführt und die zugehörige Stromkurve aufgezeichnet (s. Abb. 4.13).

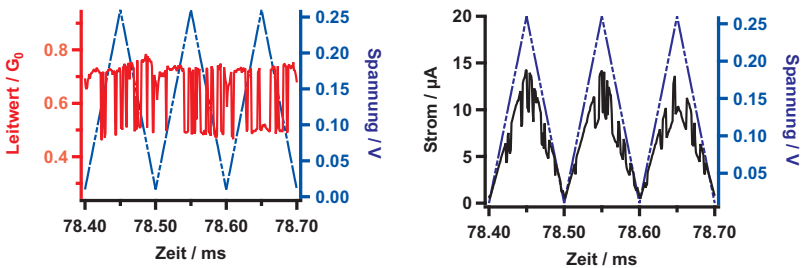


Abb. 4.13: Auftragung der Stromkurve (rechts) und des Leitwertverlaufes (links) einer TLF während gleichzeitiger rampenförmiger Spannungsvariation von $+250$ mV [Luft, Spitze: Ir vergoldet, Substrat: Au/Quarz, $U = -10$ mV, $I_T = 1,3$ nA].

Der aufgetragene Stromverlauf (schwarze Linie, rechtes Bild) und die hieraus folgende Leitwertkurve (rote Linie, linkes Bild) zeigen die vorhandenen Zwei-Niveau-Fluktuationen während der gleichzeitigen Modulation einer Spannungsrampe (blaue Strichpunktlinie). Hierbei war keine Beeinflussung der TLF durch die Spannungsmodulation zu beobachten. Dieses Verhalten bei Raumtemperaturmessungen kann unter Verwendung von Gleichung 4.9 erklärt werden. Bei einer angelegten Arbeitsspannung von z. B. 100 mV und einer durchschnittlichen Länge des Kontaktes von

ein bis zwei Atomen³ ergibt sich mit der für Metalle typischen Proportionalitätskonstanten von $\gamma \approx 60 \text{ K} (\text{nm V})^{1/2}$ [125] ein Wert für T_V von ca. 10 - 13 K. Der Einfluss von T_V zur effektiven Temperatur des Kontaktes ist somit vernachlässigbar klein und erklärt die nicht vorhandene Spannungsabhängigkeit. Somit lässt sich Gleichung 4.8 zu

$$\bar{v}_i^{exp} = v_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{A,i}}{k_B T_0}\right) \quad (4.8 \text{ a})$$

vereinfachen.

Mit dieser Gleichung ergeben sich Aktivierungsenergien von 0,3 - 0,5 eV für die TLF-Fluktuationsfrequenzen von 50 kHz - 190 MHz bei Temperaturen von $T_0 \approx 298 \text{ K}$. Vergleicht man die hier gewonnen Barrierenhöhen von mehreren hundert Millielektronenvolt mit berechneten Aktivierungsenergien für Goldadatombdiffusion auf einer Gold(111)-Oberfläche [126], so ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen (s. Tab. 4.2). Aufgeführt sind in der linken Spalte die hier ermittelten Aktivierungsenergien für die Gold-Gold-TLF und in der rechten Spalte die berechneten Werte für die diffusive Bewegung eines Goldatoms auf einer planaren Gold(111)-Oberfläche, entlang einer monoatomaren Stufenkante und für den „Sprung“ über eine Stufenkante. Mechanistisch wird für die Diffusion auf einer (111)-Oberfläche ein sprunghafter Wechsel zwischen den einzelnen Gitterpositionen angenommen. Der Wechsel findet dabei über die sogenannte Brückenposition („bridge“) von einer fcc-Position zu einer hcp-Position oder umgekehrt statt.

³Die durchschnittliche Länge der Kontakte wurde aus den Histogrammen abgeschätzt. Hierzu wurde die Peakfläche des letzten Leitwertniveaus bei $1 G_0$ integriert und eine mittlere Plateaudauer berechnet. Aus der mittleren Plateaudauer ließ sich durch Kenntnis der Geschwindigkeit der Piezobewegung eine durchschnittliche Länge des Kontaktes ermitteln. Diese Abschätzung ergab für die Raumtemperaturuntersuchungen Distanzen, die im Bereich von ein bis zwei Atomen lagen.

$E_{A,exp}/\text{eV}$	Aktivierungsenergien für Adatomdiffusion [126]	
	Diffusionsvorgang	/eV
0.3 - 0.5	planare Oberfläche	0.1, 0.02-0.22 [127–129]
	entlang Stufenkante	0.31
	über Stufenkante	0.559

Tabelle 4.2: Vergleich der TLF-Aktivierungsenergien (linke Spalte) mit den Aktivierungsenergien für die Diffusion eines Goldatoms auf einer planaren Gold(111)-Oberfläche, entlang einer Stufenkante und über eine Stufenkante.

Über das Verhältnis der Lebenszeiten des jeweiligen Leitwertzustandes ($\bar{\tau}_I^{exp}$ bzw. $\bar{\tau}_{II}^{exp}$) lässt sich der Energieunterschied ΔE zwischen den beteiligten Fluktuationsniveaus bei Umgebungstemperatur (T_0) bestimmen:

$$\frac{\bar{\tau}_I^{exp}}{\bar{\tau}_{II}^{exp}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T_0}\right) \quad (4.11)$$

Die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Leitwertniveaus lagen im Bereich von $\Delta E = < 1 - 80 \text{ meV}$, so dass sich für das Doppelminimum-Potenzial sich folgende Darstellung (s. Abb. 4.14) ergibt. Die beiden Fluktuationsniveaus sind dabei durch eine Aktivierungsbarriere von 0.3 - 0.5 eV getrennt und unterscheiden sich mit weniger als 80 meV.

Betrachtet man die Bildungsenergien von Goldatomen aus verschiedenen Positionen einer Gold(111)-Oberfläche (s. Tabelle 4.3), so lässt sich eine formale Gold-Gold-Bindungsenergie berechnen. Die aufgeführten Bildungsenergien sind die Konsequenz von „Gold-Gold-Bindungsbrüchen“ aufgrund veränderter Koordinationszahlen (KZ) des Goldatoms vor und nach dem Adatombildungsprozess. Die Entstehung eines Adatoms aus der planaren (111)-Oberfläche führt zu einer Änderung der Koordinationszahl

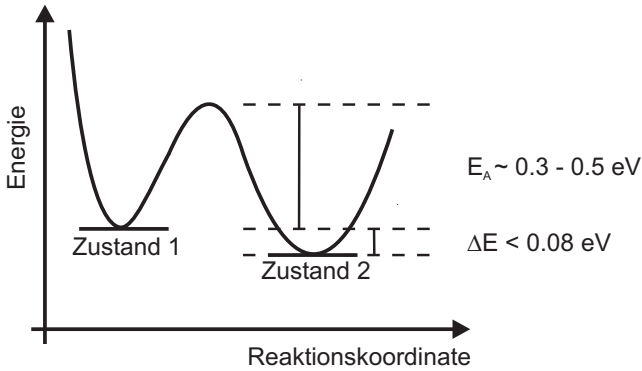


Abb. 4.14: Energie-Diagramm einer Zwei-Niveau-Fluktuation. Beide Leitwertniveaus unterscheiden sich in weniger als 80 meV. Die Aktivierungsbarriere für den Übergang liegt bei 0.3-0.5 eV.

$\Delta E_{\text{exp}}/\text{eV}$	Adatom-Bildungsenergie [126]	
	Ausgangsposition	/eV
0.001-0.08	Oberfläche	1
	Stufenkante	0.50
	Eckposition	0.60

Tabelle 4.3: Vergleich der energetischen Separierung der beiden Zustände einer TLF (linke Spalte) mit den Adatombildungsenergien aus der planaren (111)-Oberfläche, einer Stufenkante oder einer Eckposition.

von $\Delta KZ = 6$ (9 Bindungspartner als Oberflächenatom - 3 Bindungen zu koordinierten Atomen als Adatom auf der Oberfläche). Für die Diffusion eines Goldatoms aus einer Stufenkante beträgt $\Delta KZ = 4$ und für Entstehung aus einer Eckposition $\Delta KZ = 3$. Somit lässt sich aus den obigen Tabellenwerten ein „formale“ Bindungsenergie für die Gold-Gold-Bindung von Oberflächenatomen von ca. 150 meV/Bindung ermitteln. Die energetischen Unterschiede der atomaren Konfigurationen von den betrachteten Leitwertniveaus betragen damit maximal die Hälfte eines „formalen“ Au-

Au-Bindungsbruches. Daher sind mit hoher Wahrscheinlichkeit bei den Fluktuationsprozessen keinerlei Koordinationszahländerungen involviert. Der reversible Positionswechsel muss somit zwischen zwei nahezu äquivalenten Gitterpositionen stattfinden.

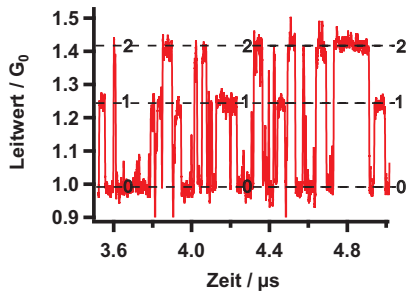


Abb. 4.15: Die Aufnahme zeigt eine Fluktuation mit drei unterschiedlichen Leitwertniveaus bei 1, 1,25 und 1,4 G_0 [Luft; Spitze: Au; Substrat: Au/Glimmer; $U = -100$ mV, $G = 1$ G_0].

Einen weiteren Hinweis, dass die Sprungprozesse auf einer wohlgeordneten Oberfläche stattfinden, konnte das vereinzelt Auftreten von 3-Niveau-Fluktuationen (3-LF) geben (siehe Abb. 4.15). Diese Fluktuationen wiesen drei unterschiedliche Leitwertniveaus auf: Ein gemeinsames Ausgangsniveau (0) und zwei unterschiedliche Leitwerte nach dem Sprung (1 oder 2). Leitwertwechsel fanden ohne Ausnahme bei allen 3-LF nur zwischen Ausgangsniveau und einem erhöhten Leitwertniveau statt. Folglich wurden nur Übergänge von $0 \leftrightarrow 1$ bzw. $0 \leftrightarrow 2$ und in keinem Fall zwischen den beiden Sprunglevels $1 \leftrightarrow 2$ aufgezeichnet. Dies deckt sich mit Beobachtungen von Stroschio und Celotta [95] bei der Kobalt-Adatomdiffusion; auch dort wurden Fluktuationen mit mehr als zwei möglichen Leitwertzuständen mit dem gleichen exkludierenden Sprungverhalten detektiert. Im Einklang mit den Ergebnissen der Kobalt-Adatomdiffusion könnte auch für die in dieser Arbeit gemessenen 3-LF folgendes Modell angenommen werden:

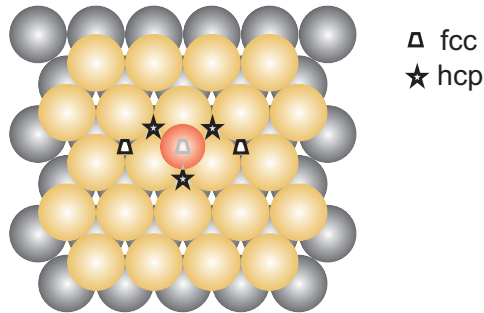


Abb. 4.16: Ein auf einer fcc-Lücke positioniertes Adatom (orange) kann über eine Brückenposition („bridge“) drei hcp-Lücken besetzen. Die nächste fcc-Position wäre direkt nur mit einem Sprung „über“ ein Oberflächenatom („atop“) zu erreichen.

Befindet sich ein Adatom auf einer (111)-Oberfläche (s. Abb. 4.16), so ergeben sich für eine Kristallposition (z.B. fcc) theoretisch drei gleichwertige über einen „Brückensprung“ zugängliche Nachbarpositionen (z.B. 3 x hcp). Der direkte Wechsel zwischen den Nachbarpositionen (fcc \leftrightarrow fcc) ist energetisch sehr ungünstig, da hier ein Sprung „über“ ein Oberflächenatom („atop“) stattfinden müsste. Die unterschiedlichen Leitwerte der einzelnen Adatompositionen lassen sich durch minimale Differenzen im Spitzen-Adatom-Abstand nach erfolgtem Sprung erklären.

Das reversible Sprungverhalten des Adatoms während einer Zwei-Niveau-Fluktuation lässt sich durch die Präsenz der Tunnelspitze erklären. Der elektrische Feldgradient der Tunnelspitze kann lokal eine Erniedrigung der Diffusionsbarrieren verursachen [130]. Die folgende Abbildung 4.17 soll dies für die hier besprochenen Zwei-Niveau-Fluktuation skizzieren. Die lokale Erniedrigung der Barrierenhöhe für einen Diffusionsprozess im elektrischen Feld der Tunnelspitze führt zu einem bevorzugten schnellen Sprungverhalten des Adatoms (= Zwei-Niveau-Fluktuation) zwischen zwei Oberflächenpositionen. Der Wechsel zu einer anderen Sprungposition muss im

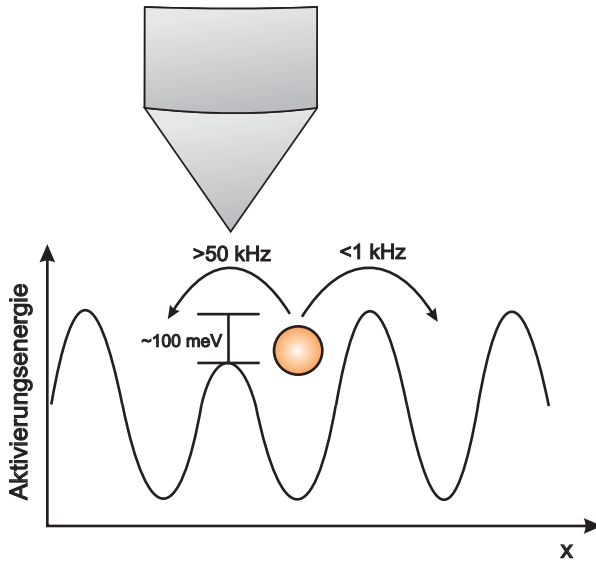


Abb. 4.17: Die Präsenz der Tunnelspitze führt zu einer lokalen Erniedrigung der Diffusionsbarriere für das Adatom (orange). Ein Hin- und Rücksprung des Adatoms (= TLF) ist nun gegenüber anderen Sprungmöglichkeiten bevorzugt. Bereits für eine langsame Zwei-Niveau-Fluktuation (50 kHz) und einen vergleichsweise schnellen Adatomsprung außerhalb des TLF-Bereiches (1 kHz) ergibt sich in Folge der Tunnelspitze eine „minimale“ Barriererniedrigung von 100 meV.

Vergleich zu den Zwei-Niveau-Fluktuationen deutlich langsamer (<1 kHz) stattfinden. Unter der Annahme einer minimalen TLF-Frequenz von 50 kHz und einer schnellen Realisierung der anderweitigen Sprungmöglichkeit mit 1 kHz ergibt sich eine „minimale“ Barriererniedrigung in Folge der Anwesenheit der Spitze von ca. 100 meV.

Die hier ermittelten Energieunterschiede zwischen den TLF-Adatompositionen ($\Delta E < 80 \text{ meV}$) sind in guter Übereinstimmung mit den Werten der Co- und Ag-Adatomdiffusion in der Nähe einer Tunnelspitze [95, 97]. Die Aktivierungsenergien der Zwei-Niveau-Fluktuationen bei Raumtem-

peratur ($E_A \approx 0,3 - 0,5 \text{ eV}$) weichen jedoch stark von den nur wenige Millielektronenvolt betragenden Barrierenhöhen der Silberadatommessungen [96] ab. Die niedrigen Werte für die Ag-Adatomdiffusion ergeben sich durch den experimentell ermittelten Frequenzfaktor ν_0 , der um ca. fünf Größenordnungen von der hier verwendeten Phononenfrequenz abweicht. Die Abweichung wird durch die Barrierenerniedrigung in Folge der Tunnelspitze erklärt [96]. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich ν_0 für die TLF experimentell zu bestimmen. Die gute Übereinstimmung der hier ermittelten Aktivierungsbarrieren mit der Barrieren der Goldadatommessung zeigt jedoch, dass die Annahme der Phononenfrequenz als Frequenzfaktor für den hier untersuchten Prozess sinnvoll ist.

Neben dem Diffusionsprozess auf der Substratoberfläche könnte auch eine erhöhte Adatom-Mobilität an der Tunnelspitze als mögliche Ursache für die beobachteten Zwei-Niveau-Fluktuationen in Frage kommen. MD-Simulationen [131] der Diffusion von Spitzenatomen einer Gold(100)-Spitze ergaben Aktivierungsenergien im, mit den hier gemessenen Werten übereinstimmenden Bereich von 0.25- 0.5 eV. Des Weiteren konnte Hoffmann et al. [132] bei Rasterkraftmessungen (AFM) mit Kaliumbromid bei geringen Tunnelabständen vereinzelt ein fluktuierendes Verhalten der Frequenzverschiebung beobachten, welches vermutlich auf atomare Sprungprozesse von, an der Spitze adsorbierten KBr-Molekülen zurückgeführt werden kann.

Unter der Annahme eines reversiblen Adatom-Sprungprozesses, sollte sich über die, für jedes System unterschiedliche Adatomdichte und Aktivierungsenergie für den Adatom-Sprung ein materialabhängiges Verhalten zeigen. Deshalb wurden die aufgezeichneten Triggerexperimente hinsichtlich ihrer TLF-Ausbeute (Trigger-Ereignis inkl. TLF/Gesamtzahl der Trigger-Ereignisse) ausgewertet. Für die Untersuchungen von Gold-Gold-(Tunnel)Kontakten lag die durchschnittliche Ausbeute bei 60 - 70 %. Wäh-

rend vergleichbaren Experimenten mit einer Tunnelspitze bestehend aus Iridium und einem HOPG-Substrat war kein einziges Trigger-Ereignis einer TLF zu zuordnen, so dass die Ausbeute 0 % betrug. Die Adatomdichte auf der Graphitoberfläche dürfte aufgrund der sehr hohen Adatombildungsenergie (5eV aus planarer Oberfläche [133]) sehr niedrig sein. Auch für Iridium ist die Bildungsenergie von Adatomen [134] deutlich erhöht im Vergleich zu Au und somit sind atomare Bewegungen an der Spitze ebenfalls unwahrscheinlicher als bei Goldkontakten.

