
**Nanoskopische Platin-Teilchen auf
TiO₂(110): STM- und
Punktkontaktuntersuchungen zur
chemischen und Photosensitivität**

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

**zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

vorgelegt von

**Johannes Micha Kölbach
aus Siegen**

**Düsseldorf
Mai 2009**

Aus dem Institut für Physik der kondensierten Materie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent:	Prof. Dr. K.D. Schierbaum
Korreferent:	Prof. Dr. M. Getzlaff
Tag der mündlichen Prüfung:	23.06.2009

Für Birgit, Jana und Lina

Kurzfassung

Im Ultrahochvakuum hergestellte nanoskopische Platin-Teilchen auf $\text{TiO}_2(110)$ -Einkristalloberflächen werden mit der Spitze eines Rastertunnelmikroskops kontaktiert, und es wird die chemische sowie Photosensitivität eines einzelnen Heterokontaktes bestimmt. Für die Experimente wurde eine UHV-Apparatur aufgebaut, die mit Methoden zur kontrollierten Präparation und oberflächenanalytischen Techniken (LEED, AES und STM) ausgestattet ist. Platin wird resistiv verdampft und damit kleine Platinteilchen mit einer Größe von 8 nm auf der reinen Titandioxidoberfläche erzeugt und mit STM und STS charakterisiert. Eine neu entwickelte Sauerstoffquelle auf der Basis von Zirkonoxidkeramik ermöglicht in-situ-Experimente zur störungsfreien Bestimmung von Strom-Spannungs-Kennlinien im Tunnel- und Kontaktmodus. Dabei wird ein spezieller Vorverstärker mit steuerbaren Verstärkungsbereichen eingesetzt. Mit der Quelle kann Sauerstoff durch Anlegen einer elektrischen Spannung an die Keramik in die UHV-Kammer eingelassen und der Partialdruck definiert im Bereich von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-5}$ mbar eingestellt werden. Der Effekt des Sauerstoffs auf die elektrischen Eigenschaften des Pt/ TiO_2 -Kontaktes konnte nachgewiesen werden. Die deutliche Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinien vom Sauerstoffpartialdruck wird so gedeutet, dass durch Dissoziation und Adsorption des Sauerstoffs Grenzflächenzustände entstehen, die die elektrische Charakteristik des Kontaktes bestimmen. SCHOTTKYbarrierenhöhen und Idealitätsparameter konnten bestimmt und mit Werten makroskopischer Flächenkontakte verglichen werden.

Für die Untersuchungen zur Photosensitivität wurde ein spezieller STM-Kopf aufgebaut, der die Einkopplung von Laserlicht der Wellenlänge 413,1 nm erlaubt. Bei Bestrahlung der nanoskopischen Pt/ TiO_2 -Kontakte wird die Strom-Spannungs-Kennlinie ebenfalls verändert; die Ergebnisse der leistungsabhängigen Messungen weisen auf einen Temperatureffekt hin, der den Photoeffekt dominiert. Die kombinierten leistungs- und sauerstoffpartialdruckabhängigen Messungen werden mit einer verstärkten Bildung atomaren Sauerstoffs an der chemisch aktiven Dreiphasen-Grenze erklärt.

Abstract

In the ultra high vacuum produced nanoscopy platinum particles on $\text{TiO}_2(110)$ -single crystal surfaces are contacted with the tunnel tip of a raster tunnel microscope, and the chemical as well as photo sensitivity of an individual hetero contact are determined. For the experiments a UHV equipment was developed, equipped with methods to the controlled preparation and surface-analytic techniques (LEED, AES and STM). Platinum is resistively evaporated and thus small platinum particles with a size of about 8 nm are generated on the pure titanium dioxide surface and characterized by STM and STS. A new developed oxygen source based on zirconoxide ceramics enables in-situ experiments for undisturbed determination of current-voltage characteristics in the tunneling and contact mode. A special preamplifier with controllable range of amplification is applied. Applying a voltage to the ceramic oxygen can be let into the UHV chamber by the oxygen source and the partial pressure can be adjusted within the range of $1 \cdot 10^{-10}$ mbar to $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. The effect of the oxygen on the electrical characteristics of the Pt/ TiO_2 -contacts was proven. The clear dependence of the current-voltage characteristics on the oxygen partial pressure can be explained as a result of interface states due to the dissociation and adsorption of the oxygen, which determine the electrical characteristic of the contact. Schottky barrier heights and quality parameters were determined and compared with values of macroscopic surface contacts.

For the investigations of the photo sensitivity a special STM head was developed, which enables the coupling of laser light with a wavelength of 413,1 nm. Irradiation of the nanoscopy Pt/ TiO_2 -contacts changes the current-voltage characteristics as well. The results of the power-dependent measurements refer to a temperature effect, that dominates the photoelectric effect. The combined power- and oxygen partial pressure dependent measurements are explained as an increase of formation of atomic oxygen at the chemically active three-phase boundary.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen zu Modellen und Messmethoden	5
2.1	TiO ₂	5
2.2	Die SCHOTTKY-Diode	7
2.3	Das Rastertunnelmikroskop	15
2.3.1	Der Tunneleffekt	15
2.3.2	Der Tunnelprozess nach Bardeen	18
2.3.3	Der Tunnelprozess nach Tersoff-Hamann	19
2.3.4	Das Tunneln bei hohen Biasspannungen: WKB-Näherung .	21
2.3.5	Die Rastertunnelspektroskopie (STS)	22
2.4	Die Punktkontaktspektroskopie	24
2.5	Die Auger-Elektronen-Spektroskopie	27
2.5.1	Der Auger-Effekt	27
2.5.2	Die Auger-Elektronen-Spektroskopie	29
2.5.3	Die Oberflächensensitivität	30
2.6	Die Beugung langsamer Elektronen (LEED)	31
3	Experimenteller Teil	34
3.1	Die Vakuumanlage	34
3.2	Die elektrochemische Sauerstoffquelle	40
3.3	Rastertunnelmikroskopie	45
3.3.1	Aufbau des STM-Kopfes	46
3.3.2	Messmodi	48
3.3.3	STM-Spitzen	49
3.3.4	STS und Punktkontaktspektroskopie	50

3.4	Probenhalterung	53
3.5	Ionenkanone, Sputtergun	54
3.6	Auger-Elektronen-Spektrometer	55
3.7	Der optische Aufbau	58
3.7.1	Lichtein- und -auskopplung	58
3.7.2	Der Laser	60
4	Ergebnisse und Diskussion	64
4.1	Probenpräparation der TiO ₂ (110)-Oberfläche	64
4.2	Herstellung der Platin-Cluster auf TiO ₂	73
4.3	STM an Platin-Clustern auf TiO ₂ (110)	77
4.4	STS an Platin-Clustern auf TiO ₂ (110)	80
4.5	Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms über Platin-Cluster	83
4.6	Sauerstoffabhängige Punktkontakt-Messungen	91
4.7	Leistungsabhängige Punktkontakt-Messungen	95
4.8	Leistungs- und sauerstoffabhängige Messungen	96
5	Zusammenfassung	102
	Literatur	105
	Danksagung	111
	Erklärung	112

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung einer Dreiphasen-Grenze	2
2	Schematische Darstellung verschiedener Methoden zur Untersuchung von SCHOTTKY-Kontakten	3
3	AFM-Bild eines Spitzenabdrucks auf der Probenoberfläche	4
4	Kristall-Modifikationen des TiO_2	5
5	TiO_2 -Einheitszelle in Rutil-Modifikation	6
6	Kugelmodell der idealen $\text{TiO}_2(110)$ - (1×1) -Oberfläche	7
7	Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von Metall-Metalloxid-Grenzflächen	8
8	Bildung eines idealen SCHOTTKY-Kontaktes	9
9	Bildung eines Grenzflächenzustands-kontrollierten SCHOTTKY-Kontaktes	10
10	Ersatzschaltbild eines $\text{Pt}/\text{TiO}_2(110)$ -SCHOTTKY-Kontaktes	12
11	Experimentell bestimmte und berechnete Strom-Spannungs-Kennlinien der $\text{Pt}/\text{TiO}_2(110)$ -Grenzfläche	14
12	Tunneleffekt im eindimensionalen Fall	16
13	Prinzipielle Funktionsweise eines STM	17
14	Tunneln zwischen Metallelektroden	18
15	Tunneln nach BARDEEN	19
16	Strom-Spannungs-Kennlinien bei unterschiedlichen Abständen	23
17	Strom-Spannungs-Kennlinien bei unterschiedlichen Spannungen	23
18	Ersatzschaltbilder ST- und Punktkontakt-Spektroskopie	24
19	Schematische Darstellung des Auger-Effekts	28
20	Auger Spektrum	29
21	Differentielle Darstellungsweise eines AES-Peaks	30
22	Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper	31
23	Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Energie des Elektrons	32

24	Aufbau des LEED-Systems	33
25	Die UHV-Apparatur (Vorderseite)	34
26	Schematische Zeichnung der UHV-Apparatur (Vorderseite)	35
27	Schematische Darstellung der UHV-Apparatur (Rückseite)	36
28	Die UHV-Apparatur (Rückseite)	37
29	Vakuumpfan der UHV-Apparatur	38
30	Schwingungsdämpfung der Kammer	40
31	Schwingungsspektren der Apparatur	41
32	Schematische Darstellung der Sauerstoffquelle	43
33	Abbildung der Sauerstoffquelle	43
34	Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit der Elektrodenspannung	44
35	Zeitliche Änderung des Sauerstoffpartialdrucks	45
36	STM-Kopf vom Beetle-Typ	45
37	Prinzipieller STM-Versuchsaufbau	46
38	Schematische Darstellung des STM-Messkopfes	47
39	STM-Scan-Modi	49
40	REM-Aufnahme einer Wolframspitze	50
41	Probenhalterung	54
42	Aufbauskizze einer Sputtergun	55
43	Das eingesetzte CMA	56
44	Abbildung des geöffneten CMAs	57
45	Schematische Darstellung des CMAs	57
46	Schematische Darstellung des optischen Aufbaus	58
47	Technische Zeichnung des ellipsoidalen Spiegels	59
48	Betriebsmode des Lasers	61
49	Das Krypton Ionen Laser System	61
50	LEED-Aufnahme einer $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ -Oberfläche	65

51	Vergleich AES-Spektren einer TiO_2 -Oberfläche	66
52	AES-Spektrum einer TiO_2 -Oberfläche von 100 bis 550 eV	67
53	STM-Aufnahme einer stark zerklüfteten TiO_2 -Oberfläche	68
54	STM-Aufnahme einer TiO_2 -Oberfläche mit weitreichender Oberflächenstruktur	69
55	STM-Aufnahme einer $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ -Oberfläche mit Profilschnitt	70
56	STM-Aufnahme einer $\text{TiO}_2(110)(1 \times 2)$ -Oberfläche mit Profilschnitt	71
57	Modelle zur Entstehung der $\text{TiO}_2(110)(1 \times 2)$ -Oberfläche	72
58	Pt auf $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche	74
59	Pt-Keime auf $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche	75
60	Pt-Keime auf $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche nach 30 Minuten Platin Aufdampfen	75
61	Pt-Keime auf $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche nach 90 Minuten Platin Aufdampfen	76
62	$\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche nach 210 Minuten Platin Aufdampfen	77
63	Hexagonale Struktur eines Platin-Clusters	77
64	Abbildungsfehler an Pt-Clustern auf $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche	78
65	Schaltskizze zum Aufladungseffekt bei Pt-Clustern	79
66	Abbildungsstörungen durch Aufladungseffekte	80
67	Schematische Darstellung der STS-Untersuchungen	81
68	STM-Aufnahme eines Clusters mit einer 16 x 16pixel-Auflösung	82
69	Zerstörung eines Platin-Clusters	83
70	Ersatzschaltbild des Tunnelkontakts des Pt/ TiO_2 -Systems	84
71	Graphische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien $\ln I(V_{\text{bias}})$ für ausgewählte Abstände Δz	86
72	$\ln I(\Delta z)$ für $V_{ST} = 1,0 \text{ V}$	88
73	$\phi_{\text{effektiv}}(V_{\text{bias}})$	89
74	Schematisches Modell zur Stromerhöhung im Bereich $R_{\text{Gap}} < \sum R_i$	89

75	Strom-Spannungs-Kennlinien für zwei verschiedene Abstände . . .	90
76	Strom-Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen	92
77	gemessene und berechnete Strom-Spannungs-Kennlinien bei einer Sauerstoffkonzentration von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar	93
78	gemessene und berechnete Strom-Spannungs-Kennlinien bei einer Sauerstoffkonzentration von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar	94
79	gemessene und berechnete Strom-Spannungs-Kennlinien bei einer Sauerstoffkonzentration von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar	94
80	Strom-Spannungs-Kennlinien für verschiedene Laserleistungen . .	97
81	Sperrstrom bei $V_{\text{bias}} = 0,8 \text{ V}$ in Abhängigkeit der Laserleistung . .	98
82	Sperrstrom $ I_R $ einer SCHOTTKY-Diode in Abhängigkeit von der Temperatur T	99
83	Strom-Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen mit Lasereinstrahlung	100
84	Strom-Spannungs-Kennlinien bei einer Sauerstoffkonzentration von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar mit und ohne Laser	101

Tabellenverzeichnis

1	Sauerstoffpartialdrücke vs. eingestellte Spannung	44
2	Technische Daten des DLPCA-200-Verstärkers	52
3	Bitsettings des DLPCA-200-Verstärkers	53
4	Wellenlängen und zugehörige Leistungsdaten des Lasers	63

1 Einleitung

In der Oberflächenphysik und -chemie zählt Titandioxid (TiO_2) und insbesondere dessen thermodynamisch stabilste $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche zu den am besten charakterisierten Metalloxiden [1], und auch im alltäglichen Leben begegnet es uns in vielen Anwendungen. So wird es als Weißpigment in Farben und Kosmetika eingesetzt und dient in passiven und photokatalytischen Schichten als Korrosionsschutz, z.B. auch als Schutz vor mikrobieller Korrosion nichtmetallisch-anorganischer Baustoffe [2]. Auch in neuen Technologien kommt es vor. In allen diesen Beispielen sind die (photo)halbleitenden und (photo)katalytischen Eigenschaften von zentraler Bedeutung. So wird durch TiO_2 mit der Grätzel-Zelle [3] eine kostengünstige Solarzelle möglich, bei der das teure monokristalline Silizium gegen polykristallines bzw. amorphes TiO_2 ersetzt wird [4]. Die direkte und effiziente Elektrolyse von Wasser durch Sonnenlicht kann TiO_2 als Grundlage haben [5]. Ebenso dient TiO_2 in der Abwassertechnik dank seiner katalytischen Eigenschaften zur Aufbereitung von organisch belastetem Abwasser. In der Sensortechnik wird TiO_2 auch in Kohlenmonoxid-Sensoren verwendet. [1, 6, 7, 8, 9].

In der Rutil-Modifikation ist TiO_2 ein d^0 -Metalloxid mit partiell kovalenter Metall-Sauerstoff-Bindung. Seine Bandlücke beträgt 3,06 eV [10]; daher zählt es zu den so genannten „wide-band-gap“-Halbleitern [11]. Diese sind im Bereich der Hochtemperatur-Elektronik [12], der UV-Licht-Sensoren [13] und Gas-Sensoren [9], sowie bei den bereits oben erwähnten Solarzellen des Grätzel-Typs [4] von großem Interesse.

In Beispielen für die technischen Anwendungen des TiO_2 spielen die Grenzflächen zu metallischen Kontakten eine herausragende Rolle. Ein Modellsystem dafür ist Pt/ TiO_2 . Dieses System bietet mehrere interessante Eigenschaften. Es kann zum einen einen so genannten SCHOTTKY-Kontakt bilden. Solche Kontakte aus Halbleiter und Metall sind nach ihrem Entdecker, dem deutschen Physiker und Nobelpreisträger Walter SCHOTTKY benannt. Ein ganz besonderer Vertreter dieser Kontakte ist die SCHOTTKY-Diode, die im Kapitel 2.2 genauer beschrieben wird. Die SCHOTTKY-Diode ist in der Vergangenheit für eine Vielzahl von Halbleitern untersucht worden [14]. Das wichtigste Charakteristikum der SCHOTTKY-Diode ist die Barrierenhöhe. Für Materialien mit hohen Unterschieden in der Elektronegativität, wie z.B. Oxide oder Sulfide [15], hängt die Barrierenhöhe linear von der Elektronegativität oder der Austrittsarbeit des Metalls ab. Als „wide-band-gap“-Halbleiter können mit TiO_2 und Platin SCHOTTKY-Dioden gebildet werden. Es sind SCHOTTKY-Barrierenhöhen von 1,7 eV für SCHOTTKY-Kontakte aus Platin und nanoporösem TiO_2 beobachtet worden [16].

Des Weiteren ist das System Pt/ TiO_2 durch die katalytische Aktivität des Platins sehr interessant: Platin unterstützt viele chemische Reaktionen. Ein Beispiel ist

die Dissoziation von molekularem Sauerstoff:



In Verbindung mit TiO_2 bilden Platin, der TiO_2 -Kristall und Sauerstoff eine Drei-Phasengrenze, wie sie in der Abbildung 1 dargestellt ist. Das Platin unterstützt, wie oben beschrieben, die Dissoziation des Sauerstoffs. Dieser wird an den Grenz- und Oberflächen des Pt/ TiO_2 -Systems adsorbiert; die resultierenden Grenzflächenzustände beeinflussen die elektrischen Eigenschaften dieser Metall/Halbleiter Kontakte deutlich [17].

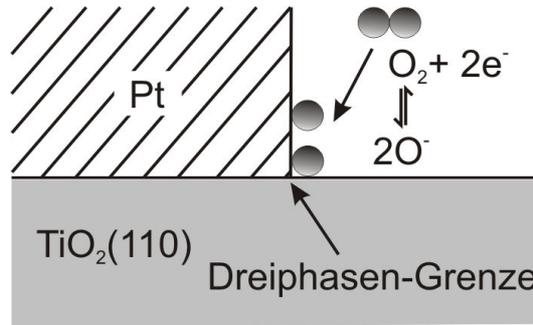


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Dreiphasen-Grenze des Systems $\text{O}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2$.

In dieser Arbeit wird dieser chemische Effekt an nanoskopischen Pt/ TiO_2 -Strukturen untersucht. Die Abbildung 2 zeigt vier unterschiedliche Messanordnungen für die Untersuchung dieser Effekte. In Abbildung 2a) ist eine aufgebrachte Pt/ TiO_2 -Struktur skizziert, wie sie durch großflächiges Aufdampfen von Platin auf TiO_2 erhalten werden kann. Eine solche Struktur bietet die Möglichkeit, mit gut bestimmbar Grenzflächen, die für die Charakteristik des SCHOTTKY-Kontaktes verantwortlich sind, zu kalkulieren. Die Dreiphasen-Grenzflächen sind bei solchen Kontakten aber in Relation zur Kontaktfläche sehr klein. Poröse Schichten haben dagegen eine große Dreiphasen-Grenzfläche (Abbildung 2 b)). Allerdings sind diese Grenzflächen nur sehr schwer zu definieren und daher für die angestrebten Untersuchungen nicht geeignet. Um den besonderen Herausforderungen der stetig kleiner und damit auch sensibler werdenden Strukturen gerecht zu werden, ist die Punktkontaktspektroskopie entwickelt worden (Abbildung 2 c)). Wurden diese Untersuchungen in den frühen 60er Jahren des letzten Jahrhunderts mit einfachen, spitzen Drähten durchgeführt, ist das heutzutage mittels piezoelektrischer Verstellereinheiten erheblich feiner und präziser möglich [18]. Betrachtet man aber die untersuchten Oberflächen genauer, z.B. mit AFM, stellt man fest, dass bei diesen Methoden die Oberfläche in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Abbildung 3 zeigt eine AFM-Aufnahme einer GaAs-Oberfläche,

an der mit einer Wolframkarbid-Spitze Punktkontaktspektroskopie durchgeführt wurde. Zusätzlich lässt sich bei dieser Methode die Kontaktfläche nur sehr schwer bestimmen. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit nanoskopische SCHOTTKY-Dioden auf dem beschriebenen Pt/TiO₂-System, deren Durchmesser mit etwa 8 nm die Bezeichnung Nano-SCHOTTKY-Dioden rechtfertigen, hergestellt. Da Platin ein verhältnismäßig weiches Metall ist, können diese Kontakte mit Rastertunnelmikroskopspitzen aus Wolfram angefahren und kontaktiert werden, ohne die Spitze und die Nano-SCHOTTKY-Diode zu zerstören. Damit ist es möglich zunächst die Größe der präparierten Platin-Cluster zu bestimmen und anschließend die Pt/TiO₂-Kontakte elektronisch zu charakterisieren. Diese Charakterisierung erfolgt sowohl im „Non-Contact-Mode“ als Rastertunnelspektroskopie (STS) als auch im „Contact-Mode“ als Punktkontaktspektroskopie (Abbildung 2 d)).