Die geringere TLF-Häufigkeit in Abb. 4.7 für thiolbedeckte Goldoberflächen im Vergleich zur reinen Goldoberfläche ist auch mit dem obigen Modell von einem Adatom-Sprungprozess in der Nähe des Kontaktes vereinbar. Die Alkanthiolverbindungen adsorbieren schon bei niedriger Bedeckung bevorzugt an den auf der Oberfläche vorhandenen Adatomen [135], so dass deren Oberflächenmobilität durch die Bewegung eines Alkanthiol-Adatom-Komplexes gekennzeichnet ist [56, 136]. Die Bewegung dieses Komplexes ist durch van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkylketten eingeschränkt und verringert die Diffusionskonstante im Vergleich zur Adatomdiffusion auf reinem Gold um bis zu zwei Größenordnungen [137]. Aufbauend auf den Überlegungen von Stranick et al. [136] wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Diffusion des Oktanthiol-Au-Komplexes eine Aktivierungsbarriere von 0,32 eV ermittelt. Dieser Wert liegt oberhalb der Adatomdiffusion von Gold (0,22 eV, s.Tab. 4.2). Durch Adatomdiffusion erklärbar Zwei-Niveau-Fluktuationen sollten also auf thiolbedeckten Oberflächen deutlich langsamer stattfinden oder sogar unterdrückt werden.

4.5 Zusammenfassung

Diskrete Strominstabilitäten wurden sowohl im Tunnelkontakt als auch im Bereich von metallischen Goldnanokontakten in unterschiedlichster Umgebung bei Messungen an Raumtemperatur beobachtet. Die Fluktuationen fanden überwiegend zwischen zwei Leitwertstufen statt („Two Level

Fluctuations“), vereinzelt konnten aber auch 3-Niveau-Fluktuationen („3-Level-Fluctuations = 3-LF“) aufgezeichnet werden. Mit Hilfe von STM-BJ-Experimenten und triggergesteuerten Aufnahmen mit vorgegebenem Sollleitwert wurden Fluktationsfrequenzen im Bereich von 50 Kilohertz bis nahezu 190 Megahertz detektiert. Die Leitwertwechsel zeigten dabei keinerlei Spannungsabhängigkeit und konnten als erinnerungsloser zufällig ablaufender Prozess („diskreter Markov-Prozess“) beschrieben werden. Die ermittelten Aktivierungsbarrieren von mehreren hundert Millielektro-nenvolt sind in guter Übereinstimmung mit Adatomdiffusionsbarrieren für Goldoberflächen. In Kombination mit den Erkenntnissen von Stroschio et al. und Sperl et al. wird auch hier ein atomarer Sprungprozess in der Nähe der Tunnelspitze bzw. des Nanokontaktes als Ursprung für die Leitwertfluktuationen vermutet. Die relativ niedrigen Energieunterschiede der, den Leitwertzuständen zugrundeliegenden, Adatompositionen deuten dabei auf einen Sprungprozess auf wohldefinierten Oberflächen hin, z. B. reversible Wechsel zwischen unterschiedlichen Kristallpositionen. Die verminderte Auftrittswahrscheinlichkeit der Fluktuationen auf thiolbedeckten Oberflächen lässt sich bei einem atomaren Sprungprozess durch den entstehenden Adatom–Alkanthiol-Komplex und dessen erhöhte Diffusionsbarriere erklären.

5 Tunnelspektroskopie mit schnellen Tunnelspannungsrampen

Bei der Rastertunnelspektroskopie (STS) kann man anhand des Tunnelleitwertes (dI/dU) Informationen über die elektronische Zustandsdichte der Probe erlangen (siehe Kap. 2.2). Hierzu wird das Tunnelstromsignal während einer gleichzeitigen Modulation der Tunnelspannung aufgezeichnet. Dies geschieht meist mit Hilfe der Lock-In-Technologie [83] oder durch dreiecksförmige Spannungsvariationen mit anschließender mathematischer Ableitung des zugehörigen Stromsignals. Die Spannungsmodulationen fanden bei bisherigen Versuchsdurchführungen (z.B. [138, 139]) meist im Zeitbereich von 100 ms bis zu mehreren Sekunden pro Rampe statt. Die in dieser Arbeit angewandten schnellen Tunnelspannungsrampen von mehreren hundert Mikrosekunden sind um bis zu Faktor tausend schneller und bringen wie bereits in der Diplomarbeit von Rösch [45] gezeigt, deutliche Vorteile bei der Signalgüte mit sich. Die Besonderheiten der Methode mit schneller Spannungsmodulation und die ersten Ergebnisse an einer Graphitoberfläche werden in Kapitel 5.2 präsentiert.

Nach erfolgreicher Etablierung der Methode an Graphit wurden im Anschluss weitere Versuche an Gold und verschiedenen Adsorbatsystemen durchgeführt (s. Kap. 5.3). In den jeweiligen Unterkapiteln werden die Untersuchungen an der reinen Gold(111)-Oberfläche sowie an, auf Goldsubstrat adsorbierten Molekülen dargestellt. Enthalten sind hier auch ex-situ Experimente zur Kupferunterpotenzialabscheidung.

Alle STS-Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit unter Umgebungsbedingungen ohne jegliche Beeinflussung von Temperatur, Luftdruck oder Luftfeuchtigkeit in Laboratmosphäre durchgeführt. Im weiteren

Verlauf wird die Bezeichnung „an Luft“ synonym für diese Versuchsbedingungen verwendet. In einem kurzen einführenden Kapitel wird auf die Besonderheiten des Tunnelvorgangs an Luft eingegangen (s. Kap. 5.1).

5.1 Tunnelexperimente an Luft

Im Vergleich zu Tunnelexperimenten im Ultrahochvakuum ergeben sich durch Kontakt der Probe mit der Laborluft stark abweichende Versuchsbedingungen. Die Probenreinheit ist selbst bei einer relativ inerten Oberfläche wie im Falle von Gold unter diesen Bedingungen durch z. B. Adsorption von Schwefelverbindungen für nicht allzu lange Zeiten gewährleistet. Die hier verwendeten Goldproben wiesen nach der Flammentemperatur eine vollständige Benetzung mit Wasser auf und erst nach längeren Zeiträumen (45-60 min) änderte sich das Benetzungsverhalten wieder deutlich. Dieses Verhalten lässt auf eine sehr reine Oberfläche schließen. Untersuchungen zur hydrophilen bzw. hydrophoben Natur von Gold zeigten, dass reines Gold eine sehr gute Benetzung aufweist, aber bereits weniger als eine Monolage Kohlenstoffbedeckung ausreicht um dies zur Hydrophobie umzukehren [140]¹.

Des Weiteren ergibt sich unter Verwendung von hydrophilen Oberflächen durch die gegebene Raumluftfeuchte eine weitere Besonderheit. Auf der Substratoberfläche entsteht ein dünner Wasserfilm, der im speziellen Fall der Tunnelmikroskopie mit der verwendeten Spitze zur Bildung eines Wassermeniskus führt². Die Filmdicke hängt dabei vom verwendeten Substrat und der im Raum vorherrschenden relativen Luftfeuchtigkeit (rh) ab. Rasterelektronenmikroskopienaufnahmen von Weeks et al. zeigten für einen Aufbau bestehend aus AFM-Spitze und Goldoberfläche in Abhängig-

¹Das gleiche Verhalten wurde auch bei Reinigung der Au-Oberfläche mit einer UV-Lampe beobachtet.

²Dieses Phänomen findet in der Dip-Pen-Nanolithographie [141] eine praktische Anwendung.

keit zur relativen Luftfeuchtigkeit Meniskendurchmesser und -höhen bis zu mehreren hundert Nanometern [142].

Mit den relativ großen Wassermenisken kann bei Experimenten unter Laboratmosphäre davon ausgegangen werden, dass die Elektronen unter diesen Bedingungen durch eine dünne Wasserschicht tunneln. Wie bei in-situ STM-Untersuchungen wurden auch an Luft vergrößerte Tunnelabstände bzw. teilweise drastisch reduzierte effektive Tunnelbarrieren im Vergleich zu UHV-Experimenten beobachtet [143–147]. Verschiedene theoretische Modelle wurde zur Beschreibung der Barriererniedrigung entwickelt [16, 148, 149]. Die erste dreidimensionale Betrachtung des Tunnel-effektes durch einen dünnen Wasserfilm wurde von Schmickler [150] vorgestellt. In diesem Fall führen die dielektrischen Eigenschaften der H_2O -Moleküle zu einer Änderung des elektrischen Feldes bzw. der effektiven Tunnelbarrierenhöhe.

Aufgrund des Wasserfilms zwischen Spitze und Probe ergeben sich für die Tunnelspektroskopie-Experimente zwei wesentliche Nachteile gegenüber den Ultrahochvakuum-Untersuchungen. Zum Einen ist die Stabilität des Tunnelkontaktes deutlich beeinträchtigt bei Arbeiten an Luft bzw. in wässrigen Medien. Dies führt zu einer Zunahme des Rauschenverhaltens im Tunnelstromsignal. Weiterhin ist die maximale Amplitude der Spannungsmodulation für die spektroskopischen Versuche durch die beginnende Wasserzersetzung an Spitze oder Probe stark eingeschränkt. Bei einer zu großen Spannungsvariation wird das Stromsignal durch auftretende elektrochemische Nebenreaktionen beeinträchtigt.

Unter, zu in-situ Experimenten vergleichbaren Tunnelbedingungen können Versuche unter Laboratmosphäre somit als vereinfachtes, experimentelles „Modellsystem“ für STM/STS-Untersuchungen in wässrigen Elektrolyten angesehen werden. Im direkten Vergleich ist die fehlende Potenzialkontrolle des „Elektrolyten“/Wasserfilms während der Versuchsdurchführung an Luft zwar ein Nachteil, jedoch kann hier aufgrund der vernach-

lässigbaren Leckströme ohne Spitzenisolierung gearbeitet werden.

Die Etablierung einer reliablen Methode zur Anwendung der Tunnelspektroskopie an Luft stellt einen essentiellen Schritt auf dem weiterführenden Weg zum Verständnis der elektronischen Natur von reaktiven leitenden Grenzflächen unter den üblichen technischen Anwendungsbedingungen und elektrochemischer Reaktionsführung dar.

5.2 Vorteile der STS-Messungen mit schnellen Tunnelspannungsrampen

Essentiell für die Rastertunnelspektroskopie ist ein möglichst konstanter Abstand zwischen Tunnelspitze und Probe. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstromes vom Kontaktabstand führen bereits geringste Änderungen zu Stromvariationen, die sich in den STS-Spektren widerspiegeln. Instabilitäten im Tunnelkontakt sind bei STM-Experimenten unter anderem auf mechanische Resonanzen oder thermische Drift zurückzuführen.

Typische mechanische Resonanzfrequenzen, verursacht durch Gebäudeschwingungen, Rackaufbau usw., sind meist im Bereich bis 100 Hz zu finden. Durch verschiedenartige Dämpfungssysteme sollte deren Einfluss auf das Rastertunnelmikroskop minimiert werden. Eine vollständige Eliminierung ist jedoch nicht möglich. Insbesondere die hoch sensitiven STS-Spektren sollten daher oberhalb dieses Frequenzbereiches aufgezeichnet werden. Mit den bisher etablierten „langsamen“ Tunnelspannungsvariationen konnte dies nicht realisiert werden, da deren Wiederholraten von 1-10 Hz deutlich zu niedrig sind.

Des Weiteren ist die thermische Drift bei Messungen im Zeitraum von 0,1-1 s ein nicht zu vernachlässigender Faktor. Das Driftverhalten der Spitze bzw. Probe beruht auf sehr kleinen Temperaturunterschieden der Bauteile und kann bis zu einigen Ångström pro Sekunde betragen [151, 152]. Da bei STS-Experimenten über die gesamte Dauer des Experimentes die

STM-Regelelektronik deaktiviert sein muss³, können vor allem bei Raumtemperaturmessungen mit langer Rampendauer laterale Bewegungen im Ångströmbereich auftreten.

Ein im Rahmen dieser Arbeit durchgeführtes typisches STS-Experiment bestand aus einer 10 ms langen Aufnahme des Tunnelstromes bei abgeschalteter STM-Regelung und ohne Spannungsmodulation. Darauf folgten 200 Tunnelspannungsrampen mit einer jeweiligen Längen von 500 μs , so dass ein STS-Experiment insgesamt 110 ms dauerte. Zur Erzeugung der STS-Spektren wurden die einzelnen Stromverläufe aufaddiert und durch die Rampenanzahl geteilt („Mittelwertbildung“). Es folgte eine Offsetkorrektur und Glättung des gemittelten Signals. Für die Glättung wurde der Mittelwert aus ± 10 Punkten um den Ursprungspunkt gebildet. Mit der verwendeten Aufnahmerate von 1 Datenpunkt pro μs entspricht dies einem 20 kHz-Tiefpassfilter. Zum Abschluss wurde durch numerische Ableitung des geglätteten Signals der normierte Tunnelleitwert $(dI/dU)/(I/U)$ ermittelt.

Ein Problem bei der Verwendung schneller Tunnelspannungsrampen stellt das elektronische Rauschen (U_{Rauschen}) des Strom-Spannungs-Konverters und dessen Abhängigkeit von der Bandbreite (B) der Messung dar. Unter Vernachlässigung des Rauschens des Verstärkerbausteins ist dieses im Wesentlichen durch das thermische (weiße) Rauschen des Strom-Meßwiderstandes bestimmt und somit proportional zur Bandbreite ($U_{\text{Rauschen}} \propto \sqrt{B}$). Im Vergleich zu einer einzelnen 10 Hz-Rampe steigt die Bandbreite der Einzelmessung bei den 2 kHz-Rampen um Faktor 200. Als Folge erhöht sich auch das Signalrauschen um das Vierzehnfache ($\sqrt{200} \approx 14$). In 100 ms Versuchsdauer können jedoch 200 schnelle Rampen gemessen werden, so dass sich bei der Mittelwertbildung über diese Rampen das Signal-Rausch-

³Bei aktivierter Regelung würde eine Änderung des Stromsignals eine Ausgleichsbewegung des z-Piezos verursachen und somit den Abstand zwischen Tunnelspitze und Probe variieren.

Verhältnis ($\text{SNR} \approx \sqrt{n}$) mit der Wurzel der Anzahl der Messungen ($n = 200$) verbessert. Damit wird das erhöhte Rauschsignal des Meßwiderstandes durch das verbesserte Signal-Rausch-Verhältnis kompensiert und der Vorteil der Methode mit den schnellen Tunnelspannungsrampen, die Messung des Strom-Spannung-Verlaufes schneller als Variationen im Tunnelabstand, bleibt ungeschmälert erhalten.

Mit dem folgenden Vergleich einer „langsamen“ 10 Hz-Rampe und einem Experiment mit schnellen Spannungsrampen soll dies verdeutlicht werden. Unter identischen Versuchsbedingungen (Sollstrom, Tunnelspannung, Goldsubstrat und -spitze, 1 V –Rampenamplitude) wurden zwei STS-Messungen von jeweils 110 ms durchgeführt. Bei beiden Messungen wurde wie üblich der unregulierte Strom für 10 ms aufgezeichnet. Danach folgte

- eine einzelne, „langsame“ Spannungsrampe von 100 ms (Abb. 5.1 links) bzw.
- ein Versuch mit schnellen Tunnelspannungsrampen (Abb. 5.1 rechts).

Für einen objektiven Vergleich der beiden Rampen muss die gleiche Stichprobenlänge für beide Experimente verwendet werden. Zu diesem Zweck wurde die Aufnahme der langsamen 100 ms-Rampe auf das gleiche Spannungsintervall pro Messpunkt gemittelt wie bei der schnellen Spannungsrampe ($\Delta U/\Delta \text{Punkt} = 2 \text{ mV}$). Hierzu wurden bei der 10 Hz-Rampe 200 Messpunkte zu einem Tunnelstrom/Tunnelspannungs-Datenpunkt zusammengefasst. In Abbildung 5.1 besteht nun jeder aufgeführte Datenpunkt der langsamen Rampe aus einem Mittel aus 200 Punkten einer einzigen Messung und bei der schnellen 2 kHz-Rampen aus dem Mittelwert von 200 separat gemessenen 500 μs -Rampen. Die einzelne 100 ms Rampe weist vor allem bei hohen Stromwerten deutliche Stromänderungen im zweistelligen Prozentbereich auf. Diese „Störungen“ sind auf etwaige Instabilitäten des Tunnelkontaktes während der langsamen Spannungsrampe zurückzu-

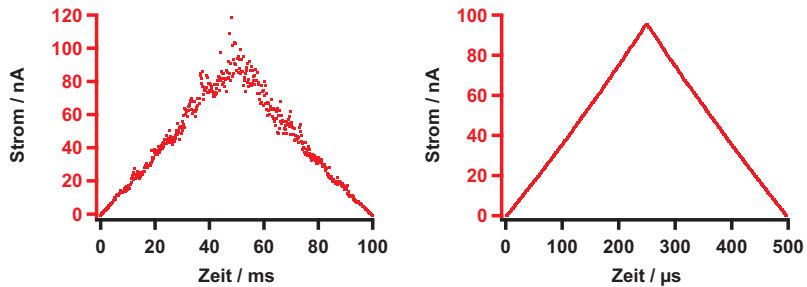


Abb. 5.1: Vergleich einer einzelnen 100 ms Rampe (links) mit einer Aufnahme der hier verwendeten Methode der schnellen Tunnelspannungsrampen (rechts). Beide Aufnahme wurden unter identischen Versuchsbedingungen aufgezeichnet und weisen die gleiche Stichprobenlänge auf [$U_T = -10$ mV, $I_T = 1$ nA].

führen. Die Aufnahme­frequenz von 10 Hz ist zu niedrig um solche ungewollten Tunnelstromvariationen zu vermeiden. Die gemittelte Stromkurve der 2 kHz-Rampen zeigt bereits ohne die normalerweise noch zusätzlich durchgeführte Glättung einen deutlich verbesserten Signalverlauf. Etwai­ge Schwankungen sind nicht zu erkennen. Variationen des Tunnelkontaktes waren im Vergleich zur Aufnahme­geschwindigkeit einer Rampe langsam. Deshalb wurden einzelne Rampen unbeeinflusst von Tunnelinstabilitäten gemessen. Änderungen im Tunnelabstand führten bei den schnellen 200- μ s-Rampen zu unterschiedlichen Amplituden im Stromverlauf, aber nicht zu erhöhten Stromschwankungen während einer einzelnen Rampe. Die erhöhte Wiederholrate macht die Strommessung wie erhofft nahezu unabhängig von niederfrequenten mechanischen Resonanzfrequenzen und bietet so die optimale Voraussetzung um die Variationen der Zustandsdichte darzustellen.

5.2.1 Erste Versuche auf Graphit

Zu Beginn der STS-Experimente wurde in verschiedenen Testreihen das optimale Verhältnis zwischen Deaktivierungszeit der STM-Regelung (= Gesamtmessdauer), Rampenanzahl und Rampengeschwindigkeit gesucht. Als Versuchssystem wurde für diese Untersuchungen ein hochorientierter Graphit (highly ordered pyrolytic graphite = HOPG) verwendet. Bei diesem Substrat können durch einfaches Abziehen der obersten Graphitschicht mit Hilfe eines Klebestreifens Terrassen mit mehreren hundert Quadratnanometer Ausdehnung erzielt werden. Aufgrund der hohen Sensitivität der STS-Spektren auf veränderte Oberflächenbeschaffenheiten war die zuverlässige Generierung atomar flacher Terrassen eine Grundvoraussetzung für den Vergleich der unterschiedlichen Versuchsparameter in den ersten Testreihen. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, wurden die besten Ergebnisse (siehe unten) mit einer Gesamtmessdauer von 110 ms und 200 Rampen mit je $500 \mu\text{s}$ erzielt.

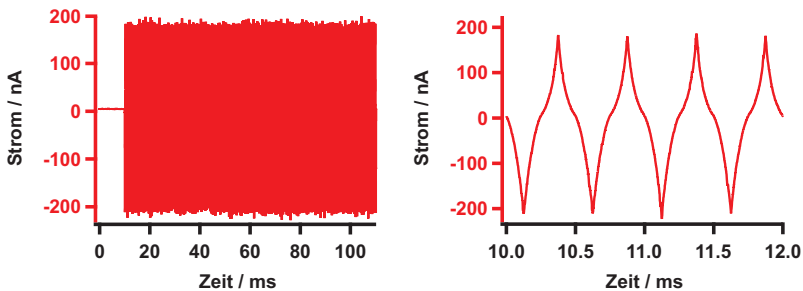


Abb. 5.2: Gleichmäßiger Stromverlauf über die gesamte Messdauer (links). Vergrößerte Darstellung der linken Messung zeigt einen Ausschnitt von einzelnen Stromkurven [$U_T = +50 \text{ mV}$, $I_T = 5 \text{ nA}$].

Zur Auswertung der Experimente wurden nur Stromkurven herangezogen, die über die gesamte Messdauer einen möglichst gleichmäßigen Verlauf zeigten. Ein Beispiel für eine optimalen Strommessung ist in Abbil-

dung 5.2 zu sehen. Im Falle von instabilen Tunnelkonfigurationen oder beim Auftreten hochfrequenter Zwei-Niveau-Fluktuationen (s. Kap. 4) konnten sprunghafte Wechsel des Tunnelstroms oder ein vollständiger Kontaktverlust beobachtet werden. Diese Daten wurden für die weitere Auswertung verworfen.

Weiteres Kriterium für verlässliche STS-Messungen war die Übereinstimmung des Stromsignals der Auf- und Abwärtsbewegung während den dreiecksförmigen Tunnelspannungsrampen. Im folgenden Beispiel (s. Abb. 5.3) wird der Stromverlauf der Auf-(rot) und Abwärtsbewegung (blau) nach der Mittelwertbildung eines typischen STS-Experimentes auf HOPG gezeigt.

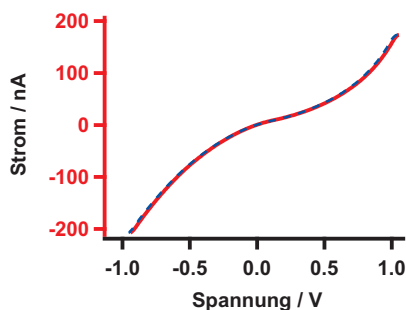


Abb. 5.3: Vergleich von Aufwärts-(rot) und Abwärtsbewegung (blau) eines typischen HOPG-STS-Experimentes [$U_T = +50$ mV, $I_T = 5$ nA].

Bei größeren Spannungsamplituden wurden in Abhängigkeit vom untersuchten System (HOPG, Au, Adsorbat/Au) große Diskrepanzen zwischen der Auf- und Abwärtsbewegung beobachtet. Hervorgerufen werden diese Unterschiede mit hoher Wahrscheinlichkeit durch elektrochemische Zersetzung des auf dem Substrat adsorbierten Wasserfilms [45].

Im Falle von HOPG wurden STS-Untersuchungen bei Tunnelstromsollwerten von $I_T = 1$ -5 nA und Tunnelspannungen von $U_T = \pm 10$ -100 mV durchgeführt.

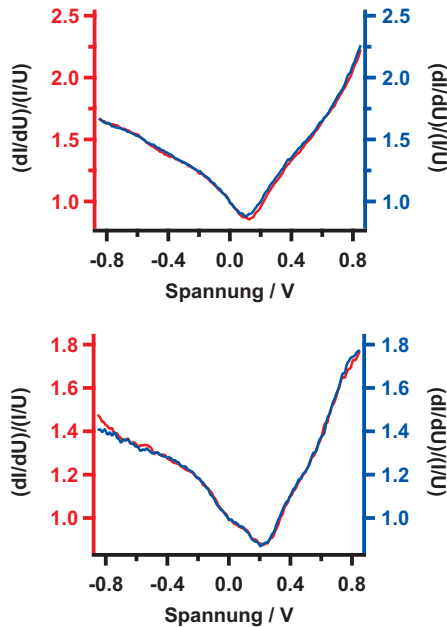


Abb. 5.4: Im oberen Spektrum ist der typische Verlauf des normierten Tunnelleitwertes zu sehen. Der untere Verlauf wurde nur vereinzelt beobachtet. Die Verschiebung des Minimums der beiden STS-Spektren deckt sich mit den Messungen von Kusunoki et al. [153] [Beide Spektren: $U_T = +50$ mV, $I_T = 5$ nA].

Die maximalen Spannungsamplituden betragen ± 2 V. In Abbildung 5.4 sind zwei typische STS-Spektren der HOPG-Oberfläche gezeigt. Beide Spektren wurden im gesamten Bereich der verwendeten Sollstrom- und Tunnelspannungswerte beobachtet. Sie zeigten ein asymmetrisches Verhalten des Tunnelleitwertes bezüglich des jeweiligen Minimums. Die Positionen der Minima unterschieden sich um 100 mV (links: +110 mV; rechts: +210 mV). Im unteren Spektrum, welches vergleichsweise seltener gemessen wurde, war zusätzlich noch eine Leitwertänderung bei ca. +120 mV zu erkennen.

Der qualitative Verlauf und die Verschiebung der Minima stimmen mit den ebenfalls an Luft durchgeführten Untersuchungen von Kusunoki et al. [153] überein. Jedoch wurden die jeweiligen Spektren in der Literatur bei unterschiedlichen Sollstromwerten bzw. Tunnelabständen beobachtet. Vergleicht man die obigen HOPG-Messungen mit den Aufnahmen von Kusunoki et al., so würde das obere (untere) Spektrum einem größeren (kleineren) Tunnelabstand entsprechen. Die unterschiedlichen normierten Leitwertverläufe wurden mit einer abstandsabhängigen Deformation der HOPG-Oberfläche erklärt. Dabei wird vermutet, dass die oberste HOPG-Lage durch attraktive Wechselwirkungen bei größeren Tunnelabständen angehoben wird und als Folge werden die unbesetzten Zustände energetisch abgesenkt. Dies führt zu einer Verschiebung des Minimums in Richtung Fermienergie ($V=0$). Bei kleineren Tunnelabständen sollten die repulsiven Wechselwirkungen zwischen Spitze und Graphitoberfläche überwiegen [153].

Das Auftreten der attraktiven Wechselwirkungen bei, im Vergleich zu den Messungen von Kusunoki et al. um den Faktor 10 höheren Sollstromwerten könnte vielleicht durch die Verwendung von Goldspitzen anstatt Pt/Ir-Spitze und Unterschiede in der Raumluftfeuchtigkeit/Wasserfilmdicke erklärt werden. Für das Auftreten beider Stromverläufe unter identischen Tunnelbedingungen konnte mit den im Rahmen dieser Arbeit erlangten Daten keine Erklärung gefunden werden.

5.3 Ergebnisse & Diskussion

Im folgenden Kapitel sollen die einzelnen Ergebnisse der STS-Untersuchungen mit schnellen Tunnelspanungsrampen an Luft diskutiert werden. Alle Versuche wurden mit geschnittenen Goldspitzen auf mindestens 30 nm^2 großen Terrassen durchgeführt. Als Substrat wurde die Gold(111)-Oberfläche verwendet.

Die STS-Spektren der reinen Goldoberfläche werden in Abschnitt 5.3.1 zuerst vorgestellt. Um eine, von purem Au abweichende elektronische Zustandsdichte zu generieren, wurden verschiedene 1-Alkanthiole (s. Kap. 5.3.2) und Cyanid (s. Kap. 5.3.3) adsorbiert. Mit den ex-situ Untersuchungen an der Kupferunterpotenzialabscheidung (s. Kap. 5.3.4) konnte erstmals ein elektrochemisches System mit der, in dieser Arbeit etablierten Methode untersucht werden.

5.3.1 Gold(111)-Oberfläche

Die Goldoberfläche wird bei einer Vielzahl von Experimenten in der Oberflächenchemie als Substrat bzw. Grenzfläche verwendet. Dabei sind vor allem die hohe Strukturstabilität, das inerte Verhalten und die Variation der Oberflächenbeschaffenheit durch Adsorption verschiedenster Verbindungen als Argumente für die Verwendung von Gold zu nennen. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden nahezu alle Untersuchungen an reinen oder modifizierten Au-Oberflächen durchgeführt. Durch geeignete Präparation von aufgedampften, polykristallinen Goldsubstraten konnte mit hoher Reproduzierbarkeit die (111)-Orientierung der Oberfläche erzeugt werden (s. Kap. 3.3.1).

Die niederindizierten Goldoberflächen weisen dabei eine, von der Kristallstruktur abweichende Anordnung auf. Bei der (111)-Orientierung relaxiert die oberste Atomlage unter Ausbildung der charakteristischen $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion (=“Fischgrätenmuster“). Die Abbildung dieses Phänomens gelingt mit dem Rastertunnelmikroskop sowohl im Ultrahochvakuum [19] als auch an Luft (s. Abb. 5.8) und lässt sich neben der Ausbildung von atomaren Stufenkanten als Hinweis auf perfekte Orientierung der Oberfläche werten.

Da die Goldoberfläche auch als Reaktionsgrenzfläche auftritt, wurde die elektronische Struktur bereits intensiv mit UPS [154–157] und STS [11, 40, 158–163] untersucht. Dabei zeigte sich, wie auch bei den weiteren Münz-

metallen, innerhalb der L -Bandlücke ($-1 - 4$ eV vs. E_F [162]) der Volumenphase in direkter Nähe zur Fermienergie (E_F) ein intrinsischer Oberflächenzustand („Shockley-Zustand“ [164]). Shockley-Oberflächenzustände (OZ) treten dabei als Konsequenz der, zur Volumenphase veränderten elektronischen Struktur der Metalloberfläche auf und sind stark lokalisiert [37]. Im Falle von Gold(111) wurde der Beginn des OZ überwiegend im Bereich von $(-0,4) - (-0,5)$ eV [165–168] unterhalb der Fermi-Kante beobachtet. Der Oberflächenzustand reagiert äußerst empfindlich auf jegliche Änderung der Oberflächenbeschaffenheit (z.B. Kontamination, Stufenkanten, Fehlstellen) [161, 166, 169].

Die STS-Messungen fanden mit geschnittenen Goldspitzen auf mindestens 30×30 nm großen Terrassen mit Tunnelströmen von $I_T = 0,35 - 10$ nA und Tunnelspannungen von $U_T = \pm 10 - 100$ mV statt. Als maximale Spannungsamplituden für die schnellen Tunnelspannungsrampen waren $\Delta U = \pm 1,25$ V möglich. Bei den reinen Goldproben war im Vergleich zu HOPG und den Adsorbatsystemen (Alkanthiole, CN) der anwendbare Spannungsbereich am geringsten. Dies deckt sich mit der Annahme, dass die auftretenden Instabilitäten als Folge der Zersetzung des adsorbierten Wasserfilms auftreten. Auf der reinen Metalloberfläche sollten die Überspannungswerte für die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung im Vergleich zu z. B. Alkanthiol/Au deutlich kleiner sein. Des Weiteren zeigt nur die unbedeckte Goldoberfläche einen hydrophilen Charakter, welcher zur Ausbildung eines Wasserfilms führt.

In der folgenden Abbildung 5.5 wird ein typisches STS-Spektrum der Goldoberfläche an Luft gezeigt. Wie zuvor bei HOPG wird auch hier die Auf-(rot) und Abwärtsbewegung (blau) der Tunnelspannungsrampe dargestellt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Tunnelspektroskopie-Messungen wurde der Anstieg der Zustandsdichte in Folge des Oberflächenzustandes im Bereich von $(-0,3) - (-0,4)$ V beobachtet. Das Peakmaximum lag bei Spannungswerten um $-0,2$ V (s. Abb. 5.5) unterhalb der Fermienergie und betrug zwischen 10-20 % des auftretenden normierten Tunnelleitwer-

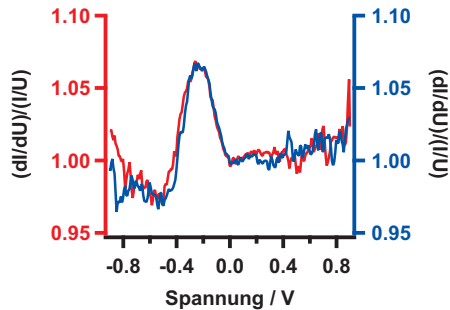


Abb. 5.5: Das STS-Spektrum der Au(111)-Oberfläche zeigt eine erhöhte Zustandsdichte im Bereich von $(-0,4) - (-0,1)$ V. Hierbei handelt es sich um den Oberflächenzustand der rekonstruierten Goldprobe [$U_T = -10$ mV, $I_T = 4$ nA].

tes. Die hier bestimmten Werte für den OZ weisen im Vergleich zu UHV-Untersuchungen eine Verschiebung des Maximums um ca. 150-200 mV auf. Die Peakverschiebung kann durch die unterschiedlichen Umgebungsbedingungen erklärt werden. Bis auf die Untersuchungen von Hulsken et al. (Tetradekan-Lösung) [163] wurden alle dem Autor bekannten Experimente im Ultrahochvakuum durchgeführt. Anhand von UPS-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bereits die Adsorption von Edelgasatomen, vermutlich aufgrund von Pauli-Repulsion, eine Verschiebung des OZ hin zur Fermi-Kante verursacht [170]. Weiterhin konnte Kowalczyk et al. [167] bei UHV-STs-Experimenten von an Luft präparierten Proben ebenfalls eine Verschiebung des Peakmaximums in Richtung Fermienergie bestimmen. Verantwortlich war hier eine erhöhte Kontamination der Goldoberfläche. Die in dieser Arbeit beobachtete Abweichung von den UHV-Messungen ist vermutlich auf den nicht vermeidbaren Wasserfilm zurückzuführen. Einen entscheidenden Einfluss auf die Lage des Oberflächenzustandes dürfte die polare Struktur des Wassers haben, da die Ergebnisse in aprotischen-unpolarem Lösemittel (s. unten) nahezu keine Veränderungen zu den Vakuumexperimenten zeigen.

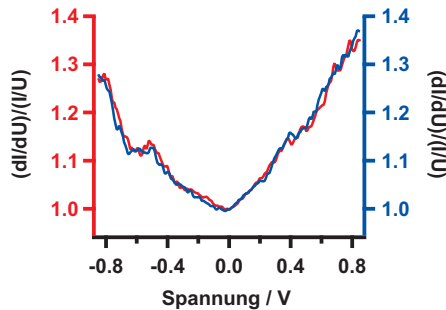


Abb. 5.6: STS-Spektrum einer Au(111)-Oberfläche gemessen in Toluol. Der Peak bei ca. $-0,5\text{ V}$ ist dem Oberflächenzustand der Goldprobe zuzuordnen [$U_T = -10\text{ mV}$, $I_T = 4\text{ nA}$].

STS-Messungen in unpolarem Lösemittel

Mit den Experimenten in unpolarem Lösemittel sollte der Einfluss der Polarisierbarkeit des verwendeten Mediums auf den Oberflächenzustand untersucht werden. Als aprotisches unpolares Medium wurde aufgrund des Dampfdruckes und der guten Handhabung Toluol gewählt. Die Tunnelspitze musste für die Experimente in Toluol nicht isoliert werden. Die Tunnelleitwertverläufe in Toluol zeigten vermehrt leichte Abweichungen zwischen den Stromkurven der Auf- und Abwärtsbewegung. Dies ist auf einen instabileren Tunnelkontakt zurückzuführen.

Die Spektren (s. Abb. 5.6) weisen einen fast symmetrischen Verlauf zur Fermi-Kante auf. Im Bereich von -500 mV war ein sehr schwach ausgeprägter Peak zu erkennen. In sehr guter Übereinstimmung mit Untersuchungen in Tetradekan [163] wurde auch hier der Oberflächenzustand somit sehr nahe bei den Spannungswerten der UHV-Messungen lokalisiert. Die Peakverschiebung in apolaren Medien ist somit deutlich geringer als bei Experimenten an Luft. Die Intensitätsabnahme lässt sich möglicherweise durch eine Bedeckung der Goldoberfläche mit Toluolmolekülen erklären.