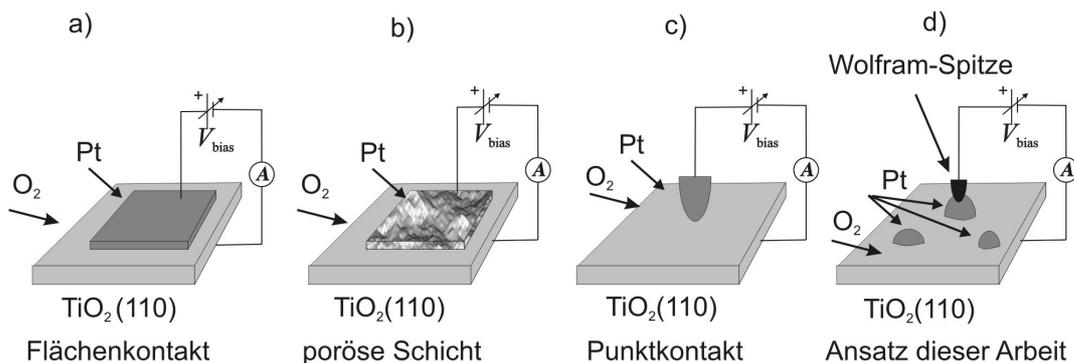


Abbildung 2: Schematische Darstellung verschiedener Methoden zur Untersuchung von SCHOTTKY-Kontakten. Die Flächenkontakte (a) bieten die Möglichkeit, definierte Grenzflächen herzustellen und zu charakterisieren. Sie sind aber nur begrenzt verkleinerbar. Poröse Schichten (b) haben eine schwer zu definierende Grenzfläche. Punktkontaktspektroskopie (c) bietet die Möglichkeit, kleine Kontakte herzustellen und zu charakterisieren. Allerdings sind die Kontaktflächen in diesem Fall nur schwer zu bestimmen. (d) zeigt den Ansatz der in dieser Arbeit hergestellten Nano-SCHOTTKY-Dioden.

Für die Untersuchungen der SCHOTTKY-Kontakte und das Verhalten der Dreiphasen-Grenzflächen bei Änderung der Sauerstoffkonzentration wurde eine neuartige „Sauerstoffquelle“ entwickelt, die es ermöglicht, während der hoch sensiblen Rastertunnelspektroskopie und -mikroskopie erschütterungsfrei den Sauerstoffpartialdruck einzustellen. Der Aufbau und die Funktionsweise dieser Quelle wird in Kapitel 3.2 beschrieben.

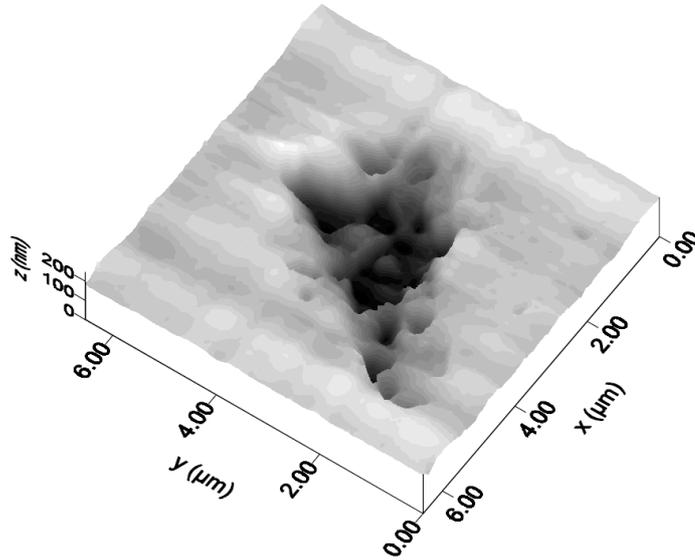


Abbildung 3: AFM-Bild eines Spitzenabdrucks auf der Probenoberfläche [18]

Die Beeinflussung der Sauerstoff-Dissoziation durch Beleuchtung mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 413,1 \text{ nm}$ und deren Einfluss auf das elektronische Verhalten der SCHOTTKY-Kontakte wird durch die Einkopplung des Laserlichts in die UHV-Kammer und Fokussierung auf den Pt/TiO₂-Kontakt ebenfalls in dieser Arbeit untersucht und diskutiert.

2 Grundlagen zu Modellen und Messmethoden

Der Hauptteil dieser Arbeit liegt in der Untersuchung von TiO_2 -Proben und den darauf aufgebrachtten Platin-Clustern mit Rastertunnelmikroskopie, Rastertunnelspektroskopie und Punktkontaktspektroskopie. Für eine genaue Charakterisierung der Probenoberfläche und ihrer chemischen Zusammensetzung ist aber im Vorfeld eine umfangreiche Untersuchung notwendig. Dazu kommen Beugung langsamer Elektronen und Auger-Spektroskopie zum Einsatz. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zum TiO_2 , zu SCHOTTKY-Kontakten und -Dioden sowie zu den experimentellen Methoden vorgestellt.

2.1 TiO_2

Titan geht mit Sauerstoff eine Reihe von Verbindungen anderer Stöchiometrie als TiO_2 ein. Beispiele sind Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 und Ti_3O_5 . TiO_2 selbst ist eine Sauerstoffmangelverbindung mit einer gewissen Stöchiometriebreite. Als Formel schreibt man TiO_{2-x} , wobei x Werte bis $\approx 0,05$ annehmen kann. Mit sinkendem Sauerstoffgehalt wird eine homologe Reihe von Phasen mit der Summenformel $\text{Ti}_n\text{O}_{n-x}$ gefunden, die so genannten Magné'eli-Phasen. Je nach Temperatur und Sauerstoffpartialdruck werden in der Literatur verschiedene Defekttypen im Volumen vorgeschlagen. TiO_2 ist polymorph und kristallisiert in der Raumgruppe $P42/mnm$ in der Rutil-Modifikation, $I41/amd$ in der Anatas-Modifikation und $Pbca$ in der Brookit-Modifikation [19]. Die Modifikationen des tetragonalen Anatas und des orthorhombischen Brookit wandeln sich bei Temperaturen oberhalb von 800°C in die thermodynamisch stabilere tetragonale Rutilstruktur um. Die Rutilphase ist für alle Temperaturen unterhalb $T \leq 1870^\circ\text{C}$ thermodynamisch stabil. Die Abbildung 4 zeigt die drei Kristallkonfigurationen.

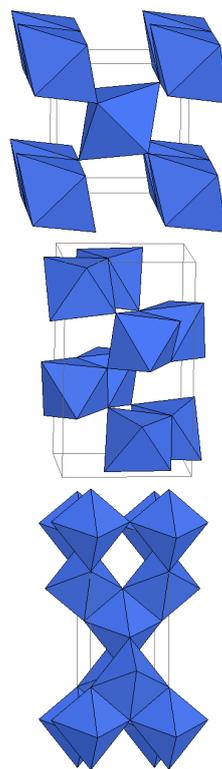


Abbildung 4: Die drei Kristall-Modifikationen des TiO_2 . Von oben nach unten: Rutil, Brookit und Anatas [19]

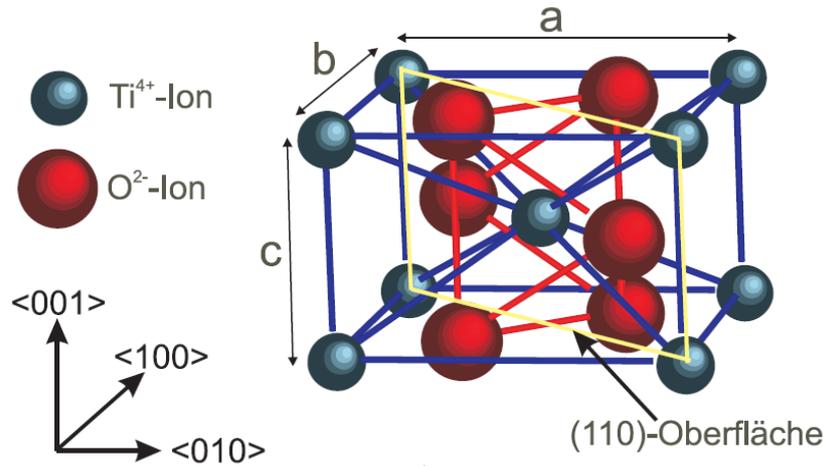


Abbildung 5: Kugelmodell der TiO₂-Einheitszelle in Rutil-Modifikation [20]

In allen drei Modifikationen ist das Ti⁴⁺- Ion ($r = 0,75 \text{ \AA}$) oktaedrisch zu den O²⁻-Ionen ($r = 1,26 \text{ \AA}$) koordiniert. Ein Netzwerk aus sich an den Ecken berührenden TiO₆-Oktaedern baut das Kristallgitter auf. Der Unterschied zwischen den Modifikationen liegt in der Anordnung der Oktaeder im Kristallgitter. So sind die Oktaeder im Rutil über jeweils zwei, im Brookit über drei und schließlich im Anatas über vier gemeinsame Kanten verbunden. Die tetragonale Einheitszelle des Rutils in der Abbildung 5 besitzt die Gitterkonstanten $a = b = 4,5846 \text{ \AA}$ und $c = 2,953 \text{ \AA}$. Für die Winkel gilt $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Die gelben Linien umschließen die elektrostatisch neutrale (110)-Fläche.

Die Abbildung 6 zeigt links ein Kugelmodell dieser Fläche. Sie ist in [001]-Richtung elektrostatisch neutral und nach der TASKER-Regel als Oberflächentyp 1 einzuordnen [21]. Das bedeutet, sie besitzt eine stöchiometrische Verteilung der Anionen und Kationen in jeder Kristallebene. Die Brückensauerstoffatome bilden die Oberflächeneinheitszelle mit $a_1 = 2,96 \text{ \AA}$ und $a_2 = 6,49 \text{ \AA}$.

In idealer Stöchiometrie ist TiO₂ ein Isolator mit einer Bandlücke von 3,1 eV zwischen dem durch die O2p Zustände gebildeten Valenzband und dem durch die Ti3d Zustände gebildeten Leitungsband (Abbildung 6 (rechts)). Durch Erzeugung von Sauerstoff-Fehlstellen (n-Dotierung) werden neue Zustände innerhalb der Bandlücke geschaffen. Auf diese Art und Weise lässt sich aus dem Isolator ein n-Typ-Halbleiter bilden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit der Volumenkonzentration der Sauerstoff-Fehlstellen zu. An den Oberflächen von Anatas und Rutil treten vor allem Sauerstoffleerstellen auf. Die Sauerstoffleerstellen können durch Ausbau von Sauerstoffionen als Brückensauerstoff oder in der Ti⁴⁺-Ebene auftreten [6].

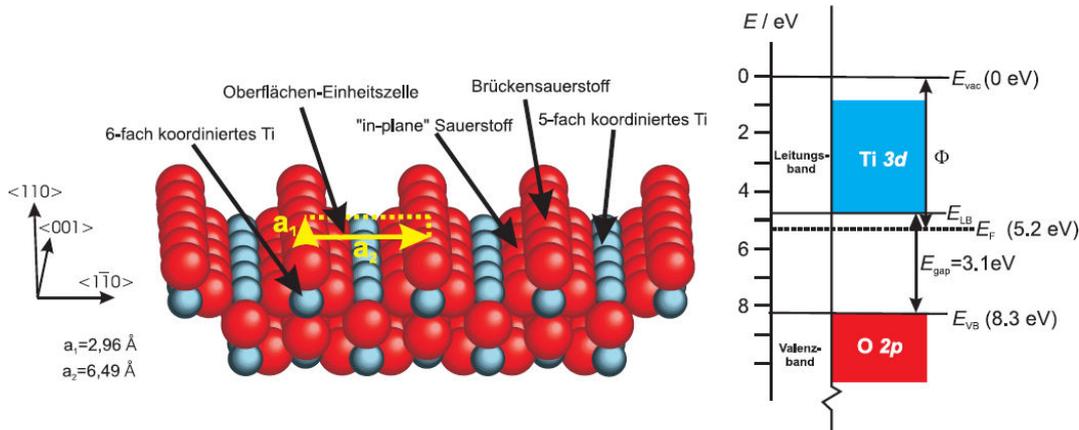


Abbildung 6: links: Kugelmodell der idealen TiO₂(110)-(1x1)-Oberfläche; rechts: Elektronische Struktur der TiO₂(110)-Oberfläche [20].

2.2 Die Schottky-Diode

Die SCHOTTKY-Diode (auch „Hot-carrier“-Diode genannt) ist eine Metall-Halbleiterdiode, die aufgrund der besonderen Eigenschaft des Metall-Halbleiterübergangs sehr kurze Schaltzeiten hat und deshalb in der Hochfrequenz- und Mikrowellentechnik bevorzugt zum Einsatz kommt. Der Anwendungsbereich dieser Dioden erstreckt sich von schnellen Klammer- und Torschaltungen bis hin zu Begrenzer- und Gleichrichterschaltungen; im Mikrowellenbereich werden sie in Mischstufen des GHz-Bereichs als Detektoren, Gleichrichter, Begrenzer und Modulatoren eingesetzt. Da sich die Vorwärtskennlinie von Hot-carrier-Dioden sehr genau reproduzieren lässt, sind SCHOTTKY-Dioden besonders für abgegliche Brückenschaltungen geeignet [22, 23, 24].

Grundlagen und Funktionsweise der SCHOTTKY-Dioden lassen sich anhand des einfachen Ladungstransfer-Modells erklären. An einer Metall/Metalloxid-Grenzfläche mit metallischen Deckschichten enthält die Grenzfläche eine gegenüber dem Volumen veränderte Konzentration freier Elektronen. Die Abbildung 7 zeigt schematisch den Einfluss verschiedener FERMI-Energien E_F bzw. Austrittsarbeiten ϕ des Metalloxids und des Metalls auf den Bandverlauf. Sind elektronische Zustände in der Bandlücke vernachlässigbar, bestimmt die Differenz der beiden Austrittspotentiale bzw. der Austrittsarbeiten, ob der Kontakt OHMScher Natur ist oder einen SCHOTTKY-Kontakt bildet. Erfolgt der Elektronentransfer aus dem Leitungsband des Metalloxids zum Metall, spricht man von einem SCHOTTKY-Kontakt, während beim OHMSchen Kontakt der Elektronentransfer vom Metall in das Leitungsband erfolgt. Bei der Untersuchung von SCHOTTKY-Kontakten interessieren letztlich nicht nur Metall/Metalloxid-Grenzflächen

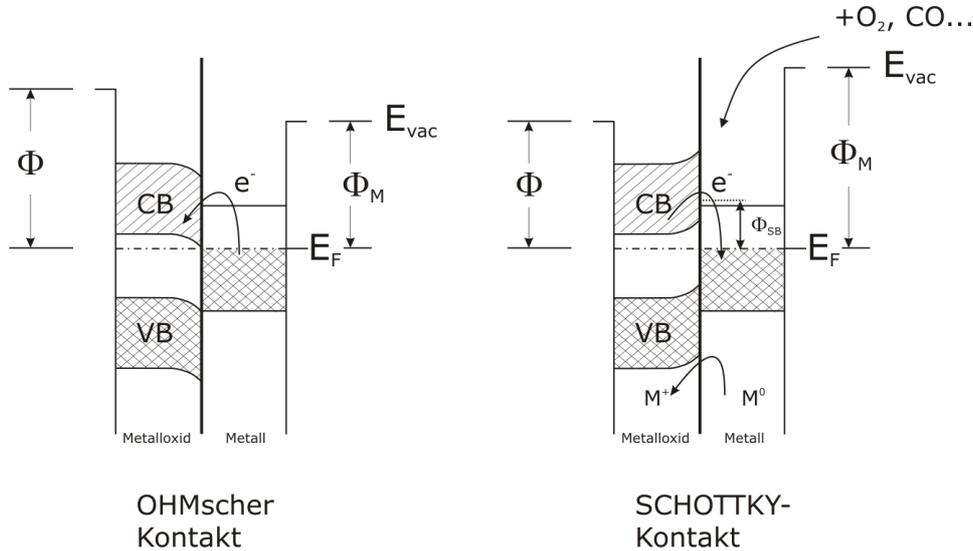


Abbildung 7: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von Grenzflächen zwischen Metallen und Metalloxiid-Oberflächen ohne Oberflächenzustände im Bandgap. Unterschiedliche FERMI-Energien E_F bzw. Austrittsarbeiten ϕ_M der homogenen Materialien führen entweder zur Bildung von SCHOTTKY-Kontakten mit der SCHOTTKY-Barriere ϕ_{SB} oder zu OHMSchen Kontakten. Schematisch angedeutet sind rechts auch Wechselwirkungen mit Molekülen (O_2 , CO , ...) und Einbau-Reaktionen der Metallatome (M^0) als Metall-Ionen (M^+) in die Metalloxiid-Randschicht. Beide Effekte können die SCHOTTKY-Barrierenhöhe beeinflussen (aus [17]).

(Zweiphasen-Grenzflächen), sondern auch und im besonderen Gas/Metall/Metalloxiid-Grenzflächen (Dreiphasen-Grenzflächen).

Zur Beschreibung des Ladungstransfers an Pt/ $TiO_2(110)$ -Zweiphasengrenzen wird im Folgenden das Modell des idealen SCHOTTKY-Kontaktes herangezogen. Für die Ausbildung von Pt-SCHOTTKY-Kontakten auf TiO_2 ist eine geringe Konzentration von ionisierten intrinsischen oder extrinsischen Punktdefekten auf der Oberfläche und im Randschichtbereich Voraussetzung. So kann sich eine Raumladungszone mit verringerter Elektronenkonzentration, die so genannte Verarmungsrandschicht, ausbilden. Das ist für ausgeheilte TiO_2 -Einkristalle mit stöchiometrischer (110)-Oberfläche der Fall. Die Art der Präparation der Pt-Deckschicht nimmt auf den SCHOTTKY-Kontakt dagegen nur einen geringen Einfluss: Die Pt-Deckschichten erhält man mit thermischen Aufdampfschichten, Sputterschichten und aufgepressten Pt-Drähte [17].

Beim idealen SCHOTTKY-Kontakt zwischen einem n-Typ-Halbleiter und einem Metall mit höherer Austrittsarbeit stellt sich durch Elektronentransfer vom Halbleiter zum Metall an der Grenzfläche im Halbleiter eine Verarmungsrandschicht mit reduzierter Konzentration von freien Ladungsträgern ein [14].

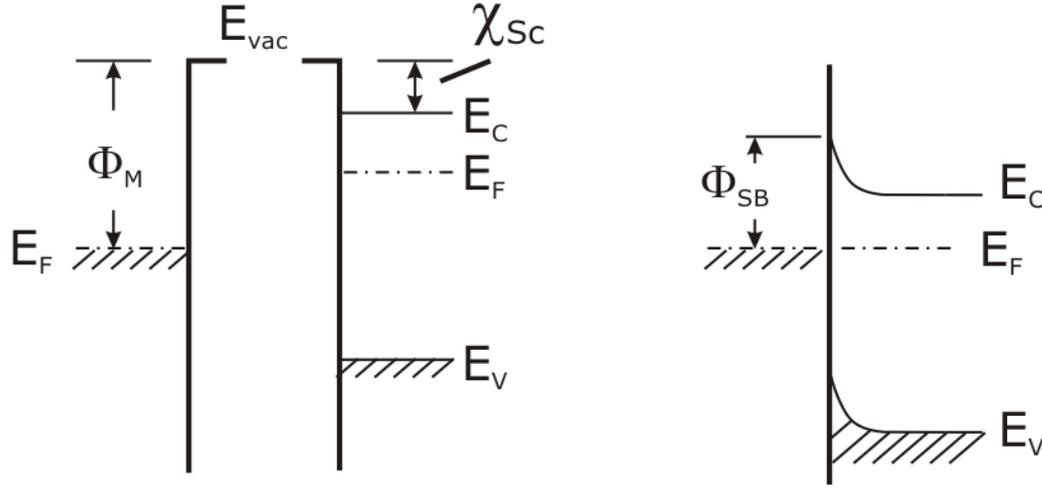


Abbildung 8: Bildung eines idealen SCHOTTKY-Kontaktes zwischen Metallen und Halbleitern, hier mit n-Typ-Dotierung. Da die Austrittsarbeit ϕ_M des Metalls größer ist als die Austrittsarbeit ϕ_{Sc} des Halbleiters, fließen bei Kontakt Elektronen zum Metall, bis ein thermodynamisches Gleichgewicht der Elektronen erreicht ist. E_{Vac} ist die Vakuum-Energie, E_F die FERMI-Energie, E_C die Leitungsbandunterkante, E_V die Valenzbandoberkante und χ_{Sc} die Elektronenaffinität des Halbleiters (aus [17]).

In der Abbildung 8 ist das Bandschema eines solchen Metall/n-Typ-Halbleiterkontaktes skizziert. Für den idealen SCHOTTKY-Kontakt ist im thermodynamischen Gleichgewicht mit konstanter FERMI-Energie der Elektronen die Höhe der SCHOTTKY-Barriere durch

$$\phi_{SB} = \phi_M - \chi_{Sc} = -e\Delta V_S + (E_C - E_F)_b \quad (2)$$

gegeben [25].

Der für diese Arbeit interessante Ladungstransfer an $O_2/Pt/TiO_2(110)$ -Drei-phasengrenzen in Anwesenheit des Akzeptor-Moleküles O_2 , kann im Modell des Grenzflächenzustands-kontrollierten SCHOTTKY-Kontaktes beschrieben werden. Für einen Grenzflächenzustands-kontrollierten SCHOTTKY-Kontakt ist die Barrierenhöhe ϕ_{SB} von der Austrittsarbeit des Metalls unabhängig und wird durch die Energie und die Verteilung von an der Halbleiteroberfläche befindlichen Grenzflächenzuständen bestimmt, wie in der Abbildung 9 schematisch skizziert. Ist die Zahl der Grenzflächenzustände so groß, dass jede zusätzliche Oberflächenladung nach der Kontaktierung mit dem Metall kompensiert wird, tritt keine Änderung der Raumladungsdichte im Halbleiter auf. Diese Situation wird im Englischen als „pinning“ der FERMI-Energie relativ zur Bandkante E_C bezeichnet.