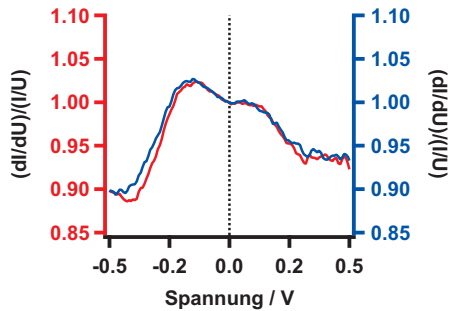


Abb. 5.7: STS-Spektrum einer Au(111)-Oberfläche aufgenommen mit einer hochauflösenden Tunnelspitze. Im normierten Tunnelleitwertverlauf sind zwei Peaks, welche fast symmetrisch zur Fermienergie (gestrichelte Linie) liegen. Beim Peak im negativen Spannungsbereich handelt es sich um den OZ der Goldoberfläche. Das Maximum im positiven Bereich ist durch erhöhte Spitzenzustandsdichte zu erklären [$U_T = -10$ mV, $I_T = 4$ nA].

Einfluss der elektronischen Zustandsdichte der Spitze

Die an Luft beobachteten Peakformen und -positionen des Au(111)-Oberflächenzustandes waren unabhängig von den vor dem Rampenstart gewählten Sollwerten für Tunnelstrom und -spannung. Auch bei unterschiedlichen Tunnelspitzen zeigte sich, solange die minimalen Anforderungen zur Ausbildung eines stabilen Tunnelkontaktes und Auflösung monoatomarer Stufen erfüllt waren, nahezu kein Unterschied bei den Ergebnissen. Unter Verwendung von hochauflösenden Spitzen zeigten sich vereinzelt in den Spektren zwei zur Fermienergie symmetrisch liegende Leitwertmaxima (s. Abb. 5.7).

Die in den Graphen aufgeführten Spannungswerte beziehen sich immer auf die Probenspannungen, so dass im positiven Wertebereich von besetzten Spitzenzuständen in die unbesetzte Probenzustandsdichte „getunnelt“ wird. Bei Spannungswerten $U > 0$ V sollte somit die Zustandsdichte der unbesetzten Probenzustände dargestellt werden. Für Gold werden aufgrund der L -Bandlücke ausgehend von der Fermienergie bis zu $+4$ eV keine unbe-

setzten Niveaus erwartet. Das in Abbildung 5.7 beobachtete Maximum bei ca. +90 mV lässt sich daher nicht in Zusammenhang mit der Volumenphase bringen. In Kapitel 2.2 wurde jedoch darauf hingewiesen, dass bei der Interpretation der Tunnelspektroskopie-Ergebnisse gegebenenfalls auch die Spitzenzustandsdichte berücksichtigt werden muss. Im Falle der hier verwendeten Au-Spitze läge der Peak bei +90 mV im obigen Spektrum bei fast identischer Position zum OZ der Probe (ca. -0,15 V) nun in den besetzten Niveaus der Spitzenzustände.

Um diese Vermutung zu stützen wurde die hohe Ortsabhängigkeit des Oberflächenzustandes der Probe ausgenutzt. Es konnte bereits in UHV-STS-Untersuchungen gezeigt werden, dass die Peakhöhe des OZ von Au(111) bei Annäherung an eine monoatomare Stufenkante deutlich abnimmt [162, 166]. Der „Stufenkanteneffekt“ wirkt sich dabei auf Intensität und Kurvenverlauf, aber nicht auf die Position des Maximums aus [166]. Bei der Annäherung eines Spitze-Probe-Aufbaus, welcher einen symmetrischen Doppelpeak wie bei Abbildung 5.7 aufweist, an eine Stufenkante sollte sich ein unterschiedliches Verhalten der beiden Maxima zeigen.

Zu Beginn der Versuchsreihe zur Untersuchung des Stufenkanteneffektes auf die beiden Peaks wurde die Tunnelspitze auf einer 15x15 nm großen Terrasse positioniert (s. Abb. 5.8 links) und das zugehörige STS-Spektrum aufgezeichnet (Abb. 5.9 a). Die nächsten beiden Messungen (Abb. 5.9 b) + c) wurden nach schrittweiser Annäherung an die, in Abbildung 5.8 im unteren Bildabschnitt befindliche, monoatomare Stufenkante gemessen. Aufnahme 5.9 d) zeigt ein STS-Spektrum, welches direkt an der Stufenkante aufgenommen wurde. Zum Abschluss wurde die Spitze nochmals auf der Terrasse positioniert (Abb. 5.9 e). Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Peakintensitäten wurde in jeder Abbildung eine gestrichelte Linie auf Höhe des Maximums der vermuteten Spitzenzustandsdichte eingefügt. Die Spektren-Reihe zeigt dabei eine stete Abnahme der Peakintensität für den Oberflächenzustand der Probe (-0,15 V) bei unveränderten Werten für die

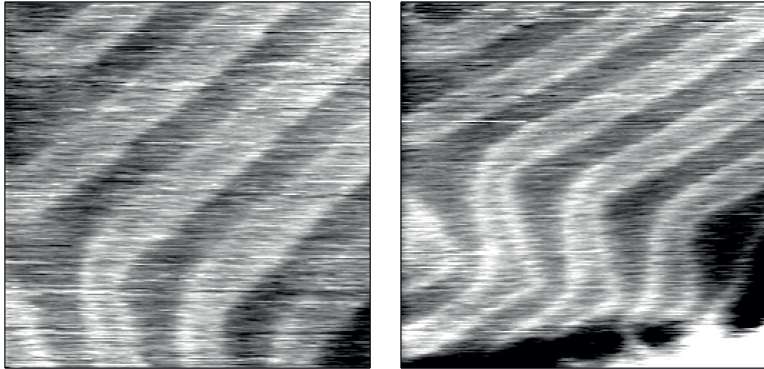


Abb. 5.8: STM-Aufnahmen der rekonstruierten Gold(111)-Oberfläche. Auf der Terrasse im linken Bild wurden die ersten und letzten Aufnahmen der Versuchsreihe zur Auswirkung des „Stufenkanteneffektes“ (s. Abb. 5.9) aufgenommen. In der rechten Aufnahme ist im unteren Bildabschnitt die zugehörige monoatomare Stufenkante zu erkennen [Beide Bilder: 15x15 nm, $U_T = -10$ mV, $I_T = 4$ nA].

Spitzenzustandsdichte. Das Minimum für den OZ trat direkt über der monoatomaren Stufenkante auf (s. Abb 5.9 d)). Bei der erneuten Messung des normierten Tunnelleitwertes auf der rekonstruierten planen Terrasse wurde das Ausgangsverhältnis wieder hergestellt.

Kurz nach Beendigung der Messreihe fand ohne direkten Probenkontakt eine atomare Reorganisation der Tunnelspitze statt, die sich in einem schlechteren Auflösungsvermögen bei den STM-Aufnahmen äußerte. In Abbildung 5.9 f) ist das im Anschluss an die Umordnung aufgenommene STS-Spektrum dargestellt. Zu erkennen ist hier nur noch ein Peak bei $-0,2$ V. Im Bereich der unbesetzten Probenzustände ist kein weiteres Tunnelleitwertmaximum vorhanden.

Beide Beobachtungen bestätigten die Hypothese, dass es sich bei dem Peak im positiven Spannungsbereich um eine erhöhte Zustandsdichte der Spitze handelt. Den gleichen Effekt zweier zur Fermienergie symmetri-

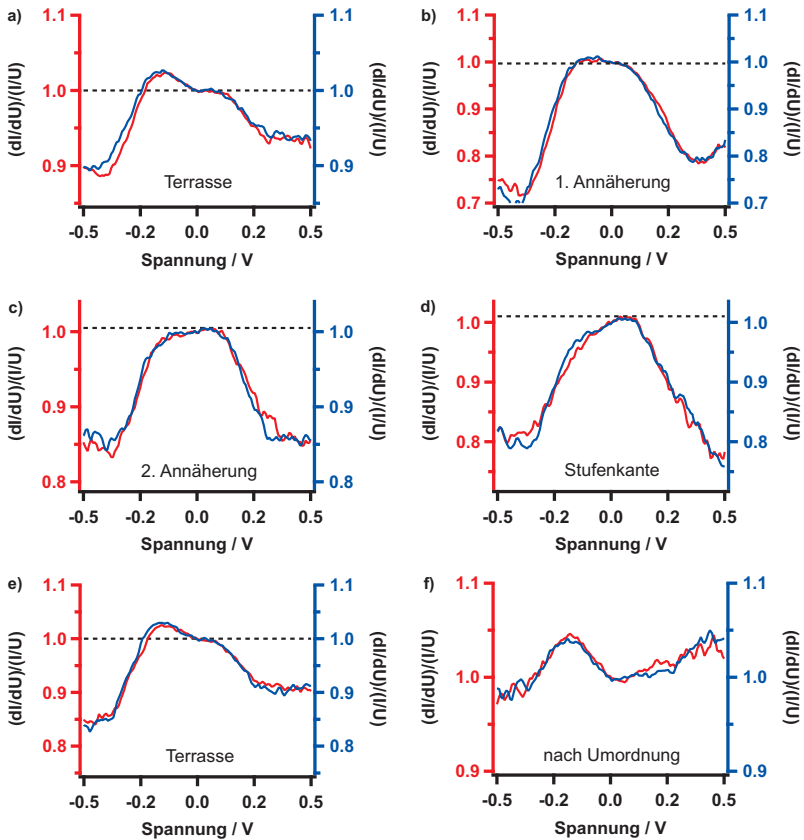


Abb. 5.9: Bildfolge zur Versuchsreihe über die Auswirkung des „Stufenkanteneffektes“ auf die beiden im Tunnelleitwertverlauf auftretenden Peaks. Die Spektren wurden in unterschiedlichem Abstand zu einer monoatomaren Stufe aufgenommen: a) auf Terrasse; b)+c) Annäherung von Terrasse an Stufenkante; d) an Stufenkante; e) zurück auf Terrasse. Bei gleichbleibender Intensität des Maximums bei +0,09 V (s. gestrichelte Linie) nimmt der Peak des OZ der Probe in Richtung Stufenkante ab. Aufnahme f) zeigt ein Spektrum des gleichen Versuchsaufbaus nach Umordnung der Spitze [$U_T = -10$ mV, $I_T = 4$ nA].

scher Intensitätsmaxima wurde auch bei Messungen von Passoni et al. [40] gefunden und mit Hilfe von LDOS-Simulationen der elektronischen Zustandsdichte der Spitze zugeordnet.

Ex-situ STS-Untersuchungen an unrekonstruierter Goldoberfläche

Die für Au(111) thermodynamisch günstigste Oberflächenstruktur ist eine $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion. Dabei tritt eine laterale Kompression der ersten Atomlage auf, die zu einer wechselnden Anordnung von Domänen mit fcc- oder hcp-Stapelung der Oberflächenatome in Bezug zum Kristallgitter führt [19, 171]. Über größere Bereiche ordnen sich diese Domänen in einem Zickzackmuster an, welches als „Fischgrätenmuster“ bezeichnet wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Kombination mit einem elektrochemischen Adsorptionsprozess die Auswirkung der Reorganisation der rekonstruierten Goldoberfläche auf die elektronische Zustandsdichte untersucht.

Zu Beginn der Versuchsreihe wurden die Goldsubstrate wie üblich präpariert und deren Oberflächenzustand mit dem Rastertunnelmikroskop überprüft. Für die weiteren Untersuchungen wurden nur Proben verwendet in deren STS-Spektren der Oberflächenzustand von Au(111) aufgelöst werden konnte (s. Abb. 5.10).

Im nächsten Schritt wurden die Goldproben in eine mit schwefelsaurer Lösung gefüllte elektrochemische Zelle eingetaucht. Die Referenz- und Gegenelektroden bestanden aus Platindraht. Im Zyklovoltammogramm (Abb. 5.11) der Au(111)-Oberfläche in 0,1M- H_2SO_4 -Lösung sind zwei Ad- und Desorptionspeaks (D2, D3) von Sulfat zu erkennen⁴. Basierend auf den Erkenntnissen von Magnussen [171] kann beim Erreichen des ersten Peaks

⁴Der in der Literatur erwähnte erste Adsorptionspeak (D1), welcher den Beginn der Rekonstruktionsaufhebung kennzeichnet, wurde nur bei potenzialkontrolliertem Eintauchen der Probe beobachtet. Ohne jegliche Potenzialkontrolle lag das offene Zellpotenzial normalerweise in Bereichen knapp unterhalb von D2.

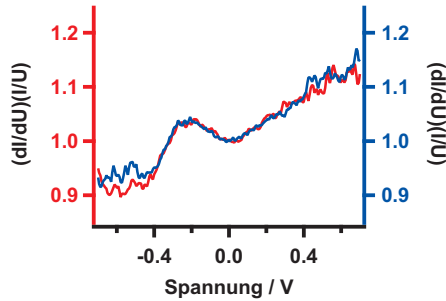


Abb. 5.10: STS-Spektrum der Gold(111)-Oberfläche vor der elektrochemischen Sulfatadsorption. Der OZ-Peak lag wie üblich bei ca. $-0,2\text{ V}$ [$U_T = -10\text{ mV}$, $I_T = 3,5\text{ nA}$].

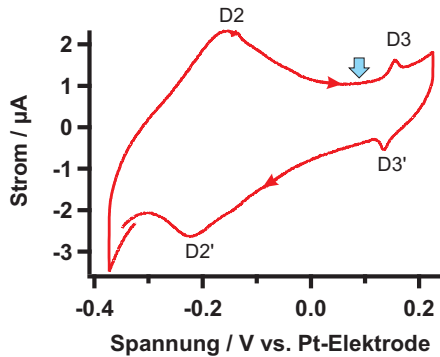


Abb. 5.11: Zyklovoltammogramm einer Au(111)-Oberfläche in $0,1\text{M-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Als Referenz- und Gegenelektrode wurde Platin verwendet. Beim Peak D2 erfolgt der vollständige Übergang der rekonstruierten Goldoberfläche zur (1×1) -Orientierung. Bei D3 findet ein Phasenübergang der adsorbierten Sulfad-Ad-Schicht statt. Der Pfeil kennzeichnet das Entnahmepotenzial für die weiteren STS-Versuche an Luft. Die Peakbenennung erfolgte analog zu [171, 172] [Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s].

(D2) bei ca. -150 mV von einer vollständigen Aufhebung der $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion ausgegangen werden. Im Bereich von $>(-150)$ mV liegt eine (1×1) -orientierte Goldoberfläche mit adsorbierten Sulfatmolekülen vor. Das zweite Strommaximum (D3) bei ≈ 150 mV wird durch den Übergang der diffusen Sulfatadsorptionsschicht in eine geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Struktur hervorgerufen [173, 174]. Beide Vorgänge verlaufen dabei reversibel.

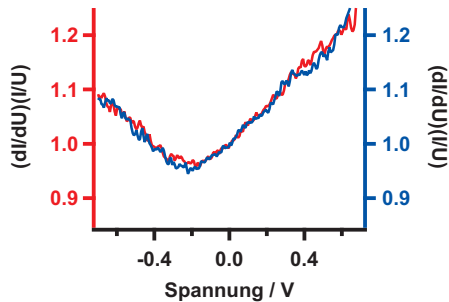


Abb. 5.12: STS-Spektrum der Gold(111)-Oberfläche an Luft nach der elektrochemischen Aufhebung der $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion. Auf der (1×1) -orientierten Oberfläche ist der Peak für den Oberflächenzustand nicht mehr vorhanden [$U_T = -10$ mV, $I_T = 3,5$ nA].

Die Probe wurde für weitere ex-situ STS-Untersuchungen unter Potenzialkontrolle aus der elektrochemischen Zelle entnommen. Die Entnahme erfolgte im Bereich zwischen D2 und D3 (blauer Pfeil im ZV) senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche, so dass der Elektrolyt ohne jegliche sichtbaren Rückstände von der Goldoberfläche ablaufen konnte. Die Sulfat-Ad-Schicht sollte bei dieser Entnahmetechnik weiterhin auf der Au-Oberfläche verbleiben [175]. Die STS-Aufnahmen (Abb. 5.12) der unrekonstruierten Au(111)-Oberflächen wiesen ein Minimum des normierten Tunnelleitwertes bei $(-0,2) - 0$ V auf. Weiterhin wurde ein sehr schwach ausgeprägter asymmetrischer Verlauf mit erhöhter Zustandsdichte im positiven Spannungsbereich gemessen. Das Intensitätsmaximum des Oberflächenzustan-

des war nicht mehr nachzuweisen. Die veränderte Anordnung der obersten Atomlage der Goldatome und die adsorbierte Sulfatschicht hatten somit direkte Auswirkungen auf die an der Oberfläche lokalisierte Zustandsdichte.

Danach wurde versucht die (1x1)-orientierten Oberflächen wieder in den rekonstruierten Ausgangszustand zu überführen. Die Substrate wurden erneut mit der Bunsenbrennerflamme bis zur Rotglut erhitzt um eine Reorganisation zu erreichen.

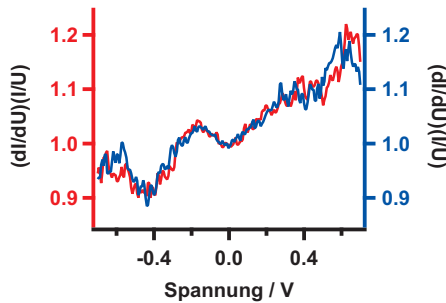


Abb. 5.13: Aufnahme des normierten Tunnelleitwertes der gleichen Probe aus Abb. 5.12 nach Erhitzen mit der Bunsenbrennerflamme. Wie erwartet kehrt mit der $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion der Goldoberfläche auch der Peak des Oberflächenzustandes zurück [$U_T = -10$ mV, $I_T = 3,5$ nA].

Im Anschluss an den Temperprozess aufgenommene Tunnelleitwerte (Abb. 5.13) zeigten nahezu identische Verläufe zu den Messungen vor der elektrochemischen Oberflächenbehandlung (Abb. 5.10). Auch das Intensitätsmaximum für den Oberflächenzustand der Probe bei ca. $-0,2$ V war wieder in den STS-Spektren zu erkennen. Das erneute Auftreten des OZ-Peaks ist ein klarer Hinweis für die erneute Ausbildung der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche.

Mit dieser Versuchsreihe konnte gezeigt werden, dass für die tunnelspektroskopischen Messungen der Goldzustandsdichte die Orientierung der ersten Atomlage von großer Bedeutung sind. Die Aufhebung der thermodynamisch günstigsten Oberflächenstruktur mit einer $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion

verbunden mit SO_4^{2-} -Adsorption führte zum Verlust des Peaks für den Oberflächenzustand der Probe. Durch erneute Präparation der Au-Substrate konnte der OZ wieder in den STS-Spektren nachgewiesen werden.

5.3.2 Alkanthiole/Au(111)

Alkanthiole können ohne größeren präparativen Aufwand aus gering konzentrierten Lösungen auf Goldoberflächen adsorbiert werden (s. Kap. 3.3.2). Dabei bildet sich unter geeigneten Versuchsbedingungen eine wohlgeordnete Monolage („self assembled monolayer“ = SAM) aus aufrecht stehenden Alkanthiolmolekülen. Die Adsorbatmoleküle binden über die Au-S-Bindung direkt an die Oberfläche und sind vor allem mit zunehmender Alkylkettenlänge als Isolatorschichten anzusehen. Daher ist im Vergleich zur reinen Goldoberfläche ein stark abweichendes Verhalten der elektronischen Zustandsdichte zu erwarten.

In dieser Arbeit wurden für die Tunnelspektroskopieuntersuchungen mit schnellen Spannungsrampen Oktanthiol (C8-SH), Dodekanthiol (C12-SH) und Oktadekanthiol (C18-SH) auf getemperten Goldproben abgeschieden. Alle Experimente wurden auf SAM-Terrassen durchgeführt. Aufgrund mangelnden Auflösungsvermögens der verwendeten Tunnelspitzen war keine Unterscheidung hinsichtlich der untersuchten Domänenstruktur der Adsorbatschicht möglich. Vor jedem Experiment wurde die Spitzenposition kontrolliert, um Messungen in Fehlstelleninseln zu vermeiden. Im Vergleich zu den meisten STM-Untersuchungen sind in dieser Arbeit STM-Aufnahmen der SAM-Schicht auch bei relativ hohen Sollstromwerten (bis zu 1 nA) und niedrigen Tunnelspannungen realisierbar gewesen.

Die STS-Spektren (siehe Abb. 5.14) zeigten für alle drei Thiolverbindungen bei $I_T \leq 1$ nA einen ähnlichen Verlauf. Der normierte Tunnelleitwert war symmetrisch zur Fermienergie und stieg im Bereich von ± 0.8 – 1 V stark an. Die Zunahme der Zustandsdichte deckt sich für Oktanthiol und Dodekanthiol mit UHV-Untersuchungen [176, 177]. Die „Lücke“

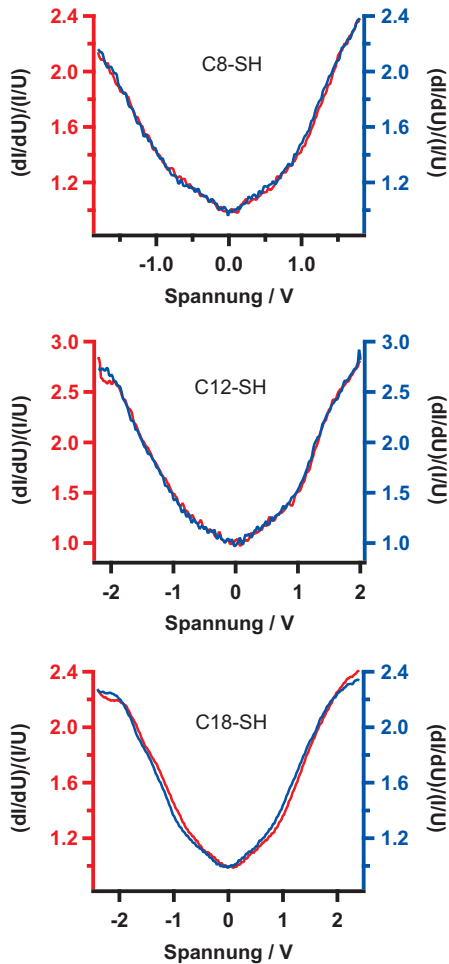


Abb. 5.14: STS-Spektren der Alkanthiole: Oktanthiol (C8-SH), Dodekanthiol (C12-SH) und Oktadekanthiol (C18-SH) [C8-SH u. C12-SH: $U_T = -100$ mV, $I_T = 350$ pA; C18-SH: $U_T = -100$ mV, $I_T = 1$ nA].

zwischen den Leitwertanstiegen ist mit $1,7 \pm 0,2 \text{ V}$ für C8-SH und C12-SH sowie $1,9 \pm 0,2 \text{ V}$ für C18-SH zu gering um hierbei von der HOMO-LUMO-Bandlücke⁵ des Thiomoleküls auszugehen. UPS-Spektren von auf Au adsorbierten kurzkettigen Alkanthiolen (C3-SH, C8-SH) [178] wiesen bei $1,4 \text{ eV}$ ebenfalls einen Peak auf. Als Ursache für den Anstieg der Zustandsdichte wird ein Orbital der Gold-Schwefel-Bindung vermutet. Die Abweichung des hier gemessenen Tunnelleitwertverlaufes von Oktadekanthiol zu den UHV-Experimenten [176] lässt sich wahrscheinlich durch die vergleichsweise hohen Sollstromwerte und dem daraus folgenden geringeren Tunnelabstand erklären. Der Einfluss des an der Oberfläche lokalisierten Au-S-Orbitals auf die STS-Spektren steigt wahrscheinlich mit sinkendem Spitze-Probe-Abstand an.

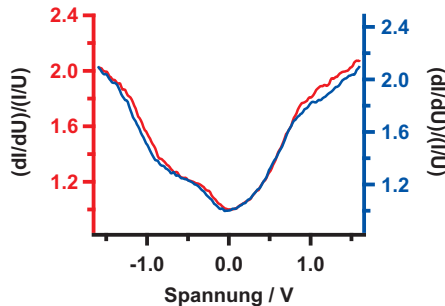


Abb. 5.15: Der normierte Tunnelleitwert von Oktanhiol bei großen Sollstromwerten ($I_T \geq 3 \text{ nA}$) verläuft asymmetrisch zur Fermi-Kante und weist zusätzlich einen Peak bei $-0,5 \text{ V}$ auf [$U_T = -100 \text{ mV}$, $I_T = 3,5 \text{ nA}$].

Bei Sollstromwerten größer 3 nA und einer Tunnelspannung von $U_T = -100 \text{ mV}$ war der Verlauf des Tunnelleitwertes bei allen drei Alkanthiolen stark asymmetrisch und die Aufnahmen der einzelnen Messungen variierten unter identischen Versuchsbedingungen teils stark. Bei den Mes-

⁵HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital, LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

sungen an einer mit Oktanthiol bedeckten Goldoberfläche zeigte sich dabei vermehrt ein Peak im Bereich von $-0,5\text{ V}$ (s. Abb. 5.15). Ein ähnliches Verhalten wurde von Nakaya et al. [177] bei UHV-Untersuchungen von auf dem Goldsubstrat liegenden Oktanthiolmolekülen beobachtet. Die Signale im Bereich von $0 - 1\text{ V}$ wurden dabei der Goldoberfläche zugeordnet. Bei der liegenden Anordnung der Moleküle wurde der Tunnelvorgang wahrscheinlich stärker von der Oberfläche beeinflusst.

Zwar wurde bei den Messungen in dieser Arbeit von der Alkanthiolphase mit aufrecht stehenden Oktanthiolmolekülen ausgegangen, aber Versuche diese Annahme mit STM-Bilder bei hohen Tunnelstromwerten zu bestätigen, scheiterten. Die Aufnahmen waren stark verrauscht und zeigten eine Hysterese bei der Rasterbewegung. Dies deutet darauf hin, dass sich unter diesen Tunnelbedingungen die Spitze bereits in der Thiolschicht befand. Das alleinige Auftreten des Signals bei C8-SH erklärt sich höchst wahrscheinlich durch die kürzere Alkylkette und den dadurch geringeren Abstand der Spitze zur Goldoberfläche. Obwohl sich die Peakposition bei $-0,5\text{ V}$ in sehr guter Übereinstimmung zum Literaturwert für den Goldoberflächenzustand befindet, erscheint es eher unwahrscheinlich, dass dieser Zustand zur Erhöhung der Zustandsdichte führt. Die Aufhebung der $(22\times\sqrt{3})$ -Rekonstruktion von Au(111) [53] und gleichzeitige Chemisorption der Thiolmoleküle sollte einen großen Einfluss auf den äußerst empfindlichen OZ der Goldoberfläche (s. Kap. 5.3.1) haben.

Anzumerken ist noch, dass bei den Versuchen mit Alkanthiolen die größten Spannungsrampen aller im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Systeme eingesetzt werden konnten. Insbesondere bei Oktadekanthiol konnten reproduzierbare Spektren bei Spannungsrampen von bis zu $\Delta U = \pm 2,8\text{ V}$ aufgezeichnet werden.

5.3.3 Cyanid/Au(111)

Ein interessantes Modellsystem für eine oberflächenchemische Reaktion ist die Adsorption von Cyanid-Molekülen auf der Goldoberfläche. Verschiedene Untersuchungsmethoden wurden bereits in-situ und ex-situ zur Aufklärung der Struktur und Bindungsverhältnisse eingesetzt (z.B. SERS [179–181], XPS [169], SFG [182, 183], STM [184]). Des Weiteren wird die großtechnische Gewinnung von Gold aus Erzen unter anderem mit Hilfe der Cyanidlaugung („MacArthur-Forrest-Prozess“ [185]) durchgeführt. Hierbei wird die Komplexbildung von Au mit alkalischer Cyankali- und Natriumcyanid-Lösung ausgenutzt. Bis heute sind die einzelnen Reaktionsschritte nicht vollständig aufgeklärt [186]. Hochauflösende Untersuchungen der elektronischen Struktur der CN/Au-Oberfläche wurde nach bestem Wissen des Autors bisher noch nicht durchgeführt.

In dieser Arbeit erfolgte die CN-Adsorption wie bei Murray und Boddoff [58] aus der Gasphase. Eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Vorgehensweise ist im Kapitel 3.3.2 zu finden. Die erhaltenen Proben zeigten größtenteils eine geordnete Oberflächenstruktur. Es wurden unabhängig von der räumlichen Anordnung der CN-Moleküle auf den verschiedenen Goldproben sehr gut übereinstimmende Tunnelspektroskopie-Spektren gemessen (s. Abb. 5.16). Die STS-Untersuchungen wurden bei Sollstromwerten von $I_T = 0,35 - 3,5 \text{ nA}$ und Tunnelspannungen $U_T = \pm 10 - 100 \text{ mV}$ durchgeführt. Als maximale Spannungsvariation waren Amplituden von $\pm 1,5 \text{ V}$ möglich.

Bei den aufgezeichneten Spektren wurde kein Leitwertmaximum für den Gold(111)-Oberflächenzustand gefunden. Diese Beobachtung deckt sich mit UPS-Messungen [169] und lässt sich durch den Bruch der Oberflächensymmetrie aufgrund der inkommensurablen CN-Bedeckung auf der Goldoberfläche erklären [165]. Neben der Unterdrückung des Goldoberflä-

chenzustandes zeigte sich in den hier gemessenen STS-Spektren eine charakteristische Änderung des normierten Tunnelleitwertes im Bereich von $+0,5 - 0,6$ V.

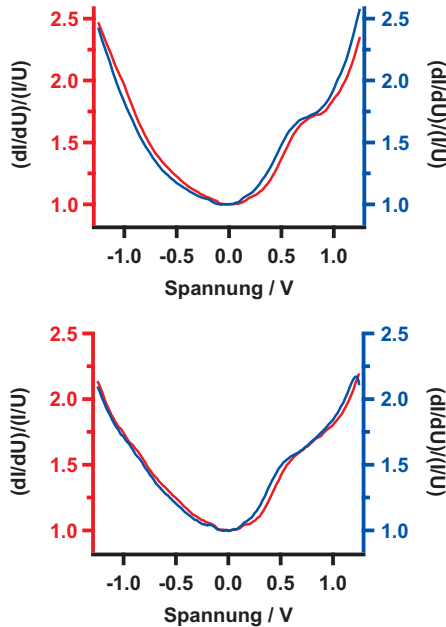


Abb. 5.16: STS-Spektren einer CN-Monolage auf Au(111) bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen. Beide Verläufe zeigen einen Peak im Bereich von ca. 0.5 V positiv zur Fermienergie auf [Oben: $I_T = 350$ pA, $U_T = -10$ mV; Unten: $I_T = 3,5$ nA, $U_T = -100$ mV].

Positiv zur Fermienergie sollten unbesetzte Zustände des CN/Au-Schichtsystems oder etwaige Einflüsse von besetzten Spitzenzuständen zu Veränderungen der elektronischen Zustandsdichte führen. Aufgrund der Tatsache, dass die Position des Signals und der gesamte Kurvenverlauf bei nahezu jeder STS-Messung unter Verwendung von verschiedenen Spitzen und Proben sehr zuverlässig auftritt, sollte es sich hierbei um ein Signal der

CN/Au(111)-Adsorbatschicht handeln. Mit stark variierenden Versuchsaufbauten erscheint es als unwahrscheinlich, dass dieses Signal wie zuvor bei der reinen Goldoberfläche auf einem Effekt der Tunnelspitze beruht.

Die erhöhte Zustandsdichte bei positiven Spannungswerten könnte auf eine Rückbindung unter Beteiligung des antibindenden π^* -Orbitals des CN hinweisen, wie sie typischerweise für π -Akzeptor-Liganden (z.B. NO, CO, CN) in Metallkomplexen beobachtet wird. Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Berechnungen [186, 187] zeigen zwar Wechselwirkungen zwischen CN-Orbitalen und dem Au d-Band bei -2 eV, das π^* -Molekülorbital von Cyanid liegt jedoch mit über 5 eV positiv zu E_F weit außerhalb des Messbereiches. Einzig theoretische Berechnungen [188] der Adsorption von Isocyanat auf einer Gold(111)-Oberfläche zeigten einen Anstieg der Zustandsdichte ab ca. +0,5 eV. Basierend auf Raman-Untersuchungen von Murray und Boddoff [58] erscheint es jedoch als sehr unwahrscheinlich, dass bei der verwendeten Gasphasenabscheidung von CN auf Au noch anderweitige CN-Adsorbate auf der Goldoberfläche vorhanden sein sollten.

Bei den bisher durchgeführten DFT-Berechnungen wurde der Einfluss des, bei Experimenten an Luft adsorbierten Wasserfilms auf das CN/Au-System nicht berücksichtigt. Simulationen unter Beachtung der polaren Wasserschicht könnten Aufschluss über mögliche Verschiebungen eines Molekülorbitals geben. Mit den bisher gewonnen Erkenntnissen lässt sich die veränderte elektronische Zustandsdichte im Bereich von +0,5-0,6 V leider nicht erklären.

5.3.4 Ex-situ Tunnelspektroskopieuntersuchungen der Kupferunterpotenzialschicht auf Au(111)

Die Betrachtung der elektronischen Struktur einer Oberfläche während eines Metallabscheidungsprozesses ist hoch interessant, insbesondere hinsichtlich etwaiger Veränderungen der Oberflächenreaktivität oder der Katalysatoreigenschaften. Als Modellsystem für die tunnelspektroskopische Betrachtung eines solchen elektrochemischen Systemes wurde die Kupferabscheidung auf Gold(111) gewählt. Es handelt sich hierbei um eine der am besten untersuchten Metallabscheidungen.

Bei der Kupferabscheidung aus schwefelsauren Lösungen beginnt die Anlagerung der ersten Monolage Cu auf der Goldoberfläche bereits wenige hundert Millivolt positiv des eigentlichen Gleichgewichtspotenzials der Kupfervolumenphasenabscheidung. Das Phänomen der so genannten Unterpotenzialabscheidung beruht auf der Tatsache, dass die Wechselwirkungen zwischen Adatom und Fremdsubstrat im Vergleich zu Adatom-Adatom-Wechselwirkung energetisch günstiger sind und sich in diesem Fall eine geordnete Struktur von Kupfer auf Au(111) vor Erreichen des Nernst-Potenzials ausbilden kann [189]. Eine Vielzahl an verschiedenen ex-situ und in-situ Techniken (u.a. RHEED/LEED [190, 191], AES [190, 191], STM [171, 192–195], AFM [194, 196]) wurden zur Strukturaufklärung der Kupferunterpotenzialabscheidung in sulfathaltigen Elektrolyten angewandt. Die Koadsorption von Sulfat-Ionen stellte sich hierbei als ein wesentlicher Bestandteil des Adsorptionsvorgangs und der gebildeten Überstruktur dar.

Ein Strukturmodell der Kupferunterpotenzialabscheidung (Cu-UPD) auf Au(111) aus sulfathaltiger Lösung wurde von Huckaby und Blum [197] beschrieben. Dabei finden vor dem eigentlichen Beginn der Volumenphasenabscheidung zwei Phasenübergänge erster Ordnung der Ad-Schicht statt, welche in einem typischen Zykl voltammogramm (siehe Abb. 5.17) durch

zwei scharfe Peaks gekennzeichnet sind. Ausgehend von der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche (>200 mV) bildet sich bei Anwendung einer negativen Potenzialrampe im Bereich um $+200$ mV zuerst eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstruktur bestehend aus einer Bedeckung mit $2/3$ einer Monolage Kupfer und $1/3$ Sulfationen (s. Abb. 5.20). Kurz vor Erreichen des Nernst-Potenzials werden die Sulfationen durch weitere Kupferadatomte ersetzt, so dass sich eine zur Gold(111)-Oberfläche kommensurable vollständige (1×1) -Kupfermonolage ausbildet.