Übergänge zwischen idealen und Grenzflächenzustands-kontrollierten SCHOTT-

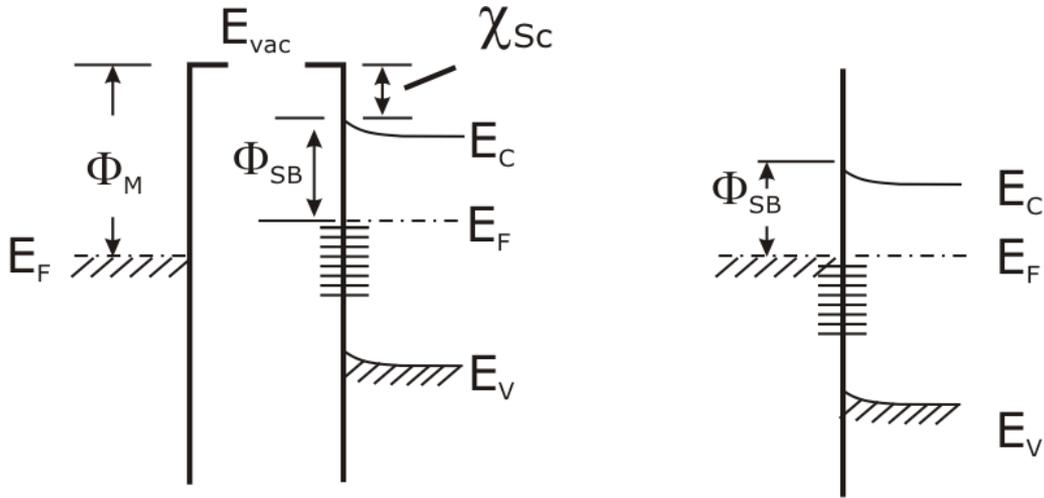


Abbildung 9: Bildung eines Grenzflächenzustands-kontrollierten SCHOTTKY-Kontaktes im Bänderschema. Die Barriere ϕ_{SB} an der Halbleiteroberfläche ist schon vor der Kontaktbildung durch Elektronentransfer in Oberflächenzustände vorhanden (aus [17]).

KY-Barrieren können über den s -Parameter

$$s = \frac{\phi_{SB}}{\phi_M - \chi_{Sc}} \quad (3)$$

beschrieben werden [15]. Dieser Parameter ist ein Maß dafür, wie sich bei Variation von ϕ_M bei der Verwendung unterschiedlicher Metalle der Wert von ϕ_{SB} ändert. Im Falle eines idealen SCHOTTKY-Kontaktes gilt $s = 1$. Bei kovalenten Halbleitern mit einer hohen Konzentration an intrinsischen Oberflächenzuständen in der Bandlücke, wie z.B. Si, GaAs oder InP ist $s \approx 0,1$. Für ionische Halbleiter wie beispielsweise TiO_2 ist deren Konzentration vernachlässigbar und es gilt hier $s = 1$ [15].

Ein SCHOTTKY-Kontakt, in elektrotechnischer Ausführung auch als SCHOTTKY-Diode bekannt, zeigt die typischen Dioden-Eigenschaften: ist das Metall - in dieser Arbeit das Platin - gegenüber dem n-Typ-Halbleiter - hier das TiO_2 - auf negativem Potential, sperrt der Kontakt den Stromfluss bis zur so genannten Durchbruchspannung. In umgekehrten Spannungsverhältnissen wird der SCHOTTKY-Kontakt ab einer bestimmten positiven Durchlassspannung für den Strom durchlässig. Im Gegensatz zum gerade definierten s -Parameter ergibt die Auswertung von Strom-Spannungs-Kennlinien nur indirekt Aufschlüsse über die Höhe der SCHOTTKY-Barriere ϕ_{SB} . Für den idealen SCHOTTKY-Kontakt ergibt sich der funktionelle Zusammenhang $\ln J = f(U)$ der Stromdichte J zu:

$$\frac{\partial \ln J}{\partial U} = \frac{e}{kT} \left(n + \frac{\partial \Delta \phi_F}{\partial U} + \frac{kT}{e} \frac{\partial (\ln A^*)}{\partial U} \right) \quad (4)$$

Dabei gibt $\partial \Delta \phi_F / \partial U$ die Spannungsabhängigkeit der SCHOTTKY-Barriere und $\partial (\ln A^*) / \partial U$ die Spannungsabhängigkeit des RICHARDSON-Koeffizienten A^* an. Für einen idealen SCHOTTKY-Kontakt ist der Term $\partial \ln J / \partial U = e/kT$ eins und es ergibt sich für den Idealitätswert $n = 1$ [25], im Gegensatz zu pn-Dioden, für die meist $n \approx 1,5$ gilt [26].

Die Kennlinie einer SCHOTTKY-Diode ergibt sich damit durch Integration zu

$$I_F = I_{RS} \left[\exp \left\{ \frac{U}{nU_T} \right\} - 1 \right] \quad (5)$$

Sie entspricht damit, mit dem Sättigungsstrom I_{RS} , dem Durchlassstrom I_F , der Durchlassspannung U und der Temperaturspannung U_T weitgehend der Kennlinie eines pn-Übergangs. Der kleinere Wert des Dioden-Qualitätsfaktors n führt im Durchlassbereich zu einem schnelleren exponentiellen Anstieg der Kennlinie und dadurch zu einer kleineren Schleusenspannung U_S .

Für den Sättigungsstrom I_{RS} findet man [27]

$$I_{RS} = A^* T^2 e \left(-\frac{\phi_F}{kT} \right) \quad (6)$$

Die geringe Spannungsabhängigkeit von $\Delta \phi_F$ ist Folge der veränderten Potentialverhältnisse in der Raumladungsrandschicht eines SCHOTTKY-Kontaktes beim Anlegen eines elektrischen Potentials. Die Höhe der SCHOTTKY-Barriere $e\phi_{SB}$ im elektrischen Feld wird durch Bildkraft-Effekte im Halbleiter verändert. Im Durchlassbereich ($U > 0$ V) führt das zu einer geringen Erhöhung der Barriere um $e\Delta \phi_F$, im Sperrbereich ($U < 0$ V) wird die Barriere um $e\Delta \phi_R$ kleiner

$$\Delta \phi_{F(R)} = \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_S}} \quad (7)$$

Dabei ist E der Betrag der elektrischen Feldstärke und ϵ_S die Oberflächen-Dielektrizitätskonstante [14]. Im Fall der vorliegenden Arbeit mit $|U| \leq 10$ V kann $\Delta \phi_{F(R)}$ vernachlässigt werden [17].

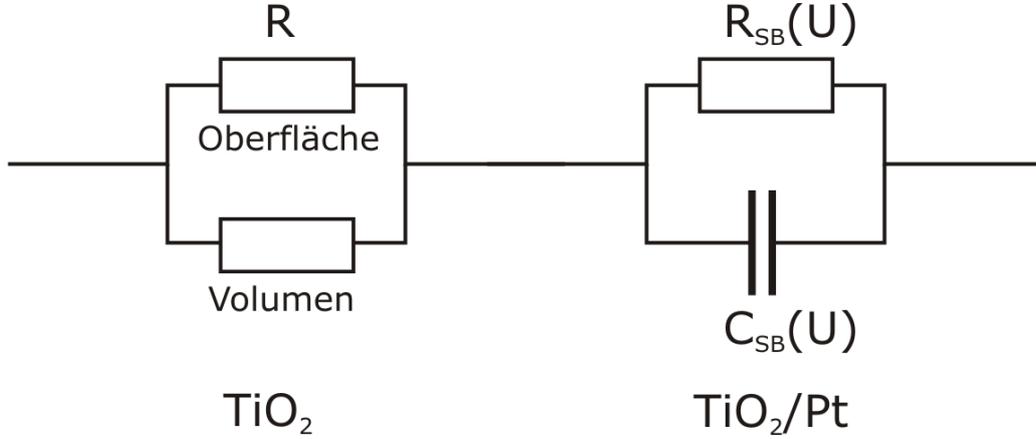


Abbildung 10: Ersatzschaltbild eines Pt/TiO₂(110)-SCHOTTKY-Kontaktes. R beschreibt den OHMschen Widerstand mit Oberflächen- und Volumenanteil des TiO₂, $R_{SB}(U)$ den spannungsabhängigen Widerstand der SCHOTTKY-Barriere an der Pt/TiO₂-Grenzfläche und $C_{SB}(U)$ deren spannungsabhängige Kapazität (aus [17]).

Mit diesen Näherungen kann sich die Barrierenhöhe ϕ_{SB} und der Idealitätswert n an Pt/TiO₂(110) SCHOTTKY-Kontakten über eine Analyse der Strom-Spannungs-Kennlinien ermitteln lassen. In seiner Arbeit [17] hat SCHIERBAUM dies an Strom-Spannungs-Kennlinien von polykristallinen Pt/TiO₂(110)-Kontakten durchgeführt und zeigt, dass diese Kontakte sehr empfindlich von Donator- und Akzeptortyp-Grenzflächenzuständen beeinflusst werden, wie sie z.B. durch Adsorption von Donatortyp-Molekülen wie H₂ oder CO und Akzeptortyp-Molekülen wie O₂ gebildet werden. Dabei zeigt besonders das O₂ einen starken Einfluss, wie z.B. die Verschiebung der Strom-Spannungs-Kennlinien um $\Delta U \gtrsim 4$ V beim Übergang von UHV-Bedingungen zum Sauerstoff-Partialdruck $2 \cdot 10^4$ Pa. Die Verschiebung ist damit also größer, als der Wert der Bandlücke im TiO₂ ($E_g = 3,1$ eV). Die quantitative Beschreibung dieser Effekte führt SCHIERBAUM über eine Analyse der Strom-Spannungs-Kennlinien durch.

Für den funktionellen Zusammenhang der Stromdichte in einem SCHOTTKY-Kontakt gilt, wie bereits beschrieben, näherungsweise $\partial \ln J / \partial U = n \cdot (e/kT)$ (vgl. Gleichung (4)). Für einen SCHOTTKY-Kontakt mit hoher Grenzflächenzustandsdichte wird $n \rightarrow \infty$. Der Idealitätswert gibt dann an, in welchem Maß eine angelegte Spannung U zu einer Änderung $e\Delta V_S$ im Halbleiter führt ($e\Delta V_S \sim eU/n$) [28]. Dieser Überlegung liegt das Ersatzschaltbild aus der Abbildung 10 zugrunde.

Wie aus dem Ersatzschaltbild direkt ersichtlich, müssen für Gleichstrommessungen nur der OHMsche Widerstand R_{SB} des SCHOTTKY-Kontaktes

$$R_{\text{SB}} = \frac{U_{\text{D}}}{j_{\text{D}}A} \quad (8)$$

und der Widerstand R des TiO_2 berücksichtigt werden. U_{D} ist die an der SCHOTTKY-Barriere abfallende Spannung, A ist die makroskopische Kontaktfläche. Für R gilt

$$R = (\Delta\sigma + \sigma_{\text{b}}d)^{-1} \quad (9)$$

mit $\Delta\sigma$ als Leitfähigkeit in den Randschichten, σ_{b} als Volumenleitfähigkeit und d als Probendicke. Der Einfachheit halber wird die Leitfähigkeit in den Randschichten vernachlässigt, so dass sich der Widerstand R ausdrücken lässt als:

$$R = d \cdot (\sigma_{\text{b}} \cdot A)^{-1} \quad (10)$$

Für eine angelegte Spannung U gilt dann

$$U = (R_{\text{SB}} + R)j_{\text{D}}A \quad (11)$$

In der Abbildung 11 sind Messergebnisse verschiedener Strom-Spannungs-Kennlinien bei unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration dargestellt, kombiniert mit Modellrechnungen für $I = j_{\text{D}} \cdot A$. Für das System Pt/ $\text{TiO}_2(110)$ im UHV findet SCHIERBAUM einen Idealitätswert $n = 1$ und die SCHOTTKY-Barriere $\phi_{\text{SB}} = 1,5 \text{ V}$. Dagegen lassen sich die Strom-Spannungs-Kennlinien bei Wechselwirkung mit O_2 im Bereich kleiner Durchlassspannungen nur mit Idealitätswerten $n > 1$ anpassen. Der Idealitätswert steigt dabei drastisch als Folge der gebildeten negativ geladenen Grenzflächenzustände $\text{O}_{(2)}^{\delta-}$, die bei der Wechselwirkung mit O_2 entstehen. Die Dissoziation von molekularem O_2 wird hierbei durch Pt begünstigt. Die Grenzflächenzustände bewirken, dass die Bandverbiegung $-e\Delta V_{\text{S}}$ an der Pt/ $\text{TiO}_2(110)$ Grenzfläche nur noch den $1/n$ -Wert der angelegten Spannung U annimmt und die Strom-Spannungs-Kennlinien entsprechend verschoben werden. Die SCHOTTKY-Barrierenhöhe ϕ_{SB} wird dagegen nur geringfügig größer. Bei sehr hohen Sauerstoffpartialdrücken, wie z.B. an Luft, wird n sehr groß und es erfolgt keine Änderung der Bandverbiegung $-e\Delta V_{\text{S}}$ bei Variation der Spannung. Jetzt werden nur noch die Grenzflächenzustände umgeladen.

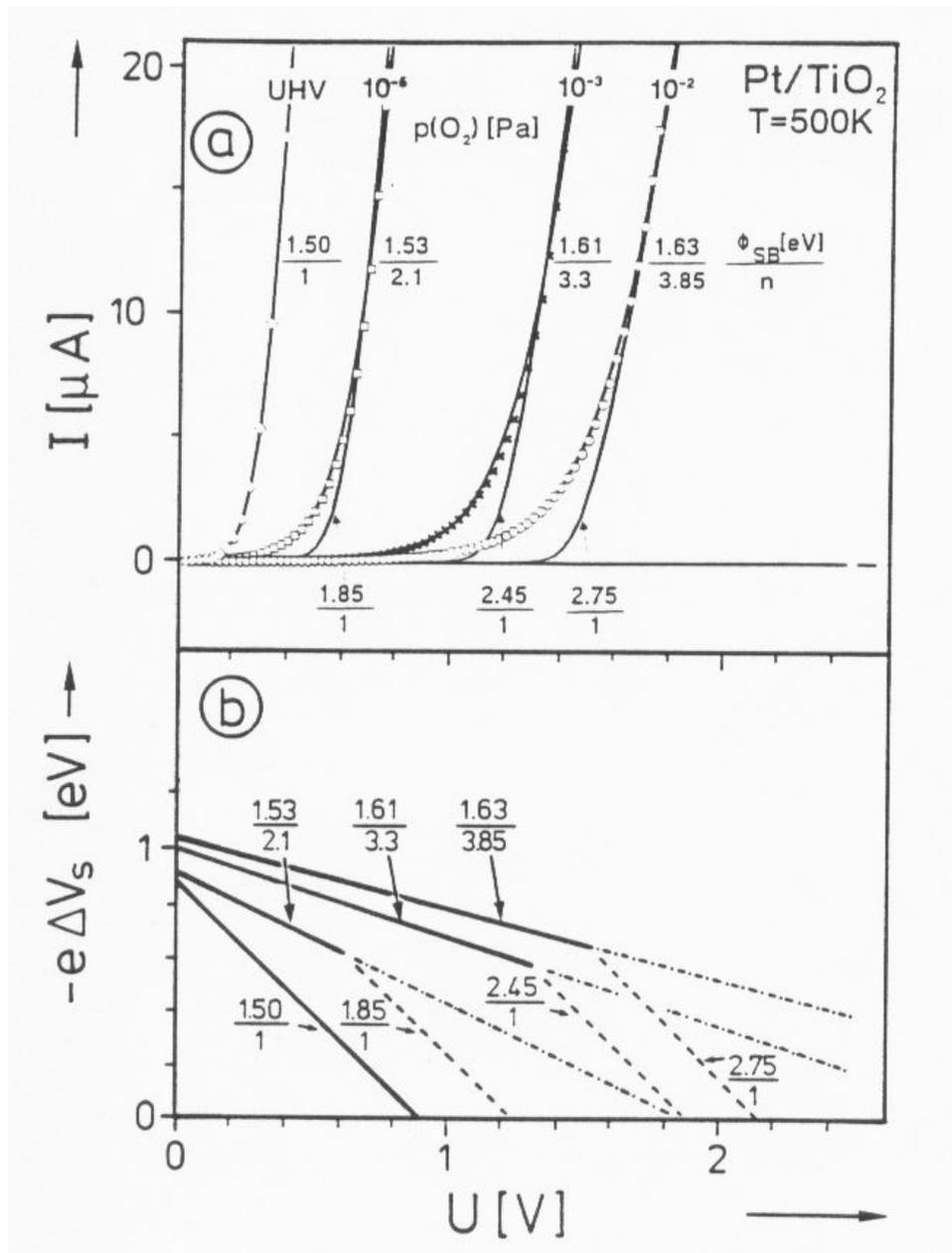


Abbildung 11: a) Experimentell bestimmte (Symbole) und nach Gl. (4) bis Gl. (11) berechnete Strom-Spannungs-Kennlinien der Pt/TiO₂(110) Grenzfläche unter UHV-Bedingungen und als Funktion des Sauerstoff-Partialdruckes p_{O_2} . Die SCHOTTKY-Barriere ϕ_{SB} und der Idealitätswert n sind angegeben. Übereinstimmung der I-U-Daten über den gesamten Spannungsbereich ergibt sich bei Anwesenheit von Sauerstoff nur bei Idealitätswerten $n > 1$. b) Bandverbiegung $-e\Delta V_s$ an der Pt/TiO₂(110)-Grenzfläche als Funktion der Spannung U . Bei jeder Strom-Spannungs-Kennlinie lassen sich bei höheren Spannungen der Idealitätswert n und die SCHOTTKY-Barriere ϕ_{SB} nicht eindeutig bestimmen (aus [17]).

2.3 Das Rastertunnelmikroskop

Das Rastertunnelmikroskop (engl. **Scanning Tunneling Microscope**, STM) wurde im Jahre 1982 von BINNIG und ROHRER entwickelt, die im Jahre 1986 dafür auch den Nobelpreis für Physik erhielten. Es wurde erstmals zur Abbildung atomar aufgelöster Oberflächenstrukturen eingesetzt [29, 30, 31, 32].

Das STM bildet die untersuchte Oberfläche indirekt ab, indem es das Objekt systematisch mit einer elektrisch leitenden Spitze abrastert. Der Abstand dieser Spitze zur Probenoberfläche wird dabei so gering gehalten, dass die Elektronen zwischen Spitze und Probe ausgetauscht werden („Tunneleffekt“). Dieser Vorgang erfolgt in der Regel bei einer Distanz von wenigen Ångström. Wird nun eine elektrische Spannung zwischen dem zu untersuchenden Objekt und der Tunnelspitze angelegt, kann ein Strom, der so genannte Tunnelstrom, fließen. Die Stromstärke hängt dabei exponentiell vom Abstand zwischen Tunnelspitze und Probenoberfläche ab. Für jeden abgerasterten Punkt lässt sich so dieser Abstand rekonstruieren und damit ein dreidimensionales Bild der Oberfläche erstellen.

2.3.1 Der Tunneleffekt

Unter dem Tunneleffekt versteht man den quantenmechanischen Effekt, der den Teilchen die Überwindung endlicher Barrieren erlaubt. Unter endlichen Barrieren versteht man, dass diese zum einen energetisch endlich hoch und zum anderen räumlich endlich breit sind. Das ist nach den Vorstellungen der klassischen Physik nicht möglich. Die Barrieren wären für diese Teilchen unüberwindbar. Die Theorie des Tunneleffekts ist letztlich eine Theorie der Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen eine Potentialbarriere endlicher Höhe V_0 überwindet, wenn seine eigene Energie E kleiner als die Barrierenhöhe ist.

Zur anschaulichen Erklärung dieser Theorie soll hier zunächst das eindimensionale Modell anhand der Abbildung 12 erläutert werden. Die stationäre Schrödingergleichung für diesen Fall lautet:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + (E - V)\psi = 0 \quad (12)$$

Die Potentialbarriere lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$V(x) = V_0\Theta(a - |x|) \quad (13)$$

wobei V_0 die Höhe, $d = 2a$ die Breite und $E < V_0$ sei. $\Theta(x)$ stellt hier die Heaviside Funktion dar, mit $\Theta(x) = 0$ für $x \leq 0$ und $\Theta(x) = 1$ für $x > 0$.

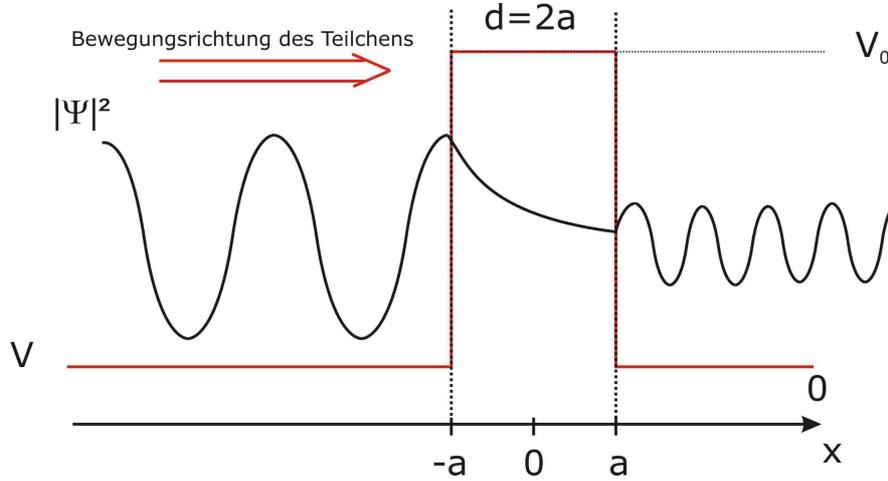


Abbildung 12: Tunneleffekt in der eindimensionalen Näherung: Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi|^2$ eines von links auf eine Potentialbarriere V_0 treffenden Teilchens.

Stellt man die Teilchen statt eines Wellenpakets durch eine ebene Welle dar, ergibt sich für den Fall eines von links einfallenden Teilchens folgender Gleichungsansatz:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{für } x < -a \\ Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x} & \text{für } -a < x < a \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & \text{für } x > a \end{cases} \quad (14)$$

mit den Wellenzahlen $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ und $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$.

Nach kurzer Rechnung folgt daraus für den Tunnelstrom I_T :

$$I_T \sim e^{-2\kappa d} \quad (15)$$

Formel (15) sagt aus, dass das Teilchen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Potentialbarriere überwindet oder durchtunnelt. Im Unterschied zur klassischen Physik erhält man auch für den Fall, dass $E < V_0 < \infty$ ist, eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2 > 0$ des Teilchens rechts von der Potentialbarriere. Außerdem gibt Formel (15) auch den exponentiellen Zusammenhang zwischen Tunnelstrom I_T und Dicke d der Barriere an. Diese Beschreibung gilt allerdings zunächst nur für den eindimensionalen Fall einer kastenförmigen Potentialbarriere. Bei der Rastertunnelmikroskopie erfolgt dagegen das Tunneln zwischen einer leitfähigen Festkörperoberfläche und einer Metallspitze. Die zu durchtunnelnde Barriere ist in diesem Fall der Vakuumpalt zwischen der Festkörperoberfläche und der Tunnelspitze. Das ist zwar kein Rechteckpotential, doch lässt sich der

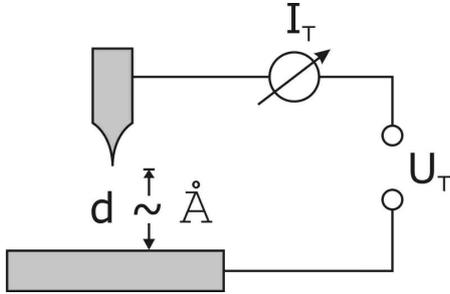


Abbildung 13: Prinzipielle Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops. Die STM-Spitze ist nur einige Ångström von der Oberfläche der Probe entfernt. Wird zwischen Spitze und Probe eine Spannung U_T angelegt, fließt ein kleiner Tunnelstrom I_T .

gleiche exponentielle Zusammenhang wie in Gleichung (15) zwischen Tunnelstrom I_T und der Breite d der Barriere feststellen [33, 34, 35, 36].

Wie bereits angedeutet, wird bei der Rastertunnelmikroskopie eine metallische Spitze bis auf einen Abstand d an die leitende Probenoberfläche angenähert und zwischen der Spitze und Probe eine Spannung U_T angelegt. Durch den Tunneleffekt fließt bereits ohne eine direkte Berührung von Spitze und Probe ab einem gewissen Abstand ein Tunnelstrom. Dieser Abstand beträgt meist nur wenige Ångström. In Abbildung 13 ist eine solche Anordnung dargestellt.

Nutzt man nun eine atomar scharfe Tunnelspitze, findet die Wechselwirkung der Probe mit lediglich einem einzelnen Atom der Spitze statt. Auf diese Weise kann die lokale elektronische Zustandsdichte der Oberfläche durch den Tunnelstrom bestimmt werden. Wird die Tunnelspitze parallel zur Oberfläche bewegt und der Strom gleichzeitig gemessen, beobachtet man eine Änderung der lokalen Zustandsdichte der Probenoberfläche. Daher wird beim Abrastern der Oberfläche durch die Spitze ein atomar aufgelöstes Bild der Oberfläche gewonnen. Abbildung 14 zeigt den Tunnelvorgang zwischen einer Tunnelspitze und einer metallischen Probe mit Hilfe der elektronischen Bandstruktur. Durch Anlegen einer positiven Spannung U_T an die Spitze wird das FERMI-Niveau $E_{F,S}$ der Spitze um den Betrag U_T gegenüber dem FERMI-Niveau $E_{F,P}$ verschoben. In der Abbildung 14 werden die Austrittsarbeiten der Probe und Spitze durch ϕ_P und ϕ_S bezeichnet, die Vakuumniveaus durch $E_{Vac,P}$ und $E_{Vac,S}$. Da durch die Absenkung des FERMI-Niveaus in der Spitze nun energetische Zustände unbesetzt, in der Probe dagegen Zustände dieser Energie besetzt sind, können Elektronen aus diesen Zuständen in die Spitze tunneln. Dabei ergibt sich der in Abbildung 14 dargestellte Strom I_T . Wird die Spannung umgepolt, ist also die Probe auf negativem Potential gegenüber der Tunnelspitze, können nun Elektronen aus den besetzten Zuständen der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe tunneln.

Das letztlich doch sehr vereinfachte eindimensionale Modell beschreibt die experimentellen Ergebnisse qualitativ bereits sehr gut. Für den Tunnelstrom gilt in

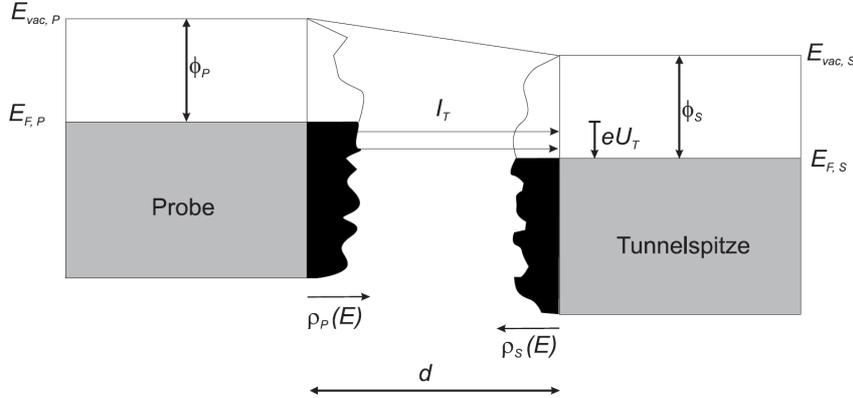


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Tunnelprozesses zwischen einer Tunnelspitze und einer metallischen Probe im Bänderschema mit Zustandsdichten der Probe (ρ_P) und der Spitze (ρ_S). Die besetzten Zustände sind unterhalb des FERMI-Niveaus E_F schwarz markiert.

Analogie zur Gleichung (15) die Beziehung

$$I_T \sim U_T e^{-A\sqrt{\phi}d}, \quad (16)$$

mit:

I_T	Tunnelstrom
U_T	angelegte Tunnelspannung
A	$2\sqrt{2m_e}/\hbar = 1,025 \text{ eV}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$
ϕ	mittlere Potentialbarriere, $(\phi_P + \phi_S)/2$
d	Abstand der Tunnelspitze zur Probenoberfläche

2.3.2 Der Tunnelprozess nach Bardeen

Mit Hilfe eines zeitabhängigen, störungstheoretischen Ansatzes erster Ordnung, entwickelte BARDEEN eine einfache, theoretische Beschreibung des Vakuumtunnels zwischen Spitze und Probe [36]. In diesem Ansatz teilt er zunächst, wie in Abbildung 15 gezeigt, einen Metall-Isolator-Metall(MIM)-Kontakt in zwei Untersysteme mit den Wellenfunktionen ψ_ν für die Probe und ψ_μ für die Spitze auf.

Für jedes Teilsystem wird die stationäre Schrödingergleichung gelöst und auf diese Weise die stationären Zustände ψ_ν und ψ_μ bestimmt. Dann wird der Tunnelpro-

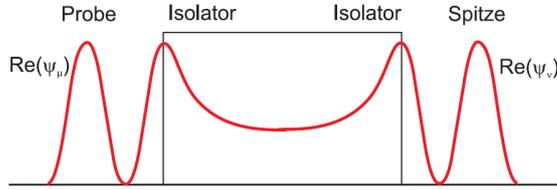


Abbildung 15: Darstellung des Metall-Isolator-Metall-Kontakts nach BARDEEN: dargestellt sind die Realteile der ungestörten stationären Wellenfunktionen der Spitze und der Probe.

zess als zeitliche Störung behandelt, bei dem es zum Übergang eines Elektrons im Anfangszustand ψ_ν der Probe in den Endzustand ψ_μ der Spitze kommt. Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems ist dann:

$$H_G = (H_\nu + H_\mu + H_t) \quad (17)$$

Hier sind H_ν und H_μ die Hamilton-Operatoren der ungestörten Teilsysteme und H_t der Störoperator. Mit FERMIS goldener Regel findet man für den Tunnelstrom:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \rho(E_\mu), \quad (18)$$

wobei $\rho(E_\mu)$ die Endzustandsdichte und $M_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu | H_t | \psi_\nu \rangle$ das Tunnelmatrix-Element darstellt.

2.3.3 Der Tunnelprozess nach Tersoff-Hamann

Während BARDEEN von einem eindimensionalen störungstheoretischen Ansatz ausgeht [36], der die elektronischen Zustände von Tunnelspitze und Probe getrennt in zwei stationären Schrödingergleichungen bestimmt, betrachten TERSOFF und HAMANN den Tunnelstrom im dreidimensionalen Fall [34, 35] und finden:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)(1 - f[E_\nu + eU_T]) |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\mu - E_\nu). \quad (19)$$

E_ν stellt dabei die Energie des Zustandes ψ_ν der Probe in Abwesenheit der Spitze dar, während E_μ die Energie des Zustandes ψ_μ der Tunnelspitze in Abwesenheit der Probe ist. $\delta(x)$ ist hier die Delta-Funktion, die die Werte $\delta(x) = \infty$ für $x = 0$ und $\delta(x) = 0$ für $x \neq 0$ annimmt. $f(E_\mu)$ ist die FERMI-Verteilungsfunktion und gibt die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des Zustands ψ_μ an. Der Ausdruck $[1 - f[E_\nu + eU_T]]$ ist dementsprechend die Wahrscheinlichkeit für die Nichtbesetzung des Zustands ψ_ν . U_T ist die Größe der angelegten Spannung zwischen Probe und Tunnelspitze (Biasspannung) und $M_{\mu\nu}$ das Tunnelmatrixelement.

Geht man von kleinen Spannungen und niedrigen Temperaturen aus, so vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$I_T = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U_T \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F), \quad (20)$$

mit E_F als FERMI-Energie. Für das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ gilt:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_{\mu\nu}^* \nabla \psi_{\nu\mu} - \psi_{\nu\mu} \nabla \psi_{\mu\nu}^*) d\vec{A}. \quad (21)$$

Integriert wird über eine beliebige Fläche im Raum zwischen Tunnelspitze und Probe, also letztlich einer Fläche innerhalb der Vakuumbarriere.

Bislang ist die Herleitung für beliebige Geometrien von Spitze und Probe gültig, die aber während des Tunnelprozesses nicht bekannt sind. TERSOFF und HAMANN nehmen nun eine kugelsymmetrische Spitzengeometrie mit einer räumlich isotropen Spitzenwellenfunktion (s-Orbital) an. Damit erhält man für kleine Biasspannungen U_T , tiefe Temperaturen und der Annahme, dass die Austrittsarbeiten von Spitze und Probe gleich sind, folgenden Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I_T = \frac{32\pi^3}{\hbar} \cdot (e\phi)^2 \cdot U_T \cdot \rho_S \frac{R^2}{\kappa^4} \cdot e^{2\kappa R} \cdot \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_{\nu} - E_F). \quad (22)$$

ρ_S ist die Zustandsdichte pro Einheitsvolumen der Spitze, ϕ die Austrittsarbeit und κ die Abklingkonstante.

Gleichung 22 besagt, dass der Tunnelstrom I_T proportional zur Zustandsdichte

$$\rho_{\nu}(E_F, \vec{r}_0) = \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (23)$$

der Probenoberfläche am FERMI-Niveau E_F ist. Das heißt, dass STM-Aufnahmen, die bei konstanter Leitfähigkeit, also konstanter Bias-Spannung und konstantem Tunnelstrom aufgenommen werden, die Topographie der konstanten Zustandsdichten der Probenoberfläche konturieren. Der Tunnelleitwert σ_T ist dabei proportional zu e^{-2d} . Er hängt also, wie schon im eindimensionalen Fall, exponentiell vom Abstand d ab. Diese Abhängigkeit ermöglicht die hohe vertikale Auflösung des Rastertunnelmikroskops. Eine Abstandsänderung von 1 Å führt bei typischen Tunnelbedingungen zu einer verzehnfachten Änderung des Tunnelstroms.

Weitere Entwicklungen des TERSOFF-HAMANN-Modells beruhen auf der Entwicklung realistischerer Spitzen-Wellenfunktionen. So stellt der s-Orbitalanteil an der Spitzen-Wellenfunktion von Wolframspitzen in der Realität einen eher geringen ($\approx 3\%$) Anteil. Die elektronische Zustandsdichte bei diesen Spitzen wird letztlich durch d-Orbital-Zustände dominiert ($\approx 85\%$) [37], was schließlich dazu führt, dass die Tunnelmatrixelemente, die für die s-Zustände proportional zur Spitzenwellenfunktion $\psi_{mu}(\vec{r}_0)$ sind, für andere Zustände proportional zu einer Ableitung der Wellenfunktion werden. So werden die Matrixelemente z.B. für die p_x -Orbitale proportional zu $\partial\psi_{mu}(\vec{r}_0)/\partial x$. Daher wird in STM-Abbildungen nicht mehr die konstante, lokale Zustandsdichte der Probe dargestellt, sondern vielmehr eine ihrer Ableitungen. Man erhält also eine viel stärkere atomare Korugation, als sie der Konturierung reiner lokaler Zustandsdichten der Oberfläche entsprechen würde.

2.3.4 Das Tunneln bei hohen Biasspannungen: WKB-Näherung

Die Theorie von TERSOFF und HAMANN beruht auf einer Näherung für kleine Biasspannungen. Da bei Halbleitern oder Isolatoren die Bandlücken z.T. verhältnismäßig groß sind, müssen bei Untersuchungen solcher Proben dementsprechend hohe Biasspannungen gewählt werden. Hierfür hat HAMERS auf Basis der WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUIN-Näherung (WKB-Näherung) [38] für planare Tunnelkontakte folgenden Ausdruck für den Tunnelstrom I_T abgeleitet [39]:

$$I_T \sim \int_0^{eU_T} \rho_P(\vec{r}, E) \cdot \rho_S(\vec{r}, E - eU_T) \cdot T(E, eU_T, \vec{r}) dE, \quad (24)$$

mit $\rho_P(\vec{r}, E)$ und $\rho_S(\vec{r}, E - eU_T)$ als Zustandsdichten von Probe (P) und Spitze (S) am Ort \vec{r} mit der Energie E bezogen auf das jeweilige FERMI-Niveau [40]. Für negative bzw. positive Probenspannungen ist $eU_T \leq 0$ bzw. $eU_T \geq 0$. Bei einer Tunnelspannung U_T beträgt die Tunnelwahrscheinlichkeit $T(E, eU_T, \vec{r})$ der Elektronen der Energie E :

$$T(E, eU_T, \vec{r}) = \exp \left\{ \frac{-2d\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\frac{\phi_S + \phi_P}{2} + \frac{eU_T}{2} - E} \right\}. \quad (25)$$

ϕ_S und ϕ_P sind die Austrittsarbeiten von Tunnelspitze und Probenoberfläche, m_e ist die Elektronenmasse. Bei Messungen mit konstantem Tunnelstrom (siehe Abbildung 39a) ist die Kontur, die die Spitze verfolgt, also eine komplizierte Funktion der Zustandsdichten von Probe und Spitze. Trotzdem können einige

Aussagen getroffen werden: Liegt die Oberfläche auf negativem Potential, ist also $eU_T < 0$, wird die Tunnelwahrscheinlichkeit $T(E, eU_T, \vec{r})$ für $E = 0$ maximal. Das bedeutet, dass die Elektronen am FERMI-Niveau der Oberfläche den größten Anteil am Tunnelstrom liefern. Ist die Polung umgekehrt, also $eU_T > 0$, wird die Tunnelwahrscheinlichkeit $T(E, eU_T, \vec{r})$ für eU_T maximal und damit für die Elektronen am FERMI-Niveau der Spitze am größten [41].

2.3.5 Die Rastertunnelspektroskopie (STS)

Die Rastertunnelspektroskopie (engl. **Scanning Tunneling Spectroscopy**, STS) ermöglicht es, lokal elektronische Eigenschaften der Probenoberfläche zu untersuchen. Das ist möglich, da beim Tunneleffekt die drei Variablen (d, U_T, I_T) nach Gleichung 15 voneinander abhängen. Es ergeben sich daher drei Möglichkeiten der Spektroskopie: $I_T(d), U_T(d), I_T(U_T)$. Der jeweils dritte Parameter bleibt konstant. Mit den beiden ersten Spektroskopie-Formen lässt sich die Barrierenhöhe bestimmen. Mit der dritten Form der Spektroskopie kann man Aussagen über die Zustandsdichte erhalten. In diesem Fall nimmt man eine Strom-Spannungs-Kennlinie auf, indem man den Tunnelabstand d festhält und der Tunnelstrom I_T in Abhängigkeit von der Tunnelspannung U_T aufgezeichnet wird. Aus Gleichung 24 kann man für den Tunnelstrom bei konstanter Zustandsdichte von Probenoberfläche und Spitze abschätzen:

$$I_T \sim konst \int_0^{U_T} \exp \left\{ -Ad\sqrt{\phi - eU} \right\} dU, \quad (26)$$

wobei $A = 2\sqrt{2m_e}/\hbar = 1,025 \text{ eV}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$ ist und ϕ die effektive Barrierenhöhe, die sich aus den elektronischen Austrittsarbeiten von Spitze und Probe zusammensetzt. So gilt beispielsweise für eine trapezförmige Tunnelbarriere der Zusammenhang $\phi = (\phi_S + \phi_P)/2$.

Integriert man nun Gleichung 26, ergibt sich:

$$I_T \sim (1 + Ad\sqrt{\phi - eU_T}) \exp \left\{ -Ad\sqrt{\phi - eU_T} \right\} - (1 + Ad\sqrt{\phi}) \exp \left\{ -Ad\sqrt{\phi} \right\}. \quad (27)$$

Wird die einfachste quantenmechanische Behandlung des Tunnelns, beschrieben durch eine rechteckige Potentialbarriere (vgl. Abbildung 12), angewendet, entspricht die scheinbare Barrierenhöhe der mittleren Austrittsarbeit $\frac{1}{2}(\phi_S + \phi_P)$ für sehr kleine Tunnelspannungen $V \ll \phi$.

Häufig sind die mit dem STM bestimmten Werte für die Austrittsarbeit kleiner als die in der Literatur angegebenen Werte. Das liegt daran, dass durch die Bildladung die Barriere gesenkt und abgerundet wird [42]. Die Größe dieses Effekts hängt vom jeweiligen Tunnelabstand ab.

In Abbildung 16 ist der Verlauf dieser Funktionen bei verschiedenen Abständen $d = 7, 8, 9, 10 \text{ \AA}$ und konstanter Barrierenhöhe $\phi = (\phi_{\text{Pt}} + \phi_{\text{W}})/2 = 4,925 \text{ eV}$ dargestellt. Durch Anpassung von (27) an experimentell ermittelte Strom-Spannungs-Kennlinien lassen sich die effektiven Barrierenhöhen für Oberflächen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bestimmen.

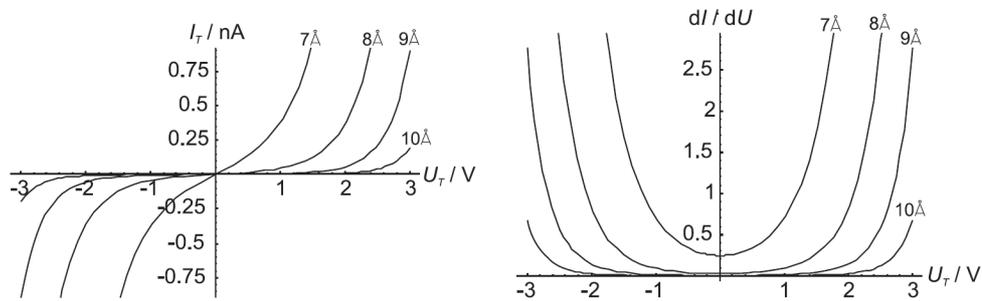


Abbildung 16: links: Strom-Spannungs-Kennlinien $I_T(U)$ bei unterschiedlichen Abständen $d = 7, 8, 9, 10 \text{ \AA}$ und konstanter Barrierenhöhe $\phi = 4,925 \text{ eV}$ berechnet nach Gleichung (16); rechts: erste Ableitung dI/dU der Strom-Spannungs-Kennlinien.

Variiert man bei der Spektroskopie den Tunnelabstand d , so erhält man nach (27) Kennlinien, wie sie in Abbildung 17 zu sehen sind.

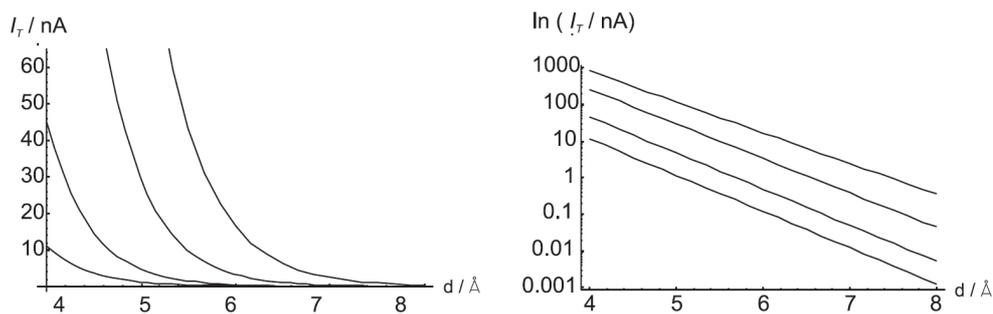


Abbildung 17: links: Strom-Abstands-Kennlinien $I_T(d)$ bei unterschiedlichen Spannungen $U = 0,05; 0,2; 1; 2 \text{ V}$ und konstanter Barrierenhöhe $\phi = 4,925 \text{ eV}$; rechts: natürlicher Logarithmus $\ln(I_T(d))$ des Tunnelstroms gegen den Abstand d .