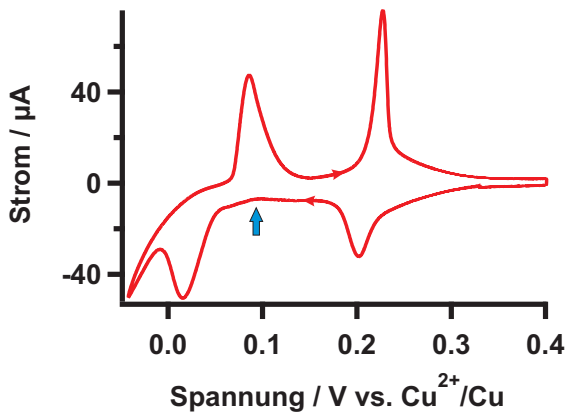


Abb. 5.17: Zyklovoltammogramm der Unterpotenzialabscheidung von Cu auf Au(111) in 10 mM H_2SO_4 und 200 μM CuSO_4 . Der Pfeil kennzeichnet das Entnahmepotenzial für die STS-Untersuchungen [Vorschubgeschwindigkeit 5 mV/s].

In Rahmen dieser Arbeit fanden alle spektroskopischen Untersuchungen ex-situ unter Laboratmosphäre und Raumtemperatur statt. Die Metallabscheidung auf den getemperten Goldproben wurde in schwefelsaurer Kupfersulfatlösung gegen eine Kupferreferenzelektrode durchgeführt. Erst bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen (10 mM H_2SO_4 und 200 μM CuSO_4) gelang es, die Probe aus der Lösung ohne Verbleib eines, mit dem bloßen

Auge zu erkennen, Flüssigkeitsfilmes oder Bildung einer Salzkruste auf der Oberfläche zu entnehmen.

Zu Beginn wurde in mehreren Versuchsreihen die Stabilität der auf Gold abgeschiedenen Kupferschicht an Luft untersucht. Hierzu wurde die Probe unter Potenzialkontrolle bei Spannungswerten von +10-180 mV aus der elektrochemischen Zelle entnommen und an Laboratmosphäre belassen. Nach einer bestimmten Zeitspanne wurde die Probe beim offenen Zellpotenzial (OZP) wieder in die Lösung eingetaucht und direkt danach ein Zyklovoltammogramm (ZV) gemessen. Dabei zeigte sich, dass sowohl bei Entnahme im Potenzialbereich der 2/3-Kupferbedeckung (40-180 mV) als auch bei der kompletten Kupfermonolage 0-30 mV) das OZP nach Luftkontakt bei ca. +180 mV befand und sich nur ein Peak im ZV zur Auflösung der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstruktur ausbildete. Die Kupfer-Sulfat-Adsorptionsschicht (0,12-0,21 V) war bis zu 60 min an Luft stabil und konnte somit für die ex-situ Tunnelspektroskopie-Experimente verwendet werden.

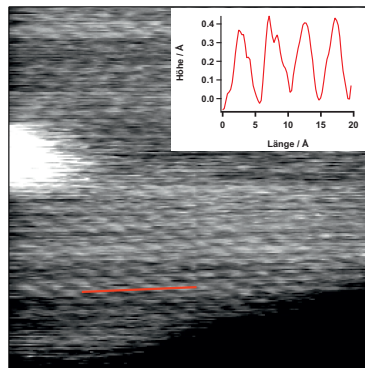


Abb. 5.18: 6,5 x 6,5 nm STM-Aufnahme der $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ -Überstruktur auf Au(111). Die verkleinerte Aufnahme zeigt den Verlauf des Linienprofils (rot) [$U_T = -10$ mV, $I_T = 3,5$ nA].

Für die STS-Versuche wurde die Probe bei +100mV (siehe Pfeil in Abb. 5.17) entnommen und ohne weitere Behandlung in das Rastertunnelmikroskop eingebaut. Die STM-Aufnahmen an Luft (s. Abb. 5.18) zeigten in sehr guter Übereinstimmung mit in-situ STM-Untersuchungen [171] eine wohlgeordnete Struktur mit einem atomaren Abstand von ca. 5 Å und einer Korrugation von ungefähr 0,4 Å. Abgebildet wird hierbei die $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30° Überstruktur der Sulfat-Ionen [198, 199]. Aufgrund der thermischen Drift ist der Atomabstand bei der gezeigten Aufnahme in vertikaler Richtung stark verzerrt.

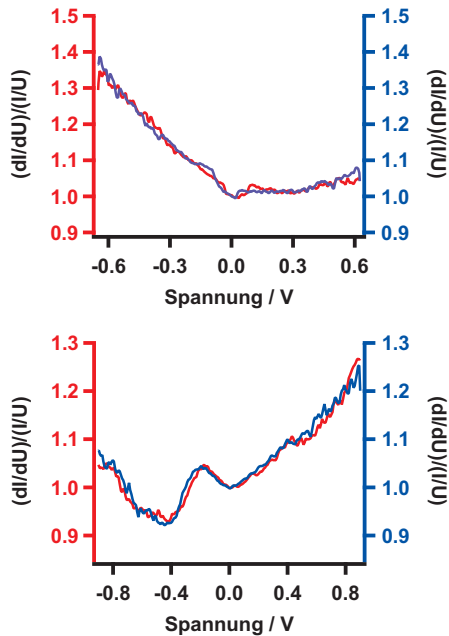


Abb. 5.19: Oben: Ex-situ Spektrum der $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-UPD-Monolage. Unten: Goldoberfläche vor der Kupferabscheidung [beide Spektren: $U_T = -10$ mV, $I_T = 3,5$ nA].

Die STS-Aufnahmen der Cu-UPD-Schicht (s. Abb. 5.19 oben) zeigten für alle verwendeten Tunnelströme ($I_T = 1\text{-}10\text{ nA}$) und Spannungswerte ($U_T = \pm 10\text{ mV}$) einen identischen Verlauf des normierten Tunnelleitwertes. Im Bereich der unbesetzten Zustände (positive Probenspannung) wurde eine nahezu konstante elektronische Zustandsdichte gefunden. Dagegen stieg der Tunnelleitwert für die besetzten Zustände im Vergleich zur Goldoberfläche vor der elektrochemischen Kupferabscheidung (Abb. 5.19 unten) deutlich an. Des Weiteren ist der Oberflächenzustand der Goldoberfläche nicht mehr sichtbar. Dies lässt sich durch die Adsorbatschicht auf der Goldoberfläche und in-situ STM-Beobachtung von Magnussen [192] erklären, bei denen während der Kupferunterpotenzialabscheidung eine vollständige Aufhebung der Gold(111)-Rekonstruktion beobachtet werden konnte. Die Zunahme der elektronischen Zustandsdichte im Falle von besetzten Zuständen ist vermutlich auf die adsorbierten Sulfatmoleküle zurückzuführen. Sie sind durch drei Sauerstoffatome auf den Kupferadatomen koordiniert und damit etwas höher positioniert als die Cu-Atome (s. Abb. 5.20).

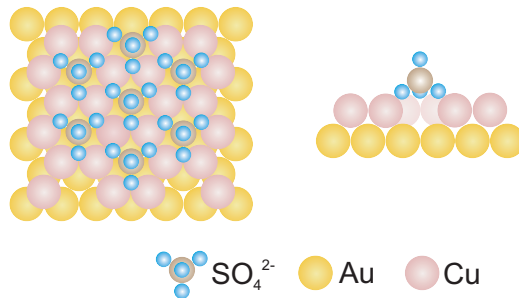


Abb. 5.20: Modell [199] der Adsorbatschicht bei der Kupferunterpotenzialabscheidung. Die Monolage besteht zu 2/3 aus Kupfer und 1/3 koadsorbiertem Sulfat.

Der Tunnelvorgang sollte somit vermehrt zwischen Spitze und Sulfat stattfinden. Der Tunnelleitwertverlauf deutet dabei auf ein weiterhin geladenes SO_4^{2-} -Molekül hin. Bei partieller Entladung des Sulfations während der Adsorption wäre eine Zunahme der Zustandsdichte der unbesetzten Niveaus (= positive Spannungswerte) zu erwarten. Die negative Polarisierung des adsorbierten Sulfatmoleküls würde sich auch mit der Annahme von Shi et al. [198] decken, dass die Kupferatome auf der Goldoberfläche weiterhin leicht positiv geladen sind.

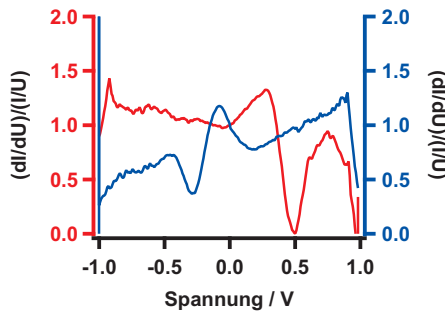


Abb. 5.21: Normierter Tunnelleitwert eines STS-Experimentes der CU-UPD-Schicht mit ± 1 V-Tunnelspannungsrampen. Auf- und Abwärtsbewegung stimmen dabei nicht überein [$U_T = -10$ mV, $I_T = 3,5$ nA].

Bei Verwendung von Tunnelspannungsrampen größer ± 1 V konnten keine übereinstimmenden Verläufe für die Auf- bzw. Abwärtsbewegung des normierten Tunnelleitwertes gemessen werden (s. Abb. 5.21). Bei genauerer Betrachtung der zugehörigen Strom-Spannungs-Kennlinie (Abb. 5.22) war ersichtlich, dass es sich hierbei um elektrochemische Nebenreaktionen handelte. Die adsorbierte Cu-UPD-Schicht und der an Luft vorhandene Wasserfilm bilden in diesem Fall in Kombination mit der Goldoberfläche und Tunnelspitze eine „elektrochemische Zelle“. Wird die Stromkurve um den linear verlaufenden Kontaktwiderstand korrigiert, so ist der Verlauf mit

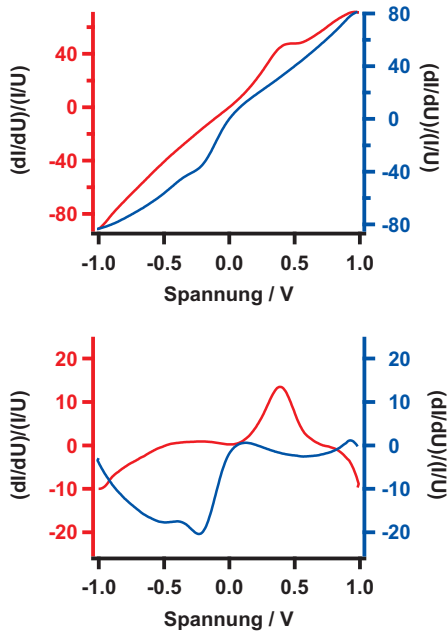


Abb. 5.22: Strom-Spannungs-Verlauf (oben) des STS-Experimentes aus Abb. 5.21. Im Stromverlauf sind Abscheidungs- und Auflösungspeak der elektrochemischen Nebenreaktion zu erkennen. Wird die $I(U)$ -Kurve um den Kontaktwiderstand korrigiert (untere Abbildung), ähnelt der Verlauf der ZV-Aufnahme einer irreversiblen elektrochemischen Reaktion [$U_T = -10$ mV, $I_T = 3,5$ nA].

dem Zyklovoltammogramm einer irreversiblen elektrochemischen Reaktion vergleichbar. Die beiden Strommaxima sind durch die Kupferabscheidung- bzw. -auflösung auf Spitze oder Probe zu erklären.

Basierend auf dieser Beobachtung kann aufgrund der hohen Reversibilität der Kurvenverläufe für das oben beschriebene asymmetrische Verhalten des Tunnelleitwertes bei kleineren Tunnelspannungsrampen eine elektrochemischen Reaktion als Ursache ausgeschlossen werden und der obige Signalverlauf (Abb. 5.19) eindeutig der elektronischen Natur der Probe zugeordnet werden.

5.4 Ausblick

Anhand der hier präsentierten Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass sich unter Anwendung von schnellen Tunnelspannungsrampen selbst bei den erschwerten Versuchsbedingungen an Luft reproduzierbar STS-Spektren aufzeichnen lassen. Die normierten Tunnelleitwertverläufe konnten weitestgehend ohne Einfluss des, auf der Goldoberfläche adsorbierten Wasserfilms und anderweitiger niederfrequenter Störungen gemessen werden. Die Untersuchungen der reinen Goldoberfläche und der verschiedenen Adsorbate waren in guter Übereinstimmung mit Ultrahochvakuum-Messungen. Mit den ex-situ Untersuchungen der Goldoberfläche nach Sulfatadsorption und Kupferunterpotenzialabscheidung gelang es weiterhin, die elektronische Zustandsdichte von elektrochemischen Systemen aufzulösen.

In weiterführenden Versuchen sollen Tunnelspektroskopie-Experimente mit schnellen Spannungsmodulationen unter *potenzialkontrollierten Bedingungen in-situ*, während der elektrochemischen Prozessführung, angewandt werden. Die direkte Korrelation von Ortsauflösung und lokaler elektronischer Zustandsdichte der Elektrodenoberfläche sind für die Untersuchung von Reaktionen an Elektrolyt-Elektrode-Grenzflächen von hohem Interesse. Um den, durch elektrochemische Reaktionen auftretenden Faradaystrom an der Tunnelspitze zu minimieren, muss diese im Gegensatz zu den Experimenten an Luft bei den in-situ Experimenten isoliert werden. Mit den bereits etablierten Techniken zur Spitzenisolierung für die in-situ STM-Aufnahmen sollte dies in ausreichendem Maß möglich sein. Es ist zu hoffen, dass die Anwendung der hier etablierten Methode auch in einer elektrochemischen Zelle gelingt und die gewünschte Güte des normierten Tunnelleitwertverlaufes liefert.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der schnellen Tunnelspannungsrampen wurde bei *Inelastische Tunnelspektroskopie (IETS)*-Experimenten erprobt. Durch inelastische Streuung der tunnelnden Elektronen an den Vibrationsmoden von Probe oder einem Adsorbat treten charakteristische Änderungen des Tunnelstromes während der Spannungsmodulation auf. Erreicht die Tunnelspannung die Energie einer erlaubten Vibrationsmode, so wird ein weiterer „Tunnelkanal“ geöffnet, der zu einem Anstieg des Tunnelstromsignals führt. Der auftretende „Knick“ im Stromverlauf sollte im Idealfall als deltaförmiger Peak in der zweiten Ableitung (d^2I/dU^2) der Strom-Spannungs-Kurve zu erkennen sein. Der erwartete Beitrag der inelastischen Tunnelelektronen zum gemessenen Tunnelstrom ist insbesondere bei Einzelmolekülmessungen gering, so dass für diese Experimente ein äußerst stabiles Tunnelstromsignal benötigt wird. Die meisten IETS-Versuche werden daher bei tiefen Temperaturen im UHV durchgeführt. Untersuchungen bei Raumtemperatur sind durch Drift, erhöhte Molekülbeweglichkeit und auftretende Peakverbreiterung deutlich erschwert [200]. Ähnlich der STS-Untersuchungen wurde durch schnelle Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven eine Verbesserung der IETS-Spektren erwartet.

In Zusammenarbeit mit Thomas Hines von der Arizona State University (Phoenix, USA) gelang es, unter Anwendung von schnellen Tunnelspannungsrampen die Schwingungsmoden von Butandithiol (C4-2SH) und deuteriertem Butandithiol (C4D-2SH) bei Messungen an Raumtemperatur in Toluol aufzulösen. Die Organoschwefelverbindungen wurden hierzu jeweils im submonolagen Bereich auf Au(111)-Oberfläche adsorbiert. Mittels „Tapping“-Methode [116] wurde ein Kontaktsystem aus Spitze-Molekül-Probe dargestellt und spektroskopisch untersucht.

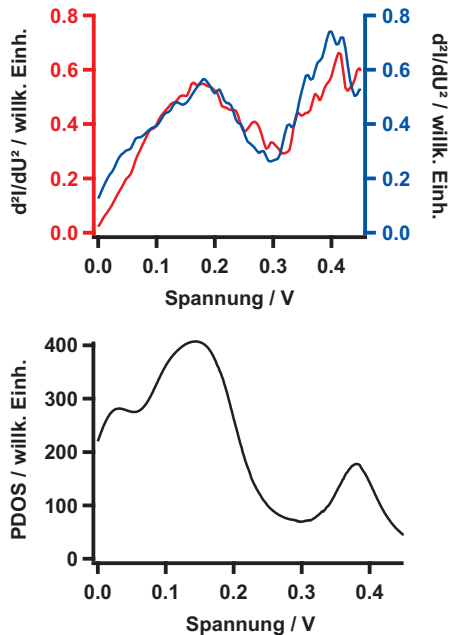


Abb. 5.23: Vergleich des (d^2I/dU^2)-Spektrums für Butandithiol gemessen in Toluol bei Raumtemperatur (oben) und der simulierten Phononenzustandsdichte des Thiolmoleküls (unten).

Beispielhaft für die Untersuchungen an C4-2SH und C4D-2SH wird in Abbildung 5.23 ein IETS-Spektrum für Butandithiol gezeigt. Die (d^2I/dU^2)-Verläufe wurden über die zweite numerische Ableitung der, mit den schnellen Tunnelspannungsrampen gewonnenen Strom-Spannungs-Kurven ermittelt. Es ist ein leichter Versatz zwischen Auf- (rot) und Abwärtsbewegung (blau) zu erkennen. Weiterhin können deutlich zwei Peaks bei ≈ 190 mV und ≈ 400 mV ausgemacht werden. Diese Maxima sind in guter Übereinstimmung mit der simulierten Phononenzustandsdichte ⁶ (PDOS, Abb.

⁶Die Phononenzustandsdichte ergibt sich aus DFT-Berechnungen der einzelnen Schwingungsmoden von C4-2SH und einer angenommenen thermischen Verbreiterung. Der Signalverlauf der PDOS zeigt dabei den Idealfall für rein inelastische Beiträge aller C4-2SH-Moden zum (dI^2/dU^2)-Signal.

5.23) für die Schwingungsmoden des Kohlenstoffgerüsts (≈ 150 mV) und die C-H-Schwingungsmoden (≈ 400 mV) von Butanedithiol [201].

Mit den ersten Ergebnissen zur inelastischen Tunnelspektroskopiemessung von Butandithiol konnte gezeigt werden, dass mit der Methode der schnellen Tunnelspannungsrampen die Aufnahme von, mit Molekülschwingungen korrelierenden IETS-Spektren bei Raumtemperatur möglich ist.