Im Grenzfall mit $d \rightarrow 0$ geht die ST-Spektroskopie von der Tunnelspektroskopie mit Strom-Spannungs-Kennlinien in eine Strom-Spannungsspektroskopie mit

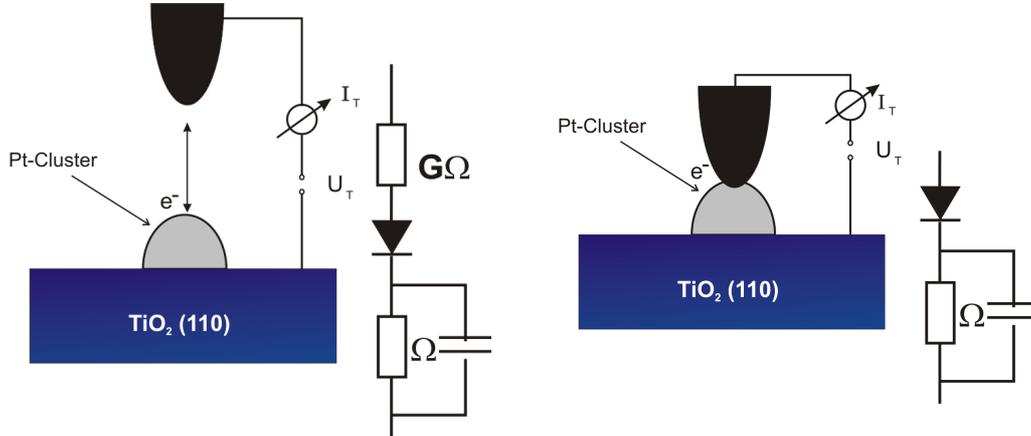


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Rastertunnelspektroskopie (links) und der Punktkontaktspektroskopie (rechts) mit den entsprechenden Ersatzschaltbildern. Bei der ST-Spektroskopie dominiert der Tunnelwiderstand (einige $G\Omega$). Beim Übergang zur Punktkontaktspektroskopie wird dieser Widerstand immer kleiner, bis er schließlich im Kontaktfall zu Null wird.

Punktkontakten über. Der Anteil des Tunnelstroms wird dabei gleich Null. Abbildung 18 zeigt die Ersatzschaltbilder für beide Fälle. Die Punktkontaktspektroskopie wird im Kapitel 2.4 eingehender behandelt.

Aus $I_T(d)$ - oder $U_T(d)$ -Spektren kann die Austrittsarbeit als Barrierenhöhe berechnet werden. Die Aufnahme dieser Spektren erfolgt durch Änderung des Abstands der Tunnelspitze Δd relativ zur Oberfläche an jedem Raster-Punkt. Entsprechend Gleichung 24 folgt für die effektive Barrierenhöhe ϕ aus der exponentiellen Abhängigkeit vom Spitzenabstand d :

$$\phi = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{d \ln I}{dd} \right)^2. \quad (28)$$

2.4 Die Punktkontaktspektroskopie

In den 60er Jahren wurde die Spreading-Resistance-Technik entwickelt, um Diffusionsprofile oder dünne Schichten vorwiegend in der Silizium-Prozesstechnologie elektrisch zu charakterisieren [18]. Dieses Verfahren konnte auf niederohmigen Materialien eingesetzt werden und war auf solchen auch beschränkt. Das Prinzip der Spreading-Resistance-Technik besteht in der Messung des Widerstandes zwischen einer Spitze und einem Rückseitenkontakt oder einer weiteren Spitze. Die laterale Auflösung dieser Technik ist vergleichbar mit dem Spitzenra-

dus der Messspitzen ($5 - 10 \mu\text{m}$) [43]. Während bei der Ein-Spitzenanordnung mit Rückseitenkontakt die Messung sowohl in Durchlass-, als auch in Sperrrichtung betrieben werden kann, erfolgt die Messung bei der Zwei-Spitzenanordnung immer in Sperrrichtung. Die Messspannung liegt bei der Spreading-Resistance-Technik im Bereich von Millivolt. Der Widerstand R_S wird bestimmt durch den Kontaktradius der Spitze a , da die Fläche im Bereich der Kontaktregion am kleinsten ist. Das Verfahren bildet mit der hohen lateralen Auflösung den Ursprung für die Entwicklung der Punktkontakt-Technik.

Anders als bei 4-Punktmessungen besitzt der Kontaktwiderstand bei dieser Technik einen erheblichen Einfluss auf die Messung. So wurden lange Zeit nur geometrische Faktoren, wie z.B. der Kontaktradius a , berücksichtigt [18]. Der Kontaktwiderstand wird aber neben geometrischen Faktoren auch über die Barrierenhöhe des Metall-Halbleiter-Übergangs bestimmt. Unter der Annahme, dass der Barrierenwiderstand näherungsweise proportional zu ρ ist, wird dieser durch einen Faktor k berücksichtigt, der jedoch häufig nicht konstant ist [43]. QUEIROLO [44] führte noch einen additiven Term hinzu, über den der Kontaktwiderstand R_C berücksichtigt wird. Der Spreading-Resistance R_{SR} ergibt sich in der Zwei-Spitzenanordnung dann zu [44]:

$$R_{SR} = k \frac{\rho}{2a} + 2R_C \quad (29)$$

Diese Näherung geht aber von idealen geometrischen Kontaktverhältnissen aus und vernachlässigt Grenzschichten, wie z.B. Oxidschichten an der Oberfläche. Unter realen experimentellen Bedingungen werden aber in der Regel Grenzschichten vorhanden sein, die einen guten Kontakt zum „bulk“ Material verhindern und damit deutlichen Einfluss auf die Messung ausüben können [43]. Mikrorauigkeiten an der Spitze können eine solche Oberfläche effektiv durchstoßen und so einen guten Kontakt ausbilden [45]. Neuere Untersuchungen zeigen, dass sich hierbei mehrere Mikrokontakte ausbilden, die den eigentlichen Kontakt zum „bulk“ Material herstellen [46, 47, 48]. Auf diese Art und Weise erhält man einerseits einen guten Kontakt zum „bulk“ Material, aber die tatsächliche Kontaktfläche ist andererseits unter diesen Umständen nicht mehr zu ermitteln. Einen Ausweg bietet ein „effektiver“ Kontaktradius, der durch die Summe aller wirksamen Mikrokontakte bestimmt wird und durch eine Kalibrierung ermittelt werden muss [43]. Der Spreading-Resistance wird also nicht nur vom Widerstand ρ bestimmt, sondern stellt sich als eine Summe aus Barrierenwiderstand, Kontaktwiderstand und der effektiven Kontaktfläche dar. Der Barrierenwiderstand k (vgl. Gleichung 29) ist selbst wieder eine Funktion von ρ und daher nicht unbedingt konstant [43]. Da der Kontaktwiderstand und die effektive Kontaktfläche ebenfalls unbekannt sind, stellt Gleichung 29 nur eine allgemeine Modellvorstellung dar, aus der selbst nur schwer quantitative Aussagen zum Widerstand gezogen werden können.

Eine weitere Variante der Spreading-Resistance-Technik stellen YOUNG et al.

[49] in einer Arbeit Ende der 80er Jahre vor. Dazu wurde nur eine Spitze in Durchlassrichtung und ein großflächiger Rückseitenkontakt in Sperrrichtung geschaltet. Es wurde ferner berichtet, dass eine Kalibrierung und I - U -Messungen durchgeführt wurden. Diese experimentellen Details sind jedoch nur erwähnt und nicht näher gezeigt worden. In einer weiteren Arbeit von YOUNG et al. [50] wurde diese Technik eingesetzt, um p-leitendes GaAs zu charakterisieren. Auch hier fanden sich zur Technik selbst nur wenige Informationen.

Anfang der 90er Jahre setzten SIEGEL et al. [51, 52] dieses Verfahren ein, um den Zusammenhang zwischen mesoskopischen elektrischen Inhomogenitäten und der Hallbeweglichkeit aufzuzeigen. Hier wurde für diese spezielle Modifikation der Spreading-Resistance-Technik der Begriff „Punktkontakt-Verfahren“ eingeführt, der sich dann durchgesetzt hat. Bei diesen Untersuchungen stand aber nicht das Verfahren im Vordergrund, so dass die prinzipiellen Fragen zu dieser Technik nicht näher betrachtet werden mussten.

Systematische Untersuchungen zum Punktkontakt-Verfahren veröffentlichten erstmals HUBIK et al. [53, 54]. Sie leisteten einen ersten Beitrag zum Verständnis der Transportmechanismen. Insbesondere aus den Strom-Spannungs-Kennlinien ergaben sich interessante Aspekte. So wurde zunächst festgestellt, dass die Kennlinien bei mittleren und höheren Spannungen eine deutliche Abhängigkeit von der Polarität der Spitze aufweist. Bei positiver Polarität der Spitze war der Strom deutlich höher als bei negativer Polarität, so dass eine Durchlass- und Sperrrichtung unterschieden werden konnte. Die Kennlinie in Durchlassrichtung wurde in drei charakteristische Bereiche eingeteilt:

1. Kleine Spannung ($< 0,2 \dots 0,5$ V): die I - U -Charakteristik zeigte ein lineares Verhalten und war unabhängig vom Probenwiderstand.
2. Mittlere Spannung (≈ 1 V): In der doppelt-logarithmischen Auftragung der Kennlinie war in der Nähe dieser Spannung ein starker Anstieg des Stromes - auch als Current-Step bezeichnet - erkennbar. Die Spannung, bei der dieser „Current-Step“ einsetzte, war vom Widerstand der Probe und von der Position der Spitze abhängig.
3. Hohe Spannung (> 10 V): Bei diesen Spannungen war der Strom unabhängig von der Position der Spitze und zeigte häufig einen Exponenten von $3/2$.

Da der Strom bei kleinen Spannungen unabhängig vom Probenwiderstand war, wurde gefolgert, dass der Strom durch die Oberflächenbarriere bestimmt wird. Wie aber diese Folgerung mit dem linearen Verhalten der Kennlinie zu vereinbaren ist, wurde nicht erläutert. Der Current-Step, der je nach Probenwider-

stand bei verschiedenen Spannungen einsetzte, ist als Durchbruch durch die Oberflächenbarriere interpretiert worden. Bei einer Messspitze, die in Durchlassrichtung betrieben wird, erscheint diese Formulierung etwas irreführend. Aus der 3/2-Abhängigkeit der Kennlinie bei hohen Spannungen wurde gefolgert, dass der Strom durch eine Raumladungszone, verursacht durch Trägerinjektion von der Spitze in die Probe, begrenzt wird. Die Unabhängigkeit der Kennlinie von der Spitzenposition ist auch auf diese Raumladungszone zurückgeführt worden. Diese Ergebnisse und Überlegungen liefern wertvolle Ansatzpunkte, aber die möglichen Transportmechanismen sind nur sehr grob skizziert.

2.5 Die Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) ist eine oberflächensensitive Methode zur chemischen Analyse der Probenoberfläche. Sie beruht auf dem von Pierre Auger, einem französischen Physiker, im Jahre 1925 entdeckten Auger-Effekt [55, 56, 57, 58].¹

2.5.1 Der Auger-Effekt

Der Auger-Effekt ist ein strahlungsloser Übergang eines Elektrons in der Elektronenhülle eines Atoms. Wird ein Elektron aus einer inneren Schale eines Atoms durch ein Photon oder Elektron (Primärelektron) mit ausreichender Energie getroffen, kann es aus der Atomhülle herausgelöst werden (Ionisation). Der nun freigewordene Platz wird innerhalb sehr kurzer Zeit aufgrund seiner niedrigen energetischen Lage durch ein Elektron aus einem höheren Energieniveau wieder besetzt. Typische Relaxationszeiten für diesen Prozess liegen in der Größenordnung von einigen fs ($1 \cdot 10^{-15}$ s) [60]. Die Energiedifferenz der beteiligten Niveaus muss natürlich abgeführt werden. Dieser Übergang kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen: strahlend unter Aussendung eines Photons mit entsprechender Energie (charakteristische Röntgenstrahlung), oder aber strahlungslos, indem die Energie an ein anderes Elektron übertragen wird, das das Atom als sog. „Auger-Elektron“ verlässt. Man spricht in diesem Fall auch von einer zweifachen Ionisation des Atoms.

¹Andere Quellen im Internet datieren die Entdeckung dieses Effekts auf das Jahr 1923 durch Lise Meitner [59]:

http://de.wikipedia.org/wiki/Pierre_Auger

http://en.wikipedia.org/wiki/Lise_Meitner

<http://www.atomicarchive.com/Bios/Meitner.shtml>

<http://www.lepla.edu.pl/de/modules.php?name=Activities&file=m22>

<http://www.malaspina.org/home.asp?topic=/search/details&lastpage=./search/results&ID=386>

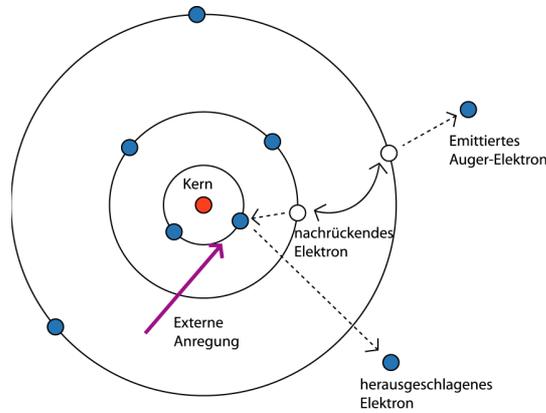


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Auger-Effekts (KLM-Auger-Prozess) aus [61].

Die Energie des Auger-Elektrons ist nicht mehr von der Energie des Primärelektrons oder des Photons abhängig, sondern allein abhängig von den Energieniveaus des beteiligten Atoms. Sie ergibt sich aus drei Energiebeiträgen: dem Energieniveau des ursprünglich unbesetzten Zustands, dem Ausgangsniveau des Elektrons, das den Zustand füllt, sowie dem Ausgangsniveau des Augerelektrons:

$$E_{\text{kin}} = E_K - E_L - \phi_A, \quad (30)$$

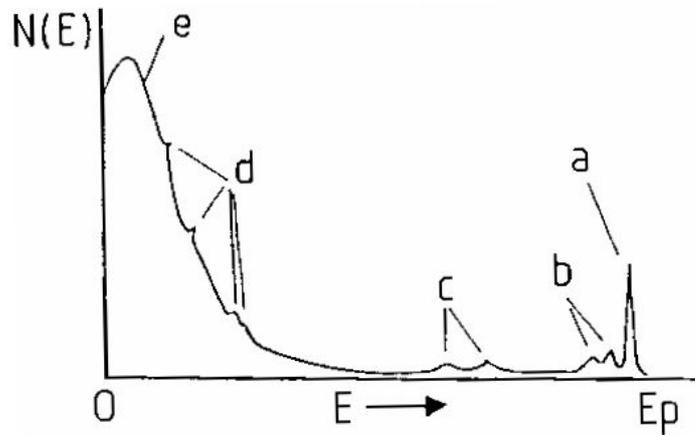
wobei ϕ_A die Austrittsarbeit des einfach ionisierten Ions ist, E_K und E_L die Energien der beteiligten Zustände sowie E_{kin} die Energie des Auger-Elektrons.

Die Benennung der möglichen Übergänge wird daher nach den beteiligten Elektronen benannt: wird ein Elektron aus der K-Schale heraus gelöst, der freiwerdende Platz durch ein Elektron der L-Schale gefüllt und ein Elektron der M-Schale ausgestrahlt (siehe Abbildung 19), wird dieses Elektron als KLM-Auger-Elektron bezeichnet.

Eine andere Bezeichnung für den Auger-Effekt ist „innere Photoeffekt“. Dieser Bezeichnung liegt die Vorstellung zugrunde, dass ein Röntgenquant zunächst emittiert und dann sofort wieder von dem selben Atom absorbiert wird und so zur Emission des Auger-Elektrons führt. Jedoch ist dies nur eine Modellvorstellung. Da der Auger-Effekt ein strahlungsfreier Prozess ist, müssen bei den Übergängen keine Auswahlregeln berücksichtigt werden.

Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Auger-Elektrons bei Anregung eines Atoms ist stark von der Ordnungszahl Z des Atoms abhängig. So ist die Wahrscheinlichkeit für kleine Z , also leichte Elemente deutlich größer als bei Elementen mit großem Z . Bis zu einer Ordnungszahl von 30 dominiert der Auger-Effekt, bei schwereren Elementen überwiegt die Relaxation durch strahlende Übergänge, also unter Abstrahlung eines Röntgenquants.

Abbildung 20: Energiespektrum von Elektronen, die von einer mit Elektronen angeregten Oberfläche emittiert werden [62].



2.5.2 Die Auger-Elektronen-Spektroskopie

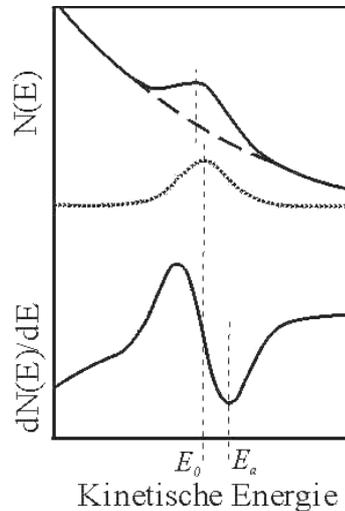
Die Energie der Auger-Elektronen hängt, wie in Abschnitt 2.5.1 bereits beschrieben, ausschließlich von den Energieniveaus der betroffenen Atome ab. Damit ist diese Energie eine Art "Fingerabdruck" der Atome, und man kann, wenn man diese Energien detektiert, die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche bestimmen.

Dazu wird die Probenoberfläche mit einem einfallenden Elektronenstrahl angeregt, dessen Elektronen eine kinetische Energie zwischen 1 und 10 keV besitzen. Die beim Relaxationsprozess entstehenden Auger-Elektronen werden mit einem Energieanalysator detektiert. In solch einem Spektrum unterscheidet man (siehe Abbildung 20):

- a) elastisch gestreute Elektronen
- b) Primärelektronen (Plasmonenanregung)
- c) Primärelektronen (Ionisation der Atome)
- d) Auger-Elektronen
- e) „wahre“ Sekundärelektronen

Die gemessenen Peaks lassen sich in drei Gruppierungen einteilen: Die Primärelektronen setzen sich aus den elastisch und inelastisch gestreuten Elektronen zusammen. Zu den inelastisch gestreuten zählen Elektronen aus Plasmonenanregungen und die Elektronen, die Atome ionisiert haben. Zu den Sekundärelektronen gehören alle Elektronen, die bei der Ionisation von Atomen freigesetzt werden.

Abbildung 21: Verdeutlichung der differentiellen Darstellungsweise in AES-Spektren [63].



Die dritte Gruppe bilden die gewünschten Auger-Elektronen, die die Information über die Zusammensetzung der Probe liefern.

Auger-Peaks sind verhältnismäßig klein und gehen im breiten Peak der Sekundärelektronen regelrecht unter. Aus diesem Grund wird bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie die differentielle Darstellung genutzt (vgl. Abbildung 21), und obwohl die eigentliche kinetische Energie der Auger-Elektronen dem Mittelwert des integralen Peaks (E_0) entspricht, wird im Regelfall die Energie des Minimums der Ableitung (E_a) angegeben. Die gemessenen Peakhöhen der einzelnen Energiewerte der Auger-Elektronen sind im Allgemeinen proportional zur Oberflächenkonzentration der zugehörigen Elemente. Damit kann eine quantitative Analyse durch den Vergleich der gemessenen Peakhöhen mit denen von Standardproben und bekannter chemischer Zusammensetzung durchgeführt werden.

2.5.3 Die Oberflächensensitivität

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie zeichnet sich durch eine sehr hohe Oberflächensensitivität aus, die typischerweise nur die obersten Atomlagen umfasst bzw. wenige bis einige zehn Å beträgt. Das liegt zum einen an der geringen Reichweite der Elektronen des anregenden Elektronenstrahls, zum anderen an den Auger-Elektronen selbst. Ein gutes Maß für die Reichweite stellt die mittlere freie Weglänge λ dar, die sowohl energie-, als auch materialabhängig ist. Sie beschreibt die Strecke, die ein Elektron im Mittel zurücklegt, bevor es inelastisch gestreut wird. Damit legt sie die Austritts- bzw. Eintrittstiefe der Elektronen fest.

Die Abbildung 22 zeigt eine „Universalkurve“ der mittleren freien Weglänge von

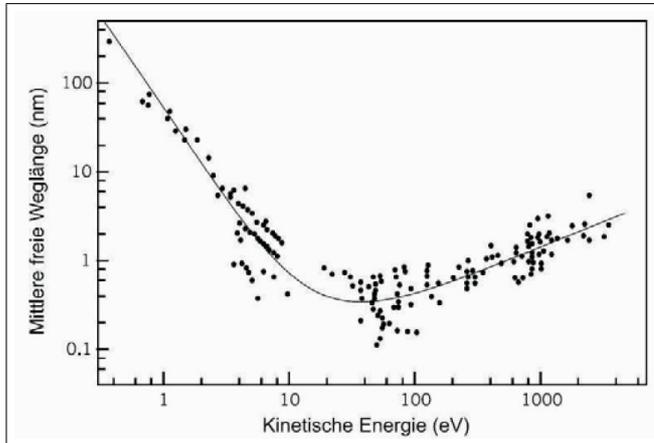


Abbildung 22: Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper, in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie (aus [64]).