6 Zusammenfassung

Tunnelexperimente an Luft können unter Verwendung von Goldoberflächen als ein vereinfachtes Modellsystem für Untersuchungen in wässrigen Medien angesehen werden. Der aus der Raumluftfeuchte adsorbierte Wasserfilm führt zu vergleichbaren experimentellen Bedingungen wie in Lösung. Etwaige Tunnelstromschwankungen, hervorgerufen durch den gebildeten Wassermeniskus, mechanische Resonanzfrequenzen oder thermische Drift beeinträchtigen dabei die Signalgüte des Tunnelstroms im Vergleich zu Ultrahochvakuum-Messungen deutlich.

Zusätzlich konnten bei Messungen an Raumtemperatur im Tunnelmodus diskrete Stromänderungen beobachtet werden, die nicht durch die bereits erwähnten Ursachen oder elektronischen Artefakte erklärbar waren. Der Tunnelstrom variierte hierbei zwischen zwei ausgeprägten Zuständen über eine Dauer von wenigen Mikrosekunden bis zu mehreren Millisekunden. Die Stromänderungen ähnelten sehr stark den bereits bei metallischen Nanokontakten und Adatomdiffusion beobachteten Zwei-Niveau-Fluktuationen (TLF). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die TLF sowohl im Tunnelmodus als auch bei atomaren Goldkontakten untersucht. Eine stochastische Beschreibung der auftretenden Stromfluktuationen gelingt mit der Annahme von diskreten Markov-Prozessen für die einzelnen Leitwertänderungen. Dies lässt darauf schließen, dass die Zustandswechsel vollkommen unbeeinflusst von vorherigen Ereignissen stattfinden („erinnerungslos“). Mit Hilfe von getriggerten Leitwertmessungen mit hoher Messbandbreite konnten Fluktuationsfrequenzen der Zwei-Niveau-Fluktuationen im Bereich von 50 kHz bis 190 MHz ermittelt werden. Die aus dem Arrhenius-Ansatz folgenden Aktivierungsenergien für die, der TLF zugrundeliegenden, Prozes-

se betragen mehrere hundert Millielektronenvolt und waren in sehr guter Übereinstimmung mit den Aktivierungsenergien für Au-Adatomdiffusion auf Gold(111). Ähnlich wie bei UHV-Tieftemperaturmessungen zur Co- und Ag-Adatomdiffusion wird auch hier ein atomarer Sprungprozess in der Nähe der Tunnelspitze bzw. des Nanokontaktes als Ursache für die fluktuierenden Leitwertänderungen vermutet. Die Aktivierungsbarriere für diesen reversiblen Adatom-Sprungprozess ist durch die Präsenz der Tunnelspitze im Vergleich zu anderen Sprungmöglichkeiten des Adatoms erniedrigt.

Aufgrund der vereinzelt beobachteten 3-Niveau-Fluktuationen und der geringen energetischen Separation der, den einzelnen Leitwertzuständen entsprechenden Adatompositionen wird vermutet, dass der atomare Sprungprozess durch Wechsel von zwei nahezu äquivalenten Gitterpositionen auf einer lokal wohlgeordneten Oberfläche zu erklären ist. Im Einklang mit diesem Modell wurden auf thiolbedeckten Oberflächen und HOPG eine verminderte Anzahl an TLF beobachtet. Im ersten Fall hemmt die Bildung eines Adatom-Thiolkomplexes die Adatomdiffusion und beim zweiten Beispiel ist die geringe Adatomdichte auf der Graphitoberfläche für das Ausbleiben der TLF verantwortlich.

Tunnelspektroskopie-Aufnahmen reagieren äußerst empfindlich auf Stromschwankungen, da zur direkten Korrelation mit der elektronischen Zustandsdichte der Probe der Tunnelleitwert (dI/dU) ermittelt werden muss. Deshalb wurden in dieser Arbeit im Vergleich zu bisher etablierten Tunnelspannungsmodulationen (0,1 - 1 s) schnelle Tunnelspannungsrampen (500 μ s) mit einer Messbandbreite von 2 kHz angewandt. Somit konnten einzelne STS-Spektren oberhalb der Resonanzfrequenzen von mechanischen Störungen oder etwaiger, durch den Wasserfilm verursachter Instabilitäten aufgezeichnet werden. Einzig die hochfrequenten Zwei-Niveau-Fluktuationen sind mit dieser Technik nicht zu unterdrücken und wurden durch Selektion der Daten aus der Auswertung entfernt.

Nach ersten erfolgreichen Versuchen an HOPG wurde anschließend die

elektronische Zustandsdichte der Goldoberfläche unter Laboratmosphäre untersucht. Dabei konnte der Oberflächenzustand von Au(111) bei negativen Spannungswerten („besetzte Zustände“) aufgelöst werden. Die gegenüber UHV-Experimenten auftretende Peakverschiebung wird wahrscheinlich durch die Polarisierbarkeit des Wasserfilms verursacht, da bei Versuchen in unpolarem Lösungsmittel keine Unterschiede zum UHV auftraten. Bei STS-Spektren mit, zur Fermienergie symmetrisch erhöhten Zustandsdichten, konnten die beobachteten Peaks durch abstandsabhängige Messungen zu einer monoatomaren Stufenkante („Stufenkanteneffekt“) als Oberflächenzustand der Au(111)-Probe und elektronische Zustandsdichte der Au-Tunnelspitze identifiziert werden.

Um den Einfluss von Oberflächenmodifikationen auf die elektronische Struktur der Au(111)-Oberfläche zu untersuchen, wurden verschiedene Moleküle (Alkanthiole, Cyanid) auf den Au-Proben adsorbiert und ex-situ Messungen von elektrochemisch veränderten Goldoberflächen durchgeführt.

Die unter Laboratmosphäre aufgenommenen STS-Spektren der mit Alkanthiolen bedeckten Goldoberflächen zeigten sehr symmetrische Tunnelleitwertverläufe mit stark ansteigenden Zustandsdichten. Die Zunahme des Tunnelleitwertverlaufes wird dabei anscheinend nicht durch die HOMO-LUMO-Bandlücke des Thiols, sondern durch ein Au-S-Orbital verursacht. Bei den Untersuchungen der CN-Monolage wurde eine Veränderung der Zustandsdichte positiv zur Fermienergie beobachtet. Die Vermutung, dass es sich hierbei um das unbesetzte π^* -Orbital des Cyanids handelt, konnte durch Vergleich mit DFT-Berechnungen nicht bestätigt werden. Jedoch wurde bei bisherigen Berechnungen der Einfluss des adsorbierten Wasserfilms auf das CN/Au-System nicht berücksichtigt.

Die ex-situ Untersuchungen von Au-Oberflächen nach elektrochemischer Sulfatadsorption und Kupferunterpotenzialabscheidung (Cu-UPD) fanden nach potenzialkontrollierter Entnahme der Proben aus dem Elektrolyten statt. Dabei wurde bei der Cu-UPD-Schicht im Bereich der besetzten Zu-

stände (neg. Tunnelspannung) ein nahezu linear ansteigender Tunnelleitwertverlauf gemessen. Dieser Anstieg ist vermutlich auf die, im Vergleich zu den Kupferatomen höher positionierten Sulfatmoleküle und deren leicht erhöhte negative Ladungsdichte zurückzuführen.

Bei allen Untersuchungen mit bedeckter Gold(111)-Oberfläche konnte der Oberflächenzustand von Au(111) nicht mehr aufgelöst werden. Dies lässt sich durch die Aufhebung der $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion und/oder durch die, aufgrund der Fremdatome veränderte, elektronische Zustandsdichte der Oberfläche erklären.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde eine verlässliche Methode zur Aufzeichnung von Tunnelspektren bei Raumtemperaturmessungen unter Laboratmosphäre etabliert. Die STS-Untersuchungen mit schnellen Tunnelspannungsrampen lieferten auch in Gegenwart von Wasser reproduzierbare Aufnahmen. Die mit dem Wassermeniskus einhergehenden Kontaktinstabilitäten waren durch die schnellen Messungen der einzelnen Rampen und anschließender Mittelung kompensierbar, so dass es gelang, Aufnahmen der elektronischen Zustandsdichten ohne jeglichen Einfluss von niederfrequenten Instabilitäten aufzunehmen. In weiterführenden Experimenten sollte diese Technik nun in wässrigen Elektrolyten (in-situ) erprobt werden.

A Literaturverzeichnis

- [1] H. Paschen, C. Coenen, T. Fleischer, D. Oertel, C. Revermann, *Nanotechnologie: Forschung, Entwicklung, Anwendung*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **2004**.
- [2] M. Jeong, B. Doris, J. Kedzierski, K. Rim, M. Yang, *Science* **2004**, 306, 2057.
- [3] Intel, *White paper - introduction to intel's 32nm process technology*, Tech. rep., Intel (Architecture & Silicon) **2010**.
- [4] R. F. Service, *Science* **2005**, 310, 1132.
- [5] M. C. Machado, D. Cheng, K. M. Tarquinio, T. J. Webster, *Pediatr Res* **2010**, 67, 500.
- [6] P. Wust, U. Gneveckow, M. Johannsen, D. Böhmer, T. Henkel, F. Kahmann, J. Sehouli, R. Felix, J. Ricke, A. Jordan, *International Journal of Hyperthermia* **2006**, 22, 673 .
- [7] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Physical Review Letters* **1982**, 49, 57.
- [8] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Physical Review Letters* **1983**, 50, 120.
- [9] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Physical Review Letters* **1983**, 50, 1998.
- [10] P. Avouris, T. Hertel, R. Martel, *Applied Physics Letters* **1997**, 71, 285.

- [11] W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala, M. F. Crommie, *Physical Review Letters* **1998**, *80*, 1469.
- [12] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, A. P. Fein, *Surface Science* **1987**, *181*, 295.
- [13] R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, *Physical Review Letters* **1986**, *56*, 1972.
- [14] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, A. Davies, R. J. Celotta, M. Weinert, *Physical Review Letters* **1995**, *75*, 2960.
- [15] R. Sonnenfeld, P. K. Hansma, *Science* **1986**, *232*, 211.
- [16] J. Halbritter, G. Repphun, S. Vinzelberg, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 1385.
- [17] F. C. Simeone, D. M. Kolb, S. Venkatachalam, T. Jacob, *Surface Science* **2008**, *602*, 1401.
- [18] G. Binning, H. Rohrer, *IBM Journal of Research and Development* **1986**, *44*, 279.
- [19] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, *Physical Review B* **1990**, *42*, 9307.
- [20] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, *344*, 524.
- [21] D. M. Kolb, F. C. Simeone, *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 2989.
- [22] T. Gritsch, D. Coulman, R. J. Behm, G. Ertl, *Surface Science* **1991**, *257*, 297.
- [23] J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer, R. J. Behm, *Physical Review Letters* **1989**, *62*, 59.

- [24] L. J. Whitman, *Digital Encyclopedia of Applied Physics*, chap. Tunneling Microscopy and Spectroscopy, John Wiley and Sons, Inc. **2003**.
- [25] T. Tansel, O. M. Magnussen, *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 026101.
- [26] A. M. Moore, P. S. Weiss, *Annual Review of Analytical Chemistry* **2008**, *1*, 857.
- [27] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its application*, Springer Series in Surface Sciences, vol. 32, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **2000**.
- [28] D. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, Weinheim **2001**.
- [29] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy III: Theory of STM and related Scanning Probe Methods*, Springer Series in Surface Sciences, vol. 29, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1996**.
- [30] J. Bardeen, *Physical Review Letters* **1961**, *6*, 57.
- [31] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Physical Review B* **1985**, *31*, 805.
- [32] V. A. Ukraintsev, *Physical Review B* **1996**, *53*, 11176.
- [33] N. D. Lang, *Physical Review Letters* **1985**, *55*, 230.
- [34] N. D. Lang, *Physical Review B* **1986**, *34*, 5947.
- [35] Y.-C. Chen, M. Zwolak, M. Di Ventra, *Nano Letters* **2003**, *3*, 1691.
- [36] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* **1963**, *34*, 1793.

- [37] H. Ibach, Harald Lüth, *Festkörperphysik : Einführung in die Grundlagen*, 7th ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2009**.
- [38] J. A. Strosio, R. M. Feenstra, A. P. Fein, *Physical Review Letters* **1986**, 57, 2579.
- [39] B. Koslowski, C. Dietrich, A. Tschetschetkin, P. Ziemann, *Physical Review B* **2007**, 75, 035421.
- [40] M. Passoni, F. Donati, A. Li Bassi, C. S. Casari, C. E. Bottani, *Physical Review B* **2009**, 79, 045404.
- [41] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto **2001**.
- [42] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2005**.
- [43] J. Heinze, *Angewandte Chemie* **1984**, 96, 823.
- [44] A. Bittner, *Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie der Halogenadsorption und Kupferabscheidung an Platin-Einkristallen*, Ph.D. thesis, Freie Universität Berlin **1996**.
- [45] R. Rösch, *Rastertunnelspektroskopie mit schnellen Tunnelspannungsrampen - erste Experimente an Luft und in elektrochemischer Umgebung*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe **2008**.
- [46] X. Ma, *Electrochemical Machining of Gold Nanostructures and Optical Characterization with Cathodoluminescence*, Ph.D. thesis, Karlsruhe Institute of Technology **2011**.
- [47] H. Viefhaus, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1967**, 22a, 2123.
- [48] J. Allpress, J. Sanders, *Surface Science* **1967**, 7, 1 .

- [49] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1979**, 107, 205.
- [50] L. Kibler, *Preparation and characterization of noble metal single crystal electrode surfaces*, Monograph for the use, Department of Electrochemistry, Universität Ulm **2003**.
- [51] A. Wieckowski, *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications*, CRC Press, London **1999**.
- [52] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chemical Reviews* **2005**, 105, 1103.
- [53] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 1805.
- [54] J. A. M. Sondag-Huethorst, C. Schonenberger, L. G. J. Fokkink, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 6826.
- [55] J.-P. Bucher, L. Santesson, K. Kern, *Langmuir* **1994**, 10, 979.
- [56] G. E. Poirier, *Chemical Reviews* **1997**, 97, 1117.
- [57] S. Xu, S. J. N. Cruchon-Dupeyrat, J. C. Garno, G.-Y. Liu, G. K. Jennings, T.-H. Yong, P. E. Laibinis, *The Journal of Chemical Physics* **1998**, 108, 5002.
- [58] C. A. Murray, S. Bodoff, *The Journal of Chemical Physics* **1986**, 85, 573.
- [59] R. Hoffmann, D. Weissenberger, J. Hawecker, D. Stöffler, *Applied Physics Letters* **2008**, 93, 043118.
- [60] M. R. Calvo, I. M. Ancuta, C. Victor, M. v. R. Jan, U. Carlos, *physica status solidi (a)* **2007**, 204, 1677.
- [61] C. Z. Li, N. J. Tao, *Applied Physics Letters* **1998**, 72, 894.

- [62] G. Rubio, N. Agraït, S. Vieira, *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 2302.
- [63] J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, N. García, V. T. Binh, *Physical Review Letters* **1993**, *71*, 1852.
- [64] N. Agraït, J. G. Rodrigo, S. Vieira, *Physical Review B* **1993**, *47*, 12345.
- [65] J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gomez-Herrero, A. M. Baró, N. García, U. Landman, W. D. Luedtke, E. N. Bogachek, H. P. Cheng, *Science* **1995**, *267*, 1793.
- [66] W. A. De Heer, D. Ugarte, *NATO ASI Series E: Applied Science* **1997**, *340*, 227.
- [67] H. E. v. d. Brom, A. I. Yanson, J. M. v. Ruitenbeek, *Physica B: Condensed Matter* **1998**, *252*, 69.
- [68] J. Abbellán, R. Chicón, A. Arenas, *Surface Science* **1998**, *418*, 493.
- [69] S. P. Jarvis, M. A. Lantz, H. Ogiso, H. Tokumoto, U. Durig, *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 3132.
- [70] C. Shu, C. Z. Li, H. X. He, A. Bogozzi, J. S. Bunch, N. J. Tao, *Physical Review Letters* **2000**, *84*, 5196.
- [71] N. Agraït, A. L. Yeyati, J. M. van Ruitenbeek, *Physics Reports* **2003**, *377*, 81.
- [72] M. Kiguchi, T. Konishi, K. Murakoshi, *Physical Review B* **2006**, *73*, 125406.
- [73] X. Li, J. He, J. Hihath, B. Xu, S. M. Lindsay, N. Tao, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 2135.

- [74] J. Kröger, H. Jensen, R. Berndt, *New Journal of Physics* **2007**, *9*, 153.
- [75] N. Neel, J. Kröger, R. Berndt, E. Pehlke, *Physical Review B* **2008**, *78*, 233402.
- [76] X.-S. Zhou, Y.-M. Wei, L. Liu, Z.-B. Chen, J. Tang, B.-W. Mao, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 13228.
- [77] T. Ekino, A. Sugimoto, K. Shobara, A. M. Gabovich, *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, *150*, 052046.
- [78] M. Diaz, M. Martín-González, J. Costa-Krämer, *Surface Science* **2010**, *604*, 1420 .
- [79] J. C. Cuevas, E. Scheer, *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*, *World Scientific series in nanoscience and nanotechnology*, vol. 1, World Scientific, New Jersey **2010**.
- [80] J. Moreland, J. W. Ekin, *Journal of Applied Physics* **1985**, *58*, 3888.
- [81] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, L. J. de Jongh, *Physical Review Letters* **1992**, *69*, 140.
- [82] C. Untiedt, M. J. Caturla, M. R. Calvo, J. J. Palacios, R. C. Segers, J. M. van Ruitenbeek, *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 206801.
- [83] P. Horowitz, W. Hill, *The Art of Electronics*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge **1989**.
- [84] U. Tietze, C. Schenk, *Halbleiter-Schaltungstechnik*, 11th ed., Springer, Berlin **1999**.
- [85] K. S. Ralls, R. A. Buhrman, *Physical Review Letters* **1988**, *60*, 2434.
- [86] K. S. Ralls, D. C. Ralph, R. A. Buhrman, *Physical Review B* **1989**, *40*, 11561.