Elektronen im Festkörper, die den groben Zusammenhang verdeutlicht: Für die bei AES benutzten Anregungsenergien (2 - 3 keV) kann eine Eindringtiefe der anregenden Elektronen von < 10 nm abgelesen werden.

2.6 Die Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Die am weitesten verbreitete Methode zur Charakterisierung langreichweitiger Ordnung periodischer Strukturen auf Kristalloberflächen ist die Beugung langsamer Elektronen (engl.: **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction, LEED).

Bei der Reflexion von langsamen Elektronen an Ni-Kristallen konnte 1927 erstmals von DAVISSON und GERMER [65] die von DE BROGLIE 1924 aufgestellte Hypothese der Materiewellen [66] nachgewiesen werden. Nach dieser Hypothese wird die Wellenlänge λ eines Teilchens mit dem Impuls p durch die DE BROGLIE-Beziehung beschrieben als:

$$\lambda = \frac{\hbar}{p} \quad (31)$$

Für Geschwindigkeiten, die wesentlich kleiner sind als die Lichtgeschwindigkeit c , kann man in Formel 31 den klassischen Impuls des Elektrons einsetzen und erhält damit:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \quad \text{bzw.} \quad \lambda [\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150,4}{E [\text{eV}]}} \quad (32)$$

mit:

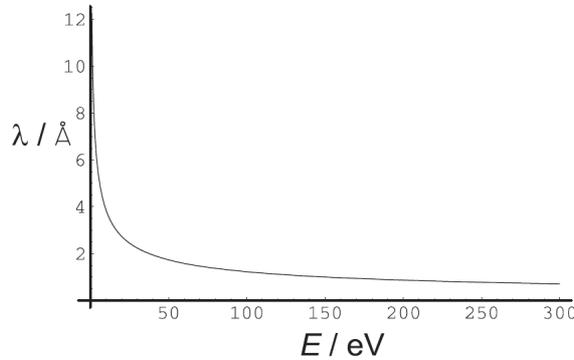


Abbildung 23: Zusammenhang zwischen der Energie eines Elektrons und der zugehörigen Wellenlänge nach der DE BROGLIE-Beziehung (aus [20]).

m_e	Masse des Elektrons
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum
v	Geschwindigkeit des Elektrons
E	Energie des Elektrons

In Abbildung 23 ist der Zusammenhang zwischen der Energie der Elektronen und deren Wellenlänge dargestellt. Für Elektronen mit einer Energie $E = 10 - 500$ eV ergibt sich aus Gleichung 32 eine Materiewellenlänge von $\lambda = 3,9 - 0,9$ Å. Diese Wellenlängen liegen in der Größenordnung der Atomabstände eines Festkörperrgitters.

Bei einem LEED-Experiment werden Elektronen mit einer kinetischen Energie zwischen $10 - 500$ eV senkrecht auf die Oberfläche eines Kristalls beschleunigt. Wie in Abschnitt 2.5.3 in Abbildung 22 gezeigt wurde, beträgt die mittlere freie Weglänge von Elektronen dieser Energie nur wenige Atomlagen. Aus diesem Grund sind sowohl LEED, als auch AES bei kleinen Elektronenenergien besonders oberflächensensitiv. Bedingt durch die geringe Eindringtiefe der Elektronen können diese Experimente aber nur in Reflexion durchgeführt werden.

Geht man von einem idealen Kristall aus, so bilden die Oberflächenatome ein vollständiges, kristallographisch definiertes Gitter, das durch die Periodizität im Kristallinneren vorgegeben ist. Analog zur Röntgenbeugung werden die Elektronen an diesem Kristallgitter gebeugt. Als Detektor dient ein System aus konzentrisch angeordneten halbkugelförmigen Gittern und einem dahinter liegenden Leuchtschirm (siehe Abbildung 24). Die von der Probe reflektierten Elektronen werden durch dieses Gittersystem nachbeschleunigt und gefiltert. Auf dem Leuchtschirm können dann die konstruktiv interferierenden Elektronen als Beugungsreflexe beobachtet werden.

Diese Beugungserscheinungen kann man durch verschiedene Modelle und Ansätze beschreiben [67]. Eine grundlegende Beschreibung kann im Rahmen der so ge-

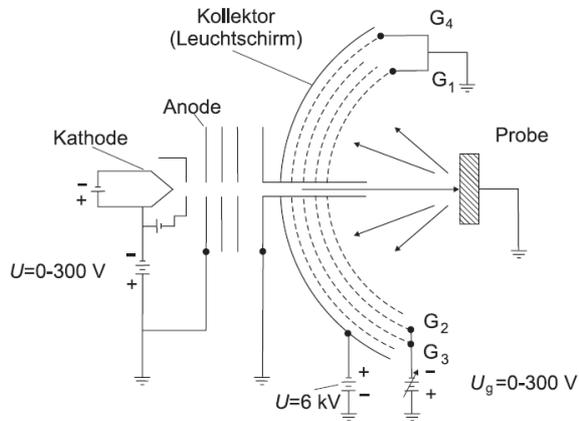


Abbildung 24: Aufbau des LEED-Systems: Der Leuchtschirm wird von der Kathodenseite, in der Abbildung von links aus beobachtet. (aus [20])

nannten kinematischen Näherung (1. BORN'sche Näherung) erfolgen. Hierbei wird die Wechselwirkung der Elektronen mit der Festkörperoberfläche als eine rein elastische Streuung einer ebenen Welle an einem zweidimensionalen Gitter behandelt und die dritte Dimension aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen vernachlässigt. Auf diese Art lässt sich die Geometrie der Beugungsmuster auswerten. Aus der Existenz und der Anordnung der Reflexe wird auf die periodische Struktur der Oberfläche geschlossen.

Für weitergehende Analysen muss eine Mehrfachstreuung der Elektronen mit eingerechnet werden. Das wird in der dynamischen LEED-Theorie gemacht, die hier nicht weiter erörtert werden soll. Mit ihr können Rückschlüsse auf eine ganze Reihe Strukturparameter, wie z.B. Relaxationen der ersten Lagen, gezogen werden.

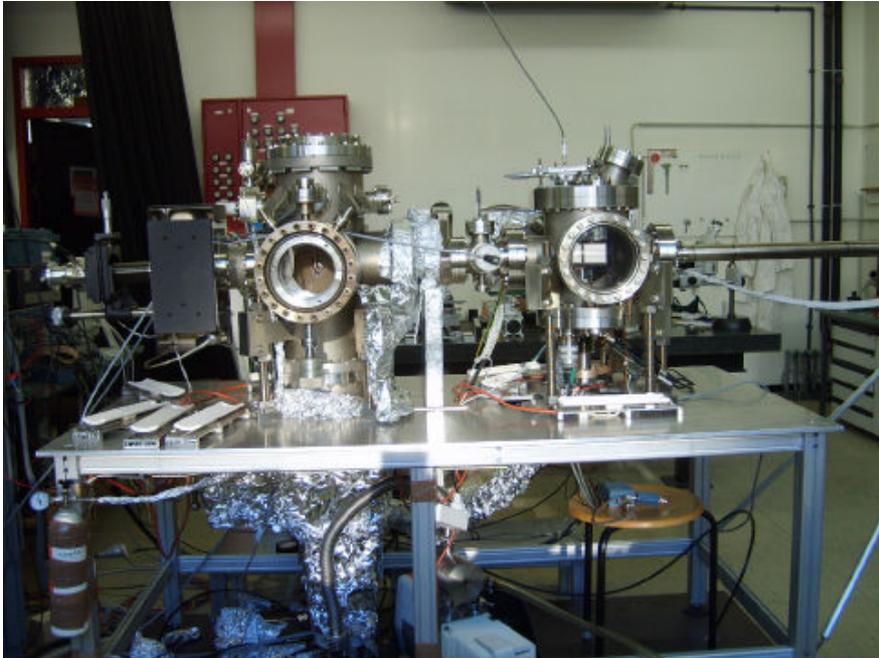


Abbildung 25: Die Ultrahochvakuum-Apparatur (Vorderseite). Beschreibung siehe Text.

3 Experimenteller Teil

Die Experimente zu dieser Arbeit wurden alle im Ultrahochvakuum durchgeführt. Dazu wurde eine Ultrahochvakuumanlage (Abbildungen 25 bis 28) aufgebaut. Dieser Aufbau, sowie die implementierten Präparations- und Untersuchungsmethoden werden im Folgenden unter experimentellen Gesichtspunkten beschrieben.

3.1 Die Vakuumanlage

Der Ultrahochvakuum-Pumpenstand besteht aus zwei Hauptkammern: einer Präparationskammer und einer STM-Kammer, in der sich das selbst gebaute Beetle-STM mit zugehöriger Optik befindet. Die Abbildungen 26 und 27 zeigen den schematischen Aufbau des Gesamtsystems mit den integrierten Untersuchungsmethoden.

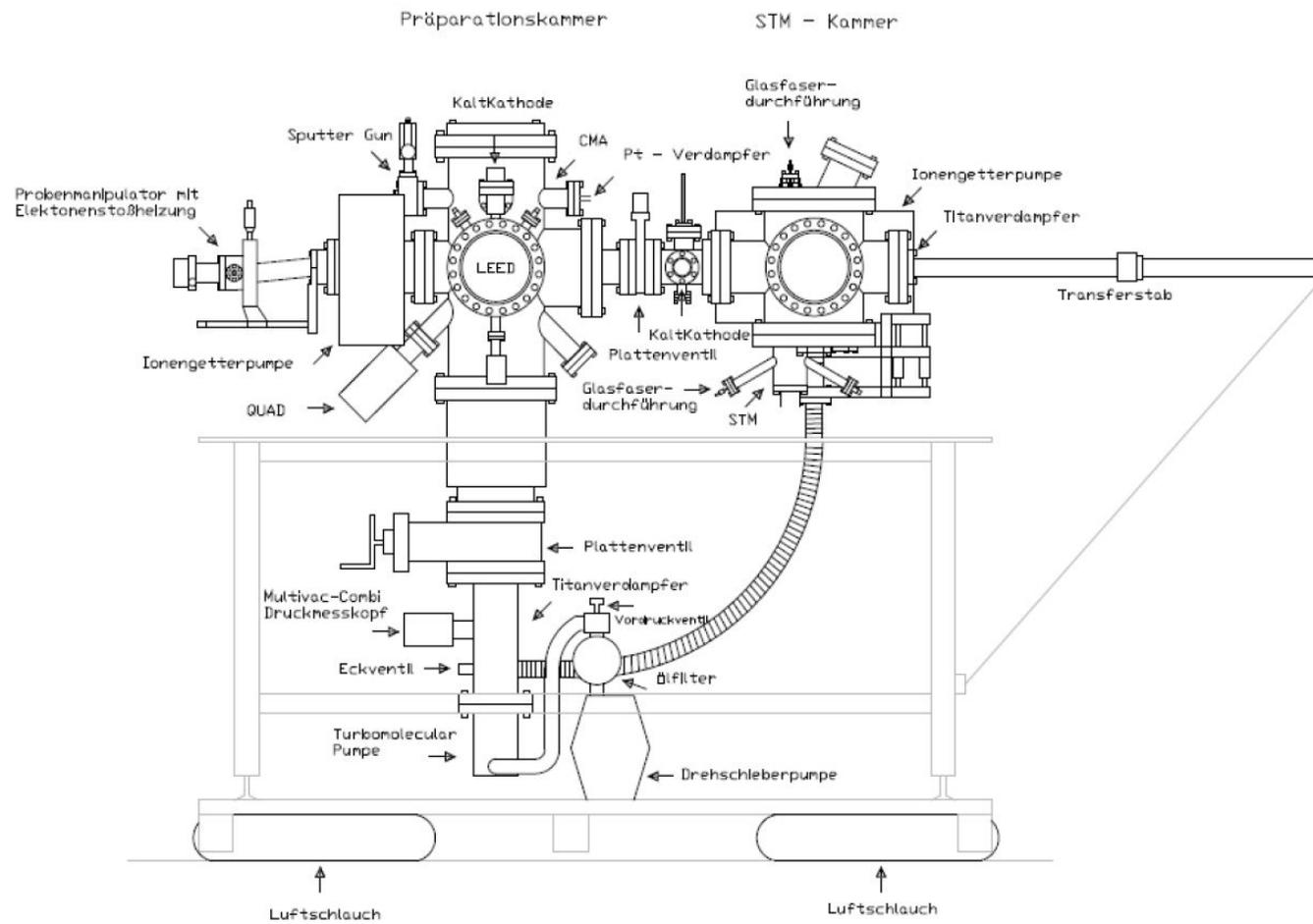


Abbildung 26: Schematische Zeichnung der Ultrahochvakuum-Anlage in der vorderen Seitenansicht.

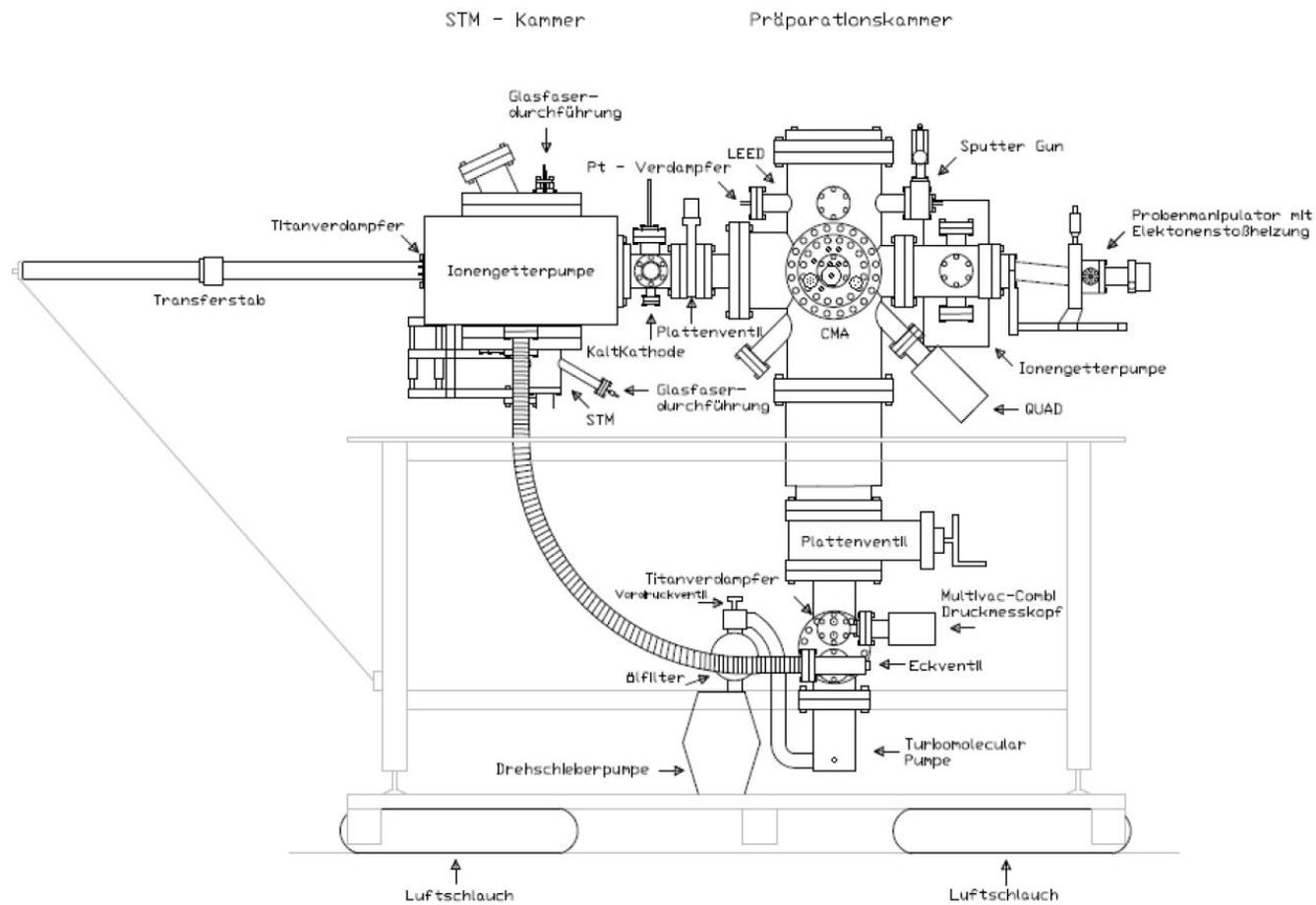


Abbildung 27: Schematische Zeichnung der Ultrahochvakuum-Apparatur in der hinteren Seitenansicht.

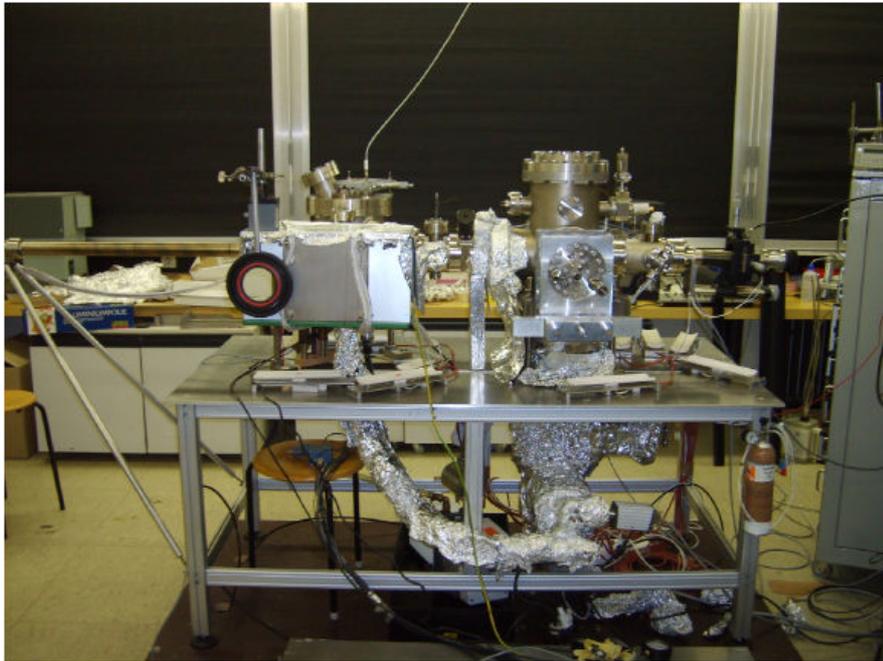


Abbildung 28: Die Ultrahochvakuum-Apparatur (Rückseite). Beschreibung siehe Text.