- [87] P. A. M. Holweg, J. Caro, A. H. Verbruggen, S. Radelaar, *Physical Review B* **1992**, *45*, 9311.
- [88] J. L. Costa-Krämer, N. Garcia, P. García-Mochales, M. I. Marqués, P. A. Serena, *NATO ASI Series E: Applied Science Series* **1997**, *340*, 171.
- [89] J. L. Costa-Krämer, N. Garcia, P. García-Mochales, P. A. Serena, M. I. Marqués, A. Correia, *Physical Review B* **1997**, *55*, 5416.
- [90] H. E. van den Brom, Y. Noat, J. M. v. Ruitenbeek, in *Kondo Effect and Dephasing in Low-Dimensional Metallic Systems*, V. Chandrasekhar, C. v. Haesendonck, A. Zawadowski, eds., NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **2001**, 249–252.
- [91] S. Csonka, A. Halbritter, G. Mihály, E. Jurdik, O. I. Shklyarevskii, S. Speller, H. van Kempen, *Physical Review Letters* **2003**, *90*, 116803.
- [92] S. Boussaad, B. Q. Xu, L. A. Nagahara, I. Amlani, W. Schmickler, R. Tsui, N. J. Tao, *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 8891.
- [93] G. Mészáros, S. Kronholz, S. Karthäuser, D. Mayer, T. Wandlowski, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2007**, *87*, 569.
- [94] H. X. He, X. L. Li, N. J. Tao, L. A. Nagahara, I. Amlani, R. Tsui, *Physical Review B* **2003**, *68*, 045302.
- [95] J. A. Stroscio, F. Tavazza, J. N. Crain, R. J. Celotta, A. M. Chaka, *Science* **2006**, *313*, 948.
- [96] A. Sperl, J. Kröger, R. Berndt, *Physical Review B* **2010**, *81*, 035406.
- [97] A. Sperl, *Atomic and Molecular Manipulation with a Scanning Tunneling Microscope*, Ph.D. thesis, Christian-Albrechts-Universität Kiel **2011**.

- [98] H. G. Boyen, A. Ethirajan, G. Kästle, F. Weigl, P. Ziemann, G. Schmid, M. G. Garnier, M. Büttner, P. Oelhafen, *Physical Review Letters* **2005**, *94*, 016804.
- [99] J. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Clarendon Press **1873**.
- [100] S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, *Physical Review Letters* **1997**, *79*, 2530.
- [101] Y. V. Sharvin, *Soviet Physics JETP*, **1965**, *21*, 655.
- [102] R. Landauer, *IBM Journal of Research and Development* **1957**, *1*, 223.
- [103] A. I. Yanson, *Atomic Chains and Electronic Shells: Quantum Mechanisms for the Formation of Nanowires*, Ph.D. thesis, Universiteit Leiden **2001**.
- [104] B. Ludoph, J. M. v. Ruitenbeek, *Physical Review B* **2000**, *61*, 2273.
- [105] E. Scheer, N. Agrait, J. C. Cuevas, A. L. Yeyati, B. Ludoph, A. Martin-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek, C. Urbina, *Nature* **1998**, *394*, 154.
- [106] A. I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agrait, J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **1998**, *395*, 783.
- [107] Z. Gai, Y. He, H. Yu, W. S. Yang, *Physical Review B* **1996**, *53*, 1042.
- [108] C. Untiedt, A. I. Yanson, R. Grande, G. Rubio-Bollinger, N. Agrait, S. Vieira, J. van Ruitenbeek, *Physical Review B* **2002**, *66*, 085418.
- [109] T. Leoni, R. Zoubkoff, S. Homri, N. Candoni, P. Vidakovic, A. Ranguis, H. Klein, A. Saúl, P. Dumas, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 355401.

- [110] H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Nature* **1998**, 395, 780.
- [111] M. Dreher, F. Pauly, J. Heurich, J. C. Cuevas, E. Scheer, P. Nielaba, *Physical Review B* **2005**, 72, 075435.
- [112] M. Kiguchi, T. Nakazumi, K. Hashimoto, K. Murakoshi, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **2009**, 7, 53.
- [113] P. Jelinek, R. Perez, J. Ortega, F. Flores, *Physical Review Letters* **2006**, 96, 046803.
- [114] E. Santos, P. Quaino, G. Soldano, W. Schmickler, *Electrochemistry Communications* **2009**, 11, 1764.
- [115] K. Hansen, S. K. Nielsen, M. Brandbyge, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Applied Physics Letters* **2000**, 77, 708.
- [116] B. Xu, N. J. Tao, *Science* **2003**, 301, 1221.
- [117] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111, 7164.
- [118] J. K. Gimzewski, R. Müller, D. W. Pohl, R. R. Schlittler, *Surface Science* **1987**, 189-190, 15.
- [119] J. A. Stroscio, R. J. Celotta, *Science* **2004**, 306, 242.
- [120] M. D. Huntington, J. N. Armstrong, M. R. Sullivan, S. Z. Hua, H. D. Chopra, *Physical Review B* **2008**, 78, 035442.
- [121] M. Tsutsui, Y. Teramae, S. Kurokawa, A. Sakai, *Applied Surface Science* **2006**, 252, 8677.
- [122] M. R. Sørensen, M. Brandbyge, K. W. Jacobsen, *Physical Review B* **1998**, 57, 3283.
- [123] R. Maul, W. Wenzel, *Physical Review B* **2009**, 80, 045424.

- [124] T. N. Todorov, *Philosophical Magazine Part B* **1998**, 77, 965.
- [125] T. N. Todorov, J. Hoekstra, A. P. Sutton, *Physical Review Letters* **2001**, 86, 3606.
- [126] P. Stoltze, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1994**, 6, 9495.
- [127] C. Liu, J. Cohen, J. Adams, A. Voter, *Surface Science* **1991**, 253, 334
- [128] C. M. Chang, C. M. Wei, S. P. Chen, *Physical Review Letters* **2000**, 85, 1044.
- [129] G. Boisvert, L. J. Lewis, M. J. Puska, R. M. Nieminen, *Physical Review B* **1995**, 52, 9078.
- [130] J. Kim, H. Uchida, K. Yoshida, H. Kim, K. Nishimura, M. Inoue, *Japanese Journal of Applied Physics* **2003**, 42, 3616.
- [131] M. R. Sørensen, K. W. Jacobsen, H. Jónsson, *Physical Review Letters* **1996**, 77, 5067.
- [132] R. Hoffmann, A. Baratoff, H. J. Hug, H. R. Hidber, H. v. Lohneysen, H. J. Guntherodt, *Nanotechnology* **2007**, 18, 395503.
- [133] G. J. Dienes, *Journal of Applied Physics* **1952**, 23, 1194.
- [134] T. Y. Fu, Y. R. Tzeng, T. T. Tsong, *Physical Review B* **1996**, 54, 5932.
- [135] P. Maksymovych, D. C. Sorescu, J. Yates, John T., *Physical Review Letters* **2006**, 97, 146103.
- [136] S. J. Stranick, A. N. Parikh, D. L. Allara, P. S. Weiss, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 11136.
- [137] F. Terán Arce, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *Electrochimica Acta* **1998**, 44, 1053.

- [138] W. Olejniczak, Z. Klusek, M. Bieniecki, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **1998**, 66, S191.
- [139] R. Aguilar-Sanchez, G. J. Su, M. Homberger, U. Simon, T. Wandlowski, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 17409.
- [140] T. Smith, *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, 75, 51 .
- [141] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, 283, 661.
- [142] B. L. Weeks, M. W. Vaughn, J. J. DeYoreo, *Langmuir* **2005**, 21, 8096.
- [143] S. C. Meepagala, F. Real, *Physical Review B* **1994**, 49, 10761.
- [144] C. Lebreton, Z. Z. Wang, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **1996**, 14, 1356.
- [145] J. R. Hahn, Y. A. Hong, H. Kang, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **1998**, 66, S467.
- [146] G. Seine, R. Coratger, A. Carlados, F. Ajustron, R. Pechou, J. Beauvillain, *Physical Review B* **1999**, 60, 11045.
- [147] J. Ahn, M. Pyo, *Bulletin of the Korean Society* **2000**, 21, 644.
- [148] W. Schmickler, D. Henderson, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, 290, 283 .
- [149] J. Sass, J. Gimzewski, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, 308, 333 .
- [150] W. Schmickler, *Surface Science* **1995**, 335, 416.
- [151] M. Aketagawa, K. Takada, K. Kobayashi, N. Takeshima, M. Noro, Y. Nakayama, *Measurement Science and Technology* **1998**, 9, 1076.

- [152] M. Aketagawa, K. Takada, S. Suzuki, S. Sasaki, H. Takahashi, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **1997**, *15*, 574.
- [153] K. Kusunoki, I. Sataka, K. Miyamura, *Analytical Sciences* **2001**, *17* Supplements, i1267.
- [154] P. Heimann, H. Neddermeyer, *Journal of Physics F: Metal Physics* **1977**, *7*, L37.
- [155] Z. Hussain, N. V. Smith, *Physics Letters A* **1978**, *66*, 492.
- [156] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, S. Hüfner, *Physical Review B* **2001**, *63*, 115415.
- [157] F. Reinert, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2003**, *15*, S693.
- [158] L. Bürgi, H. Brune, K. Kern, *Physical Review Letters* **2002**, *89*, 176801.
- [159] Y. Hasegawa, P. Avouris, *Physical Review Letters* **1993**, *71*, 1071.
- [160] P. Kowalczyk, W. Kozłowski, W. Olejniczak, P. K. Datta, *Surface Science* **2006**, *600*, 1604.
- [161] N. Nicoara, E. Román, J. M. Gómez-Rodríguez, J. A. Martín-Gago, J. Méndez, *Organic Electronics* **2006**, *7*, 287.
- [162] M. P. Everson, R. C. Jaklevic, W. Shen, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **1990**, *8*, 3662.
- [163] B. Hulsken, J. W. Gerritsen, S. Speller, *Surface Science* **2005**, *580*, 95.
- [164] W. Shockley, *Physical Review* **1939**, *56*, 317.
- [165] P. Heimann, H. Neddermeyer, H. F. Roloff, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1977**, *10*, L17.

- [166] P. Avouris, I. W. Lyo, P. Molinas-Mata, *Chemical Physics Letters* **1995**, 240, 423.
- [167] P. J. Kowalczyk, M. Puchalski, W. Kozlowski, P. Dabrowski, Z. Klusek, W. Olejniczak, *Applied Surface Science* **2008**, 254, 4572.
- [168] M. P. Everson, L. C. Davis, R. C. Jaklevic, W. Shen, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **1991**, 9, 891.
- [169] T. Yamada, R. Sekine, T. Sawaguchi, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 113, 1217.
- [170] F. Forster, S. Háfner, F. Reinert, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 14692.
- [171] O. M. Magnussen, J. Hotlos, R. J. Nichols, D. M. Kolb, R. J. Behm, *Physical Review Letters* **1990**, 64, 2929.
- [172] H. Angerstein-Kozłowska, B. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, 228, 429 .
- [173] O. M. Magnussen, J. Hagebock, J. Hotlos, R. J. Behm, *Faraday Discussions* **1992**, 94, 329.
- [174] F. C. Simeone, *Local Characterization and Modification of Surfaces with the in-situ STM*, Ph.D. thesis, Universität Ulm **2008**.
- [175] D. M. Kolb, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1987**, 154, 179.
- [176] A. P. Labonté, S. L. Tripp, R. Reifenberger, A. Wei, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 8721.
- [177] M. Nakaya, M. Shikishima, M. Shibuta, N. Hirata, T. Eguchi, A. Nakajima, *ACS Nano* **2012**, 6, 8728.

- [178] D. M. Alloway, M. Hofmann, D. L. Smith, N. E. Gruhn, A. L. Graham, R. Colorado, V. H. Wysocki, T. R. Lee, P. A. Lee, N. R. Armstrong, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 11690.
- [179] K. U. von Raben, R. K. Chang, B. L. Laube, *Chemical Physics Letters* **1981**, *79*, 465.
- [180] H. Baltruschat, J. Heitbaum, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1983**, *157*, 319.
- [181] B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *554-555*, 293.
- [182] A. Tadjeddine, A. Le Rille, *Electrochimica Acta* **1999**, *45*, 601.
- [183] B. Bozzini, C. Mele, A. Fanigliulo, B. Busson, F. Vidal, A. Tadjeddine, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *574*, 85.
- [184] T. Sawaguchi, T. Yamada, Y. Okinaka, K. Itaya, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 14149.
- [185] J. MacArthur, R. Forrest, W. Forrest, *Process of obtaining gold and silver from ores*, Patent **1887**.
- [186] J. Gómez-Díaz, K. Honkala, N. López, *Surface Science* **2010**, *604*, 1552.
- [187] F. Weigend, persönliche Mitteilung **2012**.
- [188] Y. Gilman, P. B. Allen, M. S. Hybertsen, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 3314.
- [189] D. M. Kolb, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 11, H. Gerischer, C. Tobias, eds., John Wiley & Sons, Inc., New York **1978**.

- [190] Y. Nakai, M. S. Zei, D. M. Kolb, G. Lehmppfuhl, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1984**, 88, 340.
- [191] J. Zhang, Y.-E. Sung, P. A. Rikvold, A. Wieckowski, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, 104, 5699.
- [192] O. M. Magnussen, *In-situ Rastertunnelmikroskopie-Untersuchungen zu Rekonstruktion, Anionenadsorption und Unterpotentialabscheidung auf Goldelektroden*, Ph.D. thesis, Universität Ulm **1993**.
- [193] T. Will, *Untersuchungen zur Kupferabscheidung auf Au(111)-Elektroden: eine in-situ STM Studie*, Ph.D. thesis, Freie Universität Berlin **1994**.
- [194] T. Hachiya, H. Honbo, K. Itaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, 315, 275 .
- [195] M. Hölzle, V. Zwing, D. Kolb, *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 1237 .
- [196] S. Manne, P. K. Hansma, J. Massie, V. B. Elings, A. A. Gewirth, *Science* **1991**, 251, 183.
- [197] D. A. Huckaby, L. Blum, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, 315, 255 .
- [198] Z. Shi, J. Lipkowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 365, 303 .
- [199] M. Nakamura, O. Endo, T. Ohta, M. Ito, Y. Yoda, *Surface Science* **2002**, 514, 227.
- [200] L. J. Lauhon, W. Ho, *Review of Scientific Instruments* **2001**, 72, 216.
- [201] T. Hines, persönliche Mitteilung **2012**.

B Chemikalien

Quarzglas	1x10x10 mm	semiQuarz GmbH
	1x12x12 mm	Vogelsberger Quarzglastechnik GmbH
Glimmer	"V1"; 0,25x20x20 mm	Plano GmbH
Ir-Draht	99,99 %; 0,25 mm	Advent
Au-Draht	99,999 %; 0,25 mm	Advent, Wieland
Ethanol	p.A.	Merck
Aceton	p.A.	Merck
1-Oktanthiol	p.A.	Merck
1-Dodekanthiol	p.A.	Merck
1-Oktadekanthiol	98 %	Aldrich
KCN	>99,5%	Fluka
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,999 %	Aldrich
H_2SO_4	96 %; suprapur	Merck
H_2SO_4	95-97 %; p.A.	Merck
H_2O_2	30 %; p.A.	Merck

Tabelle B.1: Chemikalien

C Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Schuster, der mit seinem großen Enthusiasmus und seiner Unterstützung maßgeblichen Anteil an dieser Dissertation hat. Bewundernswert war vor allem die Tatsache, dass seine Tür jederzeit für alle Belange offen stand.

Weiterhin möchte ich Priv.-Doz. Dr. Patrick Weis für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Unter der Vielzahl weiterer Personen, die mich während meines bisherigen Werdegangs und meiner Promotion begleitet haben möchte ich hier insbesondere danken:

- der kompletten Arbeitsgruppe am IPC I (Axel, Daniela, Detlef, Jens, Judith, Kai, Katrin, Matthias, Martin, Vadym, Xinzhou), die mit den vielen fachlichen und/oder „philosophischen“ Diskussionen das Arbeiten deutlich erleichterten,
- den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von Dieter Waltz, die alle noch so „kleinen“ Aufträge mit einer faszinierenden Präzision erledigten,
- dem Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) für die finanzielle Förderung des wissenschaftlichen Austausches mit der Arizona State University (ASU) durch das Kontakt- und Gaststipendium,

- Prof. Dr. NJ Tao and the whole „Molecular Electronics“ group , especially Tom and Shaouyin, at the Biodesign Institute for the friendly welcome at ASU,
- meinem langjährigen Freund und Mentor Eberhard für die Hilfe in allen Lebenslagen,
- meinen Eltern und Brüdern mit Familie für den Rückhalt und die Unterstützung in all den Jahren,
- der ganzen Familie Krell, die mich herzlich in ihrer Mitte aufgenommen hat,
- meiner zukünftigen Frau Janina, die mich immer wieder aufs Neue motiviert, mein Leben bereichert und mit mir die Leidenschaft für unsere „treuen Gefährten“ teilt.

*Es sind Begegnungen mit Menschen,
die das Leben lebenswert machen.*

(Guy de Maupassant)

D Publikationen

R. Schuster, R. Rösch, A.E. Timm, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*
2007, *221*, 1479.

E Lebenslauf

Persönliche Daten

Raphael Peter Rösch

Geboren am 25. August 1981 in Bühl

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schul-/Berufsausbildung

1988–1992	Grundschule, Stollhofen
1992–1998	Realschule Rheinmünster, Schwarzach
1998–2001	Ausbildung zum Chemielaboranten in der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
2001–2003	Technische Oberschule, Karlsruhe
Juli 2003	Allg. Hochschulreife

Studium

2003–2008	Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH)
Feb. - Aug. 2008	Anfertigung der Diplomarbeit an der Universität Karlsruhe (TH), Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl

Physikalische Chemie kondensierter Materie (Prof. Dr. R. Schuster) zum Thema: *Rastertunnelspektroskopie mit schnellen Tunnelspannungsrampen - erste Experimenten an Luft und in elektrochemischer Umgebung*

- 2008–2013 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl Physikalische Chemie kondensierter Materie (Prof. Dr. R. Schuster)
- 08.02.2013 Promotion

Karlsruhe, 10. April 2013