Die Präparationskammer ist mit einem LEED (MicroLeed WA Technology Cambridge), einem CMA der Firma Riber für Augerspektroskopie sowie der zur Präparation benötigten Heizung (Eigenbau) und Sputtergun (Eigenbau) ausgestattet. Des Weiteren ist ein thermischer Platinverdampfer integriert. Dieser besteht aus drei Platin-Filamenten, die einzeln bestromt und so erhitzt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Platin-Filamente benutzt, die sich durch ihren Durchmesser (0,25 mm und 0,5 mm) unterscheiden. Sie besitzen beide eine Reinheit von 99,9%. Übliche Ströme liegen bei 7 – 9 A für das 0,25 mm-Filament, 16 – 18 A für das 0,5 mm-Filament. Zum kontrollierten Einlassen von Sauerstoff als Reaktionsgas besitzt die Präparationskammer ein Dosierventil. Zur Erzeugung des benötigten Druckbereiches ist an diese Kammer eine Turbomolekularpumpe der Firma Pfeiffer (TMU260 mit TCP121 Steuerung) mit einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe des Typs Alcatel Pascal 2021SD angebracht. Dieses Pumpensystem kann durch ein Plattenventil von der Kammer abgetrennt werden. Während der STM-Messungen müssen die Pumpen abgeschaltet werden, da zum einen die Drehschieberpumpe zu viele und zu starke Schwingungen erzeugt, die den STM-Betrieb eklatant stören würden; die Turbomolekularpumpe wäre durch die schwingungsgedämpfte Aufstellung der UHV-Anlage im STM-Betrieb zu großen Drehmomenten ausgesetzt, die zur Zerstörung der Pumpe führen könnten. Um dennoch während der STM-Messungen einen stabilen Druck gewährleisten zu können, ist die Präparationskammer sowie die STM-Kammer mit je einer Ionengetterpumpe ausgestattet. In der Präparationskammer kommt

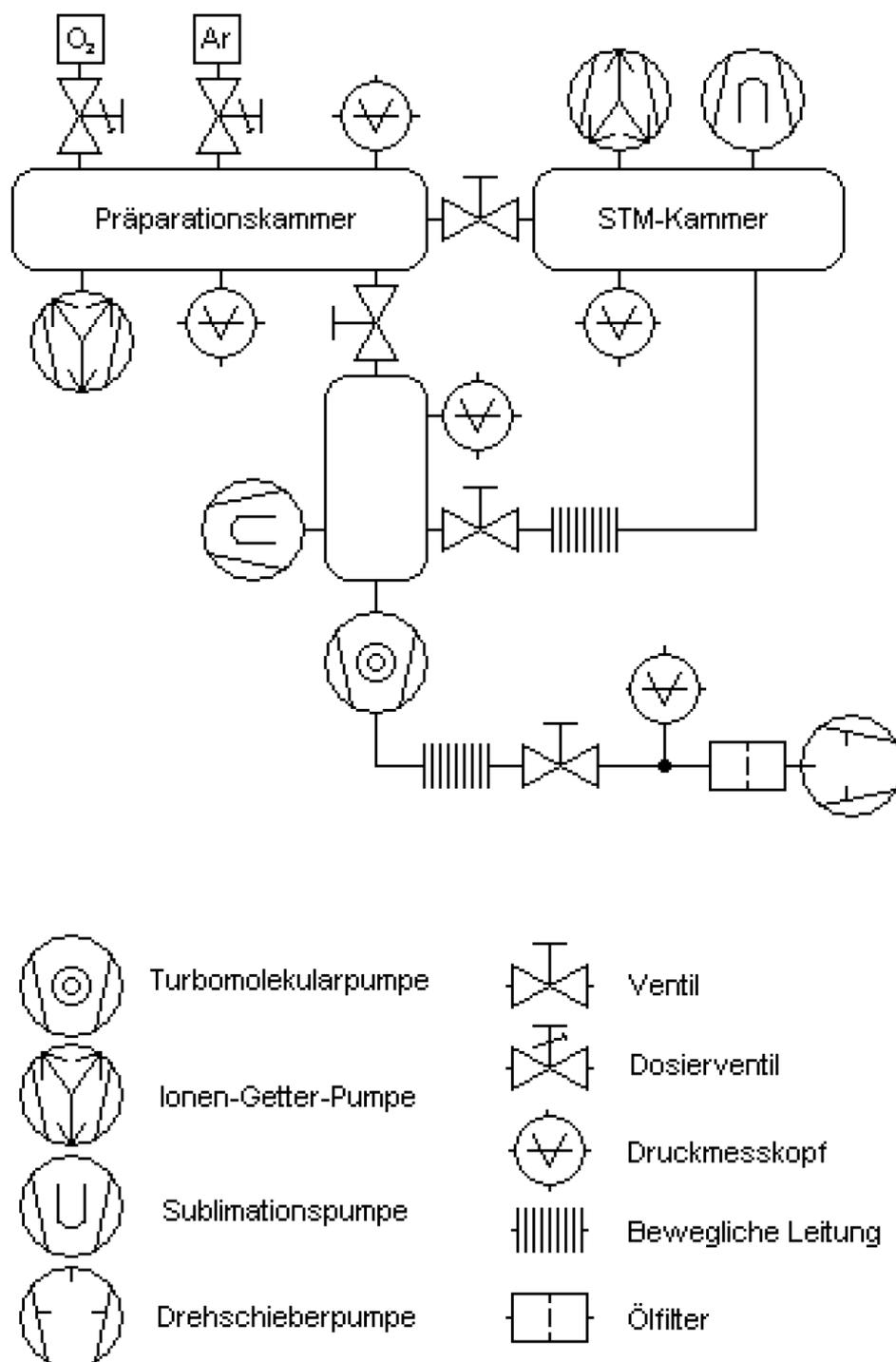


Abbildung 29: Vakuumpfan der Ultrahochvakuum-Apparatur.

eine Varian Starcell (Saugleistung 80 l/s) zum Einsatz, die STM-Kammer wird über eine MECA2000, Modell 200 (Saugleistung 200 l/s) gepumpt. Die STM-Kammer ist über ein Plattenventil direkt mit der Präparationskammer verbunden und kann so ebenfalls mit dem Pumpensystem aus Turbomolekular- und Drehschieberpumpe evakuiert werden. Zusätzlich ist die STM-Kammer auch noch über einen Bypass an dieses Pumpensystem angeschlossen und kann mit einem Eckventil von diesem getrennt werden. Auf diese Art ist es möglich, jede Kammer unabhängig von der anderen mit der Turbo- und Drehschieberpumpe zu betreiben, bzw. mit den Ionengetterpumpen in einem guten Druckbereich zu halten. Die Ionengetterpumpen werden durch zwei Titansublimationspumpen unterstützt, von denen eine mittels einer entsprechenden Steuerung der Firma Riber in regelmäßigen Abständen Titan verdampft. Beide Kammern verfügen ferner über ein Quadrupol-Massenspektrometer. Zur Überwachung des Drucks kommt in jeder Kammer ein Kaltkathoden-Messkopf der Firma Pfeiffer-Vakuum zum Einsatz. Die Messköpfe sind mit einer Messelektronik ausgestattet, die bis $1 \cdot 10^{-11}$ mbar messen kann. Das hier beschriebene Vakuumsystem ist in der Abbildung 29 schematisch dargestellt.

Um einen wirklich guten Basisdruck im Bereich von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar zu erhalten, muss der Großteil der Restgase, die sich noch an den Wänden der Kammer befinden, beseitigt werden. Dazu wird die gesamte Apparatur für mindestens 36 Stunden auf 130°C (400 K) aufgeheizt. Auf diese Weise wird vor allem Wasser, das sich auf den Metalloberflächen niederschlägt, verdampft und dann abgepumpt. Für dieses Ausheizen wird die Apparatur in isolierte, hitzebeständige Kisten aus mit Aluminiumfolie bespanntem Foamglas gepackt und mit keramischen Infrarot-Heizelementen sowie Heizbändern erhitzt. Für die Temperaturüberwachung wurde aus einem Temperaturregler (JumoLAN) und einer Zeitschaltuhr eine Ausheizsteuerung gebaut. An der Kammer angebrachte Pt-100-Temperaturwiderstände ermöglichen dabei die differenzierte Messung der Temperatur, um eine Überhitzung, speziell an so sensiblen Bereichen wie den Optikdurchführungen, zu vermeiden.

Wie bereits angedeutet, ist die Kammer schwingungsgedämpft aufgestellt. Dies ist erforderlich, um bei STM-Messungen gute Ergebnisse erzielen zu können. Dazu muss die gesamte Apparatur vom Gebäude und den damit vorhandenen Schwingungen weitestgehend entkoppelt werden. Eine akzeptable und gleichzeitig kostengünstige Lösung ist eine passive Luftdämpfung. Diese ist in diesem Aufbau in einer sehr einfachen Weise ausgeführt: die gesamte Vakuumanlage ist auf eine in sich ausreichend windungsversteifte Platte gestellt, die auf vier Autoreifen-Schläuchen ruht (siehe Abbildung 30). Die vier Schläuche sind als Dreipunktsystem ausgelegt, d.h. der Luftdruck ist bei zwei Schläuchen einzeln dosierbar, und die zwei verbleibenden Schläuche sind miteinander gekoppelt. Dadurch ist es möglich, über die Einstellung des Drucks in den Reifen, die Kammer horizontal



Abbildung 30: Eingesetzte Schwingungsdämpfung mit Autoreifen-Schläuchen. Die Abbildung zeigt die Kammer im angehobenen Zustand.

auszurichten und im Standardbetrieb auf den Boden abzusenken, da sonst die Turbomolekularpumpe Schaden nehmen würde.

Über einen fest im Raum installierten Justierlaser und einen an der Kammer angebrachten Spiegel kann die gesamte Apparatur reproduzierbar ausgerichtet werden. Eine Frequenzanalyse zeigt, dass durch dieses Dämpfungssystem die Gebäudeschwingungen (unterer Frequenzbereich bei 10 Hz, Abbildung 31 oben) deutlich um Größenordnungen reduziert werden können und schließlich im Rauschen untergehen (Abbildung 31 unten).

3.2 Die elektrochemische Sauerstoffquelle

Während der STM-Messungen steht die Kammer, wie oben erwähnt, schwingungsgedämpft auf den Luftreifen. Da bereits kleinste Schwingungen des Gebäudes die Messungen dramatisch stören, ist es direkt einsichtig, dass die Kammer, oder besser der gesamte Versuchsaufbau, während der Messungen möglichst keinen Erschütterungen durch mechanische Eingriffe ausgesetzt ist. Es ist daher ohne ein elektronisch ferngesteuertes Ventil nicht möglich, während der STM-Messungen Gase - in der vorliegenden Arbeit ist dies Sauerstoff - in die STM-Kammer einzulassen. Aber selbst elektronisch ferngesteuerte Ventile herkömmlicher Bauart würden durch die immer noch nötige Mechanik in dem Ventil die Messungen stören.

Aus diesem Grund kam bei den Versuchen zu dieser Arbeit eine neu entwickelte „Sauerstoffquelle“ zum Einsatz, die letztlich auf dem umgekehrten Prinzip der Lambda-Sonde beruht. Die Abbildung 32 zeigt schematisch den Aufbau die-

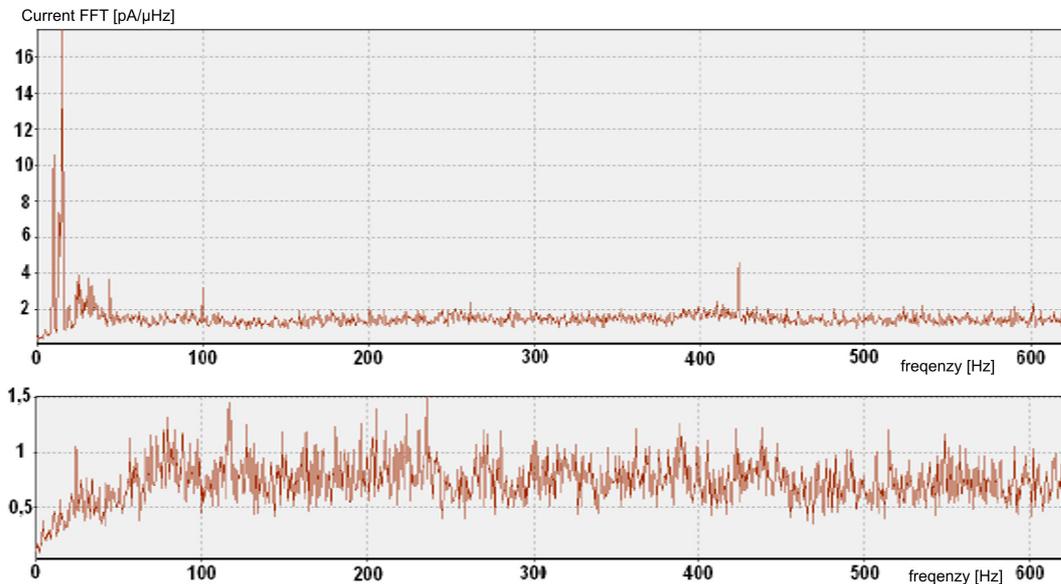


Abbildung 31: Schwingungsspektrum der Apparatur im ungedämpften (oben) und im gedämpften Zustand (unten).

ser Sauerstoffquelle. Die Sauerstoffquelle besteht aus einem Feststoff-Elektrolyten aus Zirkonoxid. Diese Keramik der Firma Friatec ist mit 3% Yttriumoxid dotiert. In diesem Feststoffelektrolyten wird die Beweglichkeit von Sauerstoffionen ab etwa 400 °C so groß, dass Stromleitung möglich wird. Das zudotierte Yttriumoxid dient einerseits dazu, die Leitfähigkeit für Sauerstoffionen durch Bildung von Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter zu erhöhen, und andererseits ermöglicht der Zusatz von Yttriumoxid erst die Ausbildung einer stabilen Phase. Reines Zirkonoxid würde beim Abkühlen nach dem Sintern bei ca. 1170 °C von der tetragonalen in die monokline Form übergehen. Die damit einhergehende Volumenausdehnung von ca. 4% würde das gesinterte Bauteil zerstören. Diese Keramik ist vakuumdicht an die Apparatur angeflanscht. Die äußere Hülle dieser Zirkonoxid-Keramik ist mit einer Platinpaste beschichtet, die bei einer Temperatur von ca. 1500 °C auf die Keramik eingebrannt wurde. Von innen ist eine Spirale aus Platindraht an die Innenwand der Keramik geklemmt. Die Platinbeschichtung außen und die Platinspirale innen stellen zwei Elektroden dar, mit denen eine Spannung an die Keramik angelegt wird. Wird die Keramik nun durch einen Heizdraht geheizt, diffundiert ab einer bestimmten Temperatur Sauerstoff durch die Keramik in die Kammer. Durch Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden kann diese Diffusion begrenzt und so ein konstanter Sauerstoffpartialdruck eingestellt werden. In Tabelle 1 sind die Sauerstoffpartialdrücke für eingestellte Spannungen einer Messreihe aufgeführt. Die Abbildung 33 zeigt die Sauerstoffquelle im eingebauten Zustand im Einsatz. Der Heizdraht ist deutlich als rot glühende Spirale

zu sehen, links von der Keramik sieht man den Platindraht, der die Platinbeschichtung kontaktiert.

An den beiden Elektroden stellt sich ein Potential ein, dass sich aus der NERNST'schen Gleichung

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (33)$$

$$= E^0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{f p_{O_2}^{Luft}}{f p_{O_2}^{Kammer}} \quad (34)$$

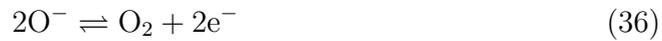
ergibt und proportional zum Sauerstoffpartialdruck ist. Hier ist

E	das Elektrodenpotential
E^0	das Standardelektrodenpotential
R	die Universelle Gaskonstante, $R = 8,31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	die absolute Temperatur in Kelvin
z_e	die Anzahl der übertragenen Elektronen
F	die Faraday-Konstante, $F = 96485,34 \text{ C mol}^{-1}$
a	die Aktivität des betreffenden Redox-Partners
p_{O_2}	der Sauerstoffpartialdruck
f	Aktivitätskoeffizienten.

Im Fall der Sauerstoffquelle mit den Partialdrücken $p_{O_2}^{Kammer}$ und $p_{O_2}^{Luft}$ und der in ihr ablaufenden Reaktion



ergibt sich die Anzahl der übertragenen Elektronen z_e in Gleichung 33 zu $z_e = 4$. Trägt man die angelegte Spannung in Abhängigkeit des natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der Sauerstoffpartialdrücke auf, so ergibt sich die nach der NERNST-Gleichung erwartete Gerade. In der Abbildung 34 ist diese Auftragung erfolgt. Die Spannungswerte für $V > 250 \text{ mV}$ liegen gut auf einer Geraden. Dagegen zeigt sich für Sauerstoffpartialdrücke $p_{O_2}^{Kammer} > 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ und einer Spannung $V < 250 \text{ mV}$ eine Abweichung von der Geraden. Das kann zum einen daran liegen, dass bei diesen Sauerstoffpartialdrücken die Gleichung 35 in dieser Form nicht mehr gültig ist und die Dissoziation von Sauerstoff nach der Form



abläuft. Ferner können hier auch die Aktivitätskoeffizienten einen Einfluss haben; bei dieser Sauerstoffkonzentration muss der Aktivitätskoeffizient nicht mehr zwangsläufig gleich eins sein, sondern kann größer werden. Aus der Geraden erhält man mit der Geradensteigung von etwa 35 mV und der Gleichung 33 eine Temperatur von 1370 °C.

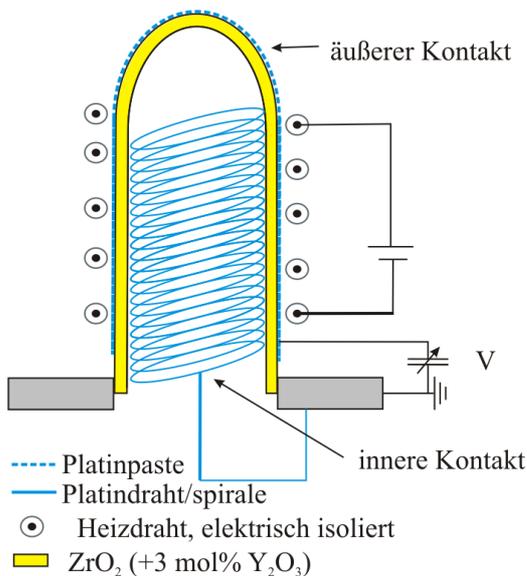


Abbildung 32: Schematische Darstellung des Aufbaus der in dieser Arbeit verwendeten Sauerstoffquelle.

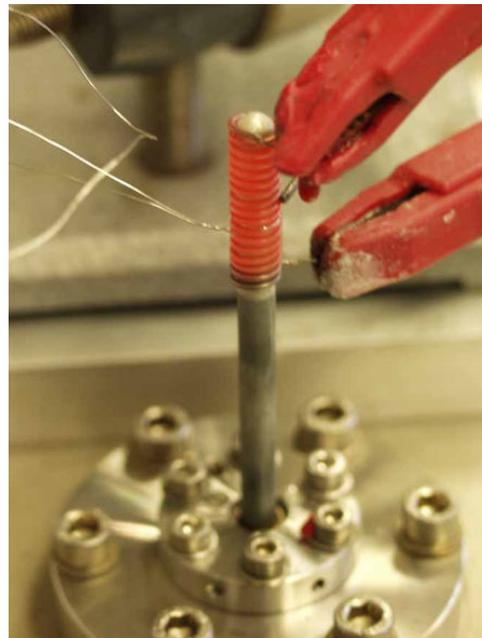


Abbildung 33: Abbildung der verwendeten Sauerstoffquelle im eingebauten Zustand. Die Heizspirale ist deutlich erkennbar (rot glühend). Die Platinkontaktierung der Platinbeschichtung ist links im Bild zu erkennen (aus [68]).

Mit dieser Sauerstoffquelle ist es nun möglich, ohne mechanisch an der Kammer manipulieren zu müssen, den Sauerstoffpartialdruck ferngesteuert zu kontrollieren. Das sich ergebende Druckgleichgewicht wird in verhältnismäßig kurzer Zeit erreicht und kann reproduzierbar eingestellt werden. Dabei ist zu beachten, dass dies von der vorgewählten Temperatur der Keramik abhängig ist. In der Abbildung 35 ist der Sauerstoffpartialdruck gegen die Zeit aufgetragen [68]. Bei dieser Messung ist zum einen deutlich zu erkennen, wie schnell sich der Sauerstoffpartialdruck einstellt, und zum anderen die Reproduzierbarkeit und die Abhängigkeit von der Temperatur.

U [mV]	p_{O_2} [mbar]	U [mV]	p_{O_2} [mbar]
600	$5,8 \cdot 10^{-10}$	300	$1,5 \cdot 10^{-7}$
550	$5,8 \cdot 10^{-10}$	250	$3,5 \cdot 10^{-7}$
500	$6,2 \cdot 10^{-10}$	200	$6,1 \cdot 10^{-7}$
450	$2,0 \cdot 10^{-9}$	150	$9,0 \cdot 10^{-7}$
400	$1,0 \cdot 10^{-8}$	100	$1,5 \cdot 10^{-6}$
350	$4,5 \cdot 10^{-8}$		

Tabelle 1: Sauerstoffpartialdrücke in Abhängigkeit der eingestellten Spannungen

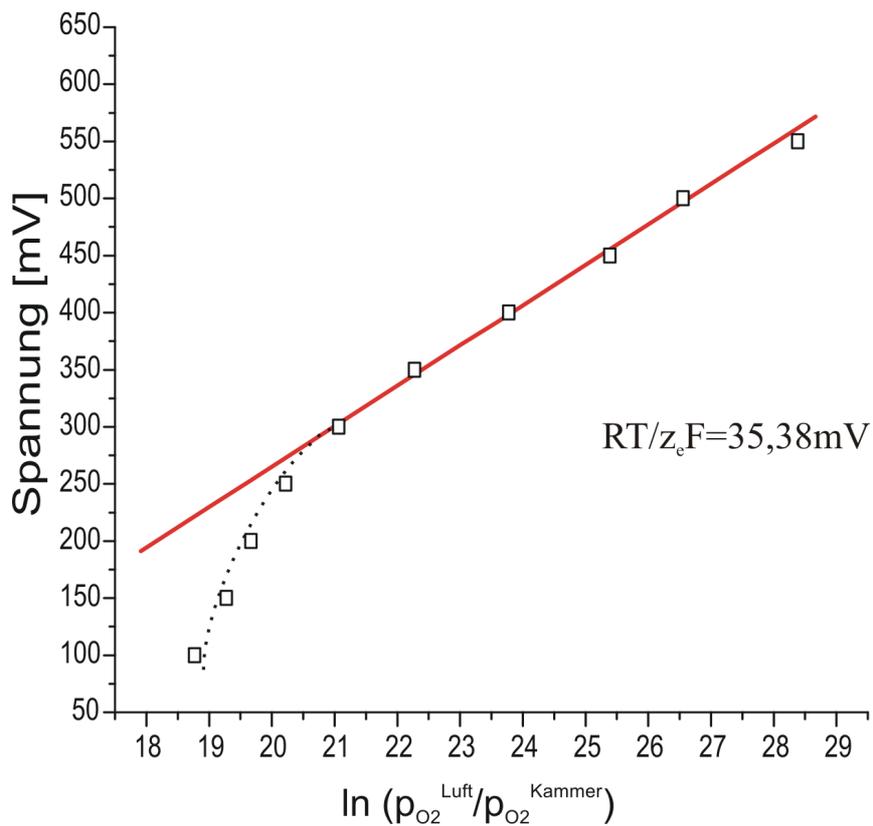


Abbildung 34: Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit der eingestellten Spannung halblogarithmisch aufgetragen.

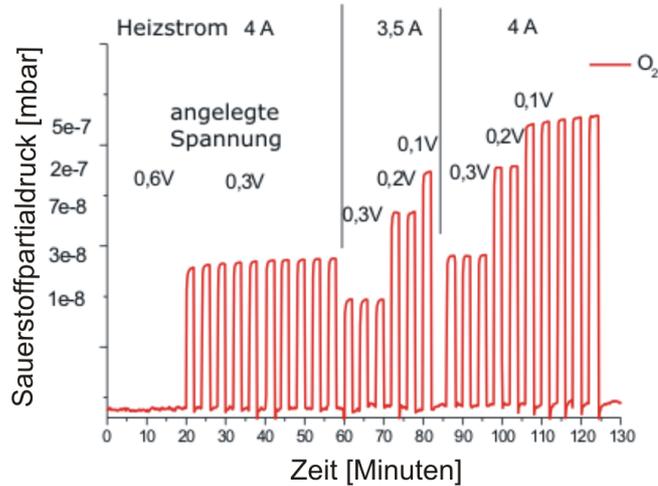


Abbildung 35: Änderung des Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit der Zeit, des eingestellten Potentials und der Temperatur (Heizstrom) (aus [68]).

3.3 Rastertunnelmikroskopie

Die Experimente wurden mit einem selbstgebauten STM-Kopf vom Beetle-Typ (siehe Abbildung 36) und einer kommerziell erhältlichen Regelelektronik SPM100 der Firma RHK durchgeführt. Bei dieser Form des STMs wird die Probe gegenüber der STM-Sonde auf einer festen Position gehalten, während die auf einem Piezoröhrchen angebrachte Sonde die Probe abrauert. In der Abbildung 37 ist das Funktionsprinzip schematisch dargestellt.

Bei einer Messung im so genannten **Constant Current Mode (CCM)**¹ wird die Sonde durch das Piezoröhrchen über die Probe gerastet, wobei der Tunnelstrom konstant gehalten und der Abstand zwischen Probe und Sonde variiert wird. Sind die Piezos entsprechend kalibriert, können die anliegenden Spannungen als Koordinaten der Sonde betrachtet werden.

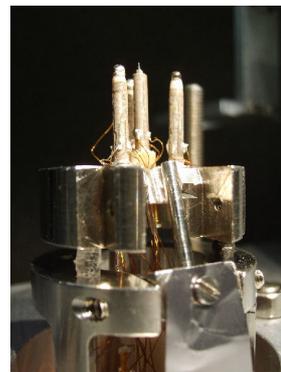


Abbildung 36: Der in dieser Arbeit verwendete STM-Kopf vom Beetle-Typ mit der Möglichkeit der Lichteinkopplung über einen Lichtwellenleiter.

¹vgl. Kapitel 3.3.2

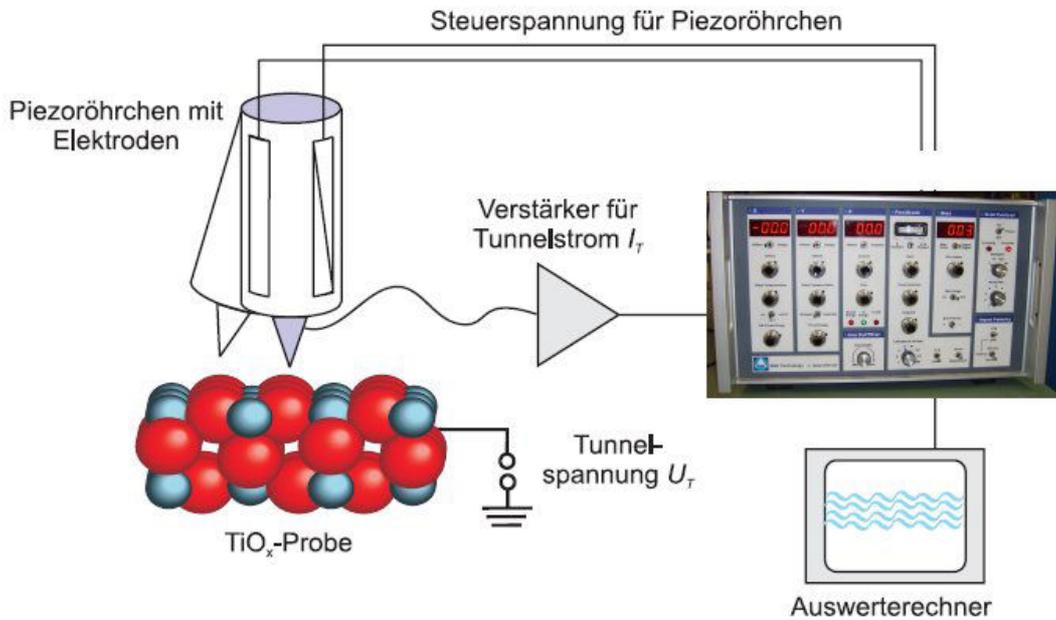


Abbildung 37: Darstellung des prinzipiellen Versuchsaufbaus zur Rastertunnel-Mikroskopie.

Die maximale Auflösung der Bilder ist bis zu 1024×1024 Bildpunkten möglich. Typische STM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit 512×512 Punkten gemacht. Die STS-Experimente erfolgten in der Regel mit 32×32 Bildpunkten. Der maximal abscanbare Bereich liegt bei $4,5 \times 4,5 \mu\text{m}^2$. Die Tunnelspannungen beziehen sich auf die auf Masse liegende Probe.

3.3.1 Aufbau des STM-Kopfes

Der im Rahmen dieser Arbeit genutzte STM-Kopf vom Beetle-Typ ist ein für die Anforderungen dieser Experimente modifizierter Nachbau eines kommerziellen Gerätes (Delta Phi Elektronik). Dieser Typ wurde im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumtechnik des Forschungszentrums Jülich entwickelt [69, 70]. Der Messkopf besteht aus einer Basisplatte, auf der vier Piezoröhrchen (Siemens, Vibrit 420) aufgebaut sind, wie in der Abbildung 38 dargestellt. Die Basisplatte wird mit drei Puffern, die aus einer UHV-tauglichen Silikonmischung (Firma Permacol, RTV615 A/B) hergestellt sind, auf einen zylindrischen Hohlkörper gesetzt. Dieser ist direkt auf einer elektrischen zwanzigfach-Durchführung montiert, die auf Basis eines CF-35-Flansches gefertigt ist.

Die verwendeten Piezoröhrchen werden zum Aufbau der Röhrenscanner segmen-

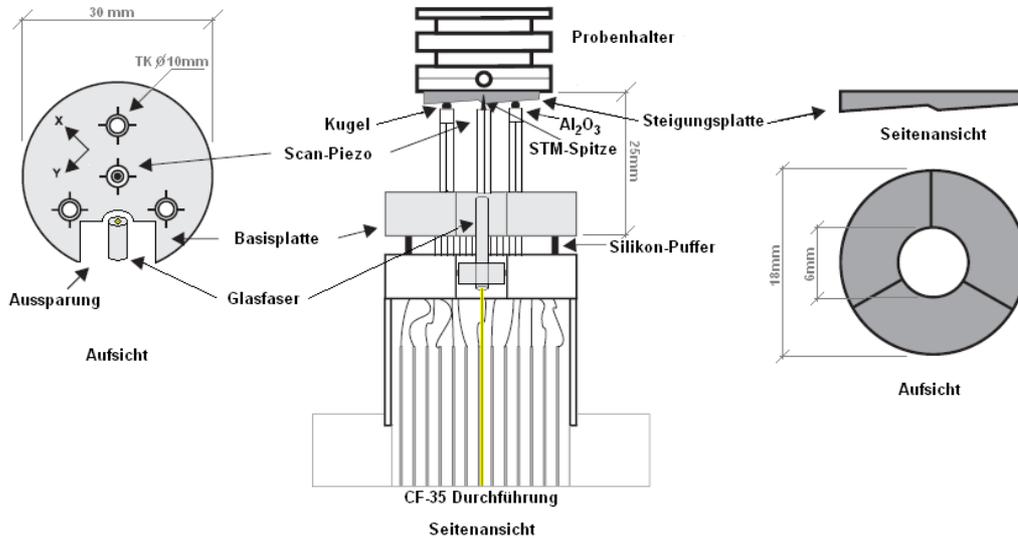


Abbildung 38: Schematische Zeichnung des STM-Messkopfes mit aufliegender Probe. Links in der Aufsicht ist die Segmentierung und Ausrichtung der Piezos angedeutet. Rechts ist das Steigungsscheibchen (Triple-Helix-Ring) gezeigt. Eine Aussparung in der Basisplatte bietet Platz für die durch den STM-Körper geführte Glasfaser.

tiert, d.h., die aus einer Silberummantelung bestehende Außenelektrode wird in vier gleich große Segmente geteilt, die senkrecht zur Achse der Piezos stehen. Auf die drei äußeren, in einem gleichseitigen Dreieck angeordneten Piezos, werden kleine Metallkugeln mit einem Silberleitkleber (Emerson & Cuming, ABLE-BOND 84-1LMIT) aufgeklebt. Dabei wird zwischen den Kugeln und den Piezos ein kleiner hohler Zylinder aus elektrisch isolierendem Marcor aufgeklebt, so dass die Kugeln keine elektrische Verbindung zur Innenelektrode der Piezos besitzen. Bei diesem Aufbau muss besonders darauf geachtet werden, dass die Gesamtlänge des Systems aus Piezoröhrchen/Marcor-Zylinder/Kugel bei allen drei Außenpiezos nur eine geringe Variation aufweist ($\leq 5 \cdot 10^{-5}$ mm). Im STM-Betrieb liegt auf diesen Kugeln das Steigungsscheibchen, das durch eine an die Piezos angelegte Sägezahnspannung und die eigene Trägheit in Rotation versetzt wird. Auf diese Weise ist es möglich, die Probe in Nanometer-Schritten an die STM-Sonde heranzuführen. Dabei muss man bei der Oberfläche des Steigungsscheibchens besondere Sorgfalt walden lassen. Kleinste Unebenheiten können die Rotationseigenschaften des Scheibchens gravierend beeinträchtigen und im schlimmsten Fall zu einem *tip-crash* führen.

In dieser Arbeit kam ein Scheibchen aus Stahl mit hochpolierten Oberflächen zum Einsatz.

Der zentrale Piezo bildet zusammen mit der Tunnelspitze die Scanner-Einheit.

Für seinen Aufbau wird zunächst ein Spitzenhalter benötigt. Dieser Halter wird aus einer medizinischen Einwegkanüle (Innendurchmesser $\varnothing = 0,6$ mm) und einer Al_2O_3 -Keramik (Friatec, $\varnothing = 1$ mm) hergestellt. Die Kanüle wird dafür konisch angeschliffen, damit sie in die Keramik eingeklebt werden kann. An die Kanüle wird mit dem bereits erwähnten Silberleitkleber ein kleiner Kaptondraht (Caburn, KAPO012) befestigt und der gesamte Spitzenhalter dann mit einem aus der UHV-Technik bekannten Klebstoff (Varian, Torr Seal) in die Piezokeramik eingeklebt. Diese vier so hergestellten funktionalen Piezoröhrchen werden schließlich, mit dem zentralen Scanner beginnend, in die Basisplatte eingeklebt. Die Kontaktierung der einzelnen Piezosegmente wird ebenfalls mit dem dünnen Kaptondraht und dem Silberleitkleber durchgeführt. Alle Klebungen müssen in einem Ofen bei $T = 433$ K für 40 Minuten aushärten.

Die Signalleitung, d.h., der an die Kanüle kontaktierte Draht, wird direkt unterhalb der Basisplatte durch ein geschirmtes Kabel über eine auf einem CF16-Flansch montierte BNC-Durchführung aus dem STM-Körper herausgeführt.

Die Besonderheit dieses verwendeten STM-Kopfes ist eine vakuumfeste Glasfaser, die über eine CF-16-Durchführung von Oxford Electronics ($\varnothing = 400$ μm) in das STM hineingeführt wird. Die Glasfaser ist an einem Ende mit einer 25 mm langen und 2 mm dicken Edelstahlphiole ummantelt und wird über eine Halterung auf die STM-Spitze gerichtet. Das andere Ende der Faser wird durch eine Standard-SMA-Verschraubung an der CF-16-Durchführung verschraubt.

3.3.2 Messmodi

Bei einer STM-Messung können prinzipiell zwei verschiedene Rastermodi eingestellt werden. Zum einen der bereits zu Beginn des Kapitels 3.3 erwähnte Modus mit konstantem Strom (CCM) und zum anderen der Modus mit konstantem Abstand der Spitze zur Probe (engl. **C**onstant **H**eight **M**ode, CHM).

Im ersten Fall (vgl. Abbildung 39 (links)) wird der Tunnelstrom durch elektronische Rückkopplung konstant gehalten. Dabei wird die z -Piezospannung und damit die z -Position der Spitze durch die Regelschleife ständig nachgeregelt. Der aktuelle Tunnelstrom wird mit einem eingestellten Sollwert verglichen. Über die Regelschleife wird die Spannung am z -Piezo solange verändert, bis Ist- und Sollwert übereinstimmen. Trägt man nun die Regelbewegung der Spitze gegen ihre lateralen Koordinaten auf, so erhält man eine Fläche konstanter Tunnelwahrscheinlichkeit. Ist die Höhe der Tunnelbarriere im Rasterbereich konstant, entspricht die aufgenommene Fläche in guter Näherung der Oberflächentopographie der Probe (vgl. Kapitel 2.3).

Im CH-Modus wird, wie der Name schon sagt, der Abstand bzw. die Höhe der

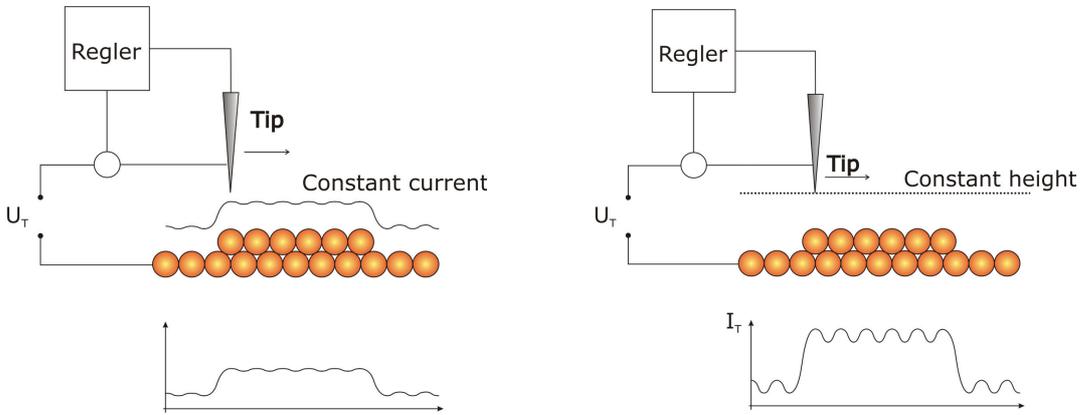


Abbildung 39: Mögliche STM-Scan-Modi: links Tunneln mit konstantem Strom (CCM); rechts Tunneln mit konstantem Abstand (CHM).

Sonde zur Probe konstant gehalten. Dazu wird die Regelschleife abgeschaltet (vgl. Abbildung 39 (rechts)) und der Tunnelstrom zwischen Sonde und Probe gemessen. Da der Strom eine exponentielle Funktion des Abstands ist (Formel 15), machen sich bereits kleinste Höhenunterschiede stark bemerkbar. So können sehr kontrastreiche Bilder aufgenommen werden. Allerdings ist dieser Modus nur bei sehr glatten Oberflächen zu empfehlen, da die Spitze bei größeren Erhebungen in die Probe fahren kann („*tip crash*“).

3.3.3 STM-Spitzen

Die verwendeten STM-Spitzen werden in einem nasschemischen Ätzzvorgang aus Wolframdraht in drei molarer (168 g/l) Kalilauge (KOH) erzeugt. Dazu wird ein polykristallin geglähter Wolframdraht ($\varnothing_A = 0,25$ mm, 99,9%) zentriert in eine ringförmige Elektrode mit Durchmesser $\varnothing_R = 5$ mm, ebenfalls aus Wolframdraht ($\varnothing_K = 0,5$ mm, 99,9%), geführt und auf positives Potential gelegt. Innerhalb der Ringelektrode wird durch kurzes Eintauchen in die KOH-Lauge eine dünne Membran aus KOH-Lauge erzeugt. Wird jetzt eine Spannung zwischen den beiden Elektroden angelegt, läuft eine elektrochemische Reaktion mit folgender Reaktionsgleichung ab:

an der Anode



und an der Kathode



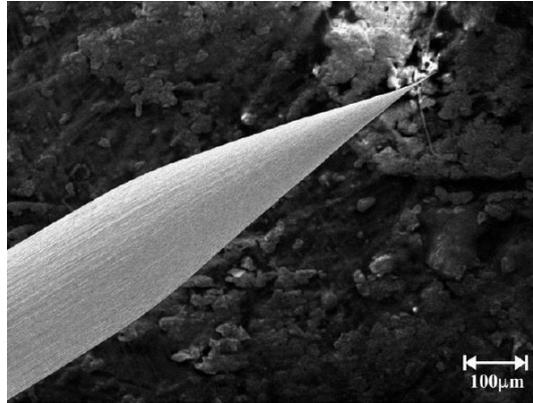
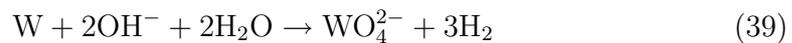


Abbildung 40: REM-Aufnahme einer Wolframspitze aus [72]. Die in der Abbildung gezeigte Geometrie der Spitzen konnte in eigenen REM-Untersuchungen verifiziert werden.

und als Gesamtgleichung



Das heißt, Wolfram wird von der Anode abgetragen und geht in Lösung.

Die Ringform der Kathode bewirkt eine radiale Symmetrie des elektrischen Feldes und damit eine gleichmäßige Ätzung der Anode. Als STM-Spitze wird der nach unten abfallende Teil der Anode verwendet. Hier ist gewährleistet, dass der Ätzvorgang instantan mit dem Abfallen beendet wird und die atomar spitze Tunnelspitze nicht weiter geätzt und damit stumpf wird. Die abfallende Spitze wird in einem stabilen Schaum aufgefangen und muss zügig mit destilliertem Wasser und Ethanol von Elektrolyt und Schaum gereinigt werden. Eine gute Anleitung für diesen Ätzvorgang findet sich in [71].

Für gute STM-Aufnahmen ist die Form der Spitze von großer Bedeutung. Spitzen, deren Schaftlänge in etwa dem Drahtdurchmesser entsprechen (siehe Abbildung 40), haben sich als sehr stabil erwiesen.

3.3.4 STS und Punktkontaktspektroskopie

Für die ST-Spektroskopie hält die verwendete STM-Elektronik einen speziellen Modus mit verschiedenen Einstellungsoptionen bereit. So kann z.B. gewählt werden, ob die Spitze nur zu Beginn der Spektroskopie stabilisiert werden soll oder nach jedem x-ten Strom-Spannungszyklus. Ferner kann gewählt werden, ob die Spitze während der Spektroskopie weiter an die Probe angenähert oder weggezogen werden soll etc. Da die auftretenden Ströme bei der STS im unteren Nanoamperebereich liegen ($< 100 \text{ nA}$), können diese Spektren mit dem mitgelieferten

Verstärker von RHK durchgeführt werden. Bei der Punktkontaktspektroskopie werden die gemessenen Ströme aber so groß (bis in den Milliampere-Bereich), dass diese nicht mehr im Messbereich des Verstärkers liegen. Der Verstärker übersteuert und kann die Ströme nicht mehr messen. Bei der Verwendung eines Verstärkers mit größerem Strombereich müssen aber verschiedene Aspekte bedacht werden: erstens müssen im Laufe des Experiments zunächst STM-Aufnahmen in einem entsprechend stromempfindlichen Messmodus gemacht werden, zweitens muss ein Umschalten während dieser Messungen möglich sein, das so sicher ist, dass es durch mechanische und/oder elektronische Eingriffe nicht zu einer unkontrollierten Steuerung der STM-Spitze kommt, die zu einem „tip-crash“, der unkontrollierten Berührung der Spitze mit der Probe, und damit zur Zerstörung der Tunnelspitze führt. Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, wurde von der Firma Femto Messtechnik GmbH der DLPCA-200 Verstärker angeschafft. Dieser Verstärker zeichnet sich als ein Universal-Stromverstärker aus. Die Verstärkung ist von 10^3 bis 10^{11} V/A einstellbar. Er hat einstellbare Bias- und Offset-Spannungen. Ein 10 Hz Tiefpassfilter für rauscharme DC-Messungen ist zuschaltbar sowie eine schaltbare AC/DC Kopplung. Alle wesentlichen Einstellungen können sowohl direkt am Gerät als auch über die Digital-Schnittstelle, z.B. mit einem PC, ferngesteuert werden. Die Verstärkereinheit befindet sich in einem robusten, kompakten und EMV-gerechten Gehäuse, das die Verstärkung der Signale nahe an der Quelle erlaubt.

Der DLPCA-200 erfordert keine besondere Adaption, wie z.B. Frequenzkompensation oder ähnliches, für unterschiedliche Signalquellen. Verstärkungswerte und Bandbreite sind in allen Stufen, unabhängig von der Quellkapazität bis zu Werten von 1 nF garantiert. Für die zeitaufgelöste Messung schneller Signale besitzt der DLPCA-200 einen speziellen „High-Speed“-Modus, der auch bei hohen Verstärkungen kurze Anstiegszeiten garantiert. Da bei den Messungen zu dieser Arbeit dieser „High-Speed“-Modus nicht erforderlich war, die volle Bandbreite zugunsten der höheren Empfindlichkeit nicht benötigt wurde, konnten durch Umschalten auf die 10 Hz-Bandbreite genaue DC-Strommessungen bis in den Sub-Pikoampere-Bereich durchgeführt werden. In Tabelle 2 sind die technischen und elektronischen Eigenschaften des DLPCA-200 zusammengefasst.

Für die Punktkontaktaufnahmen wurde eine kleine Elektronik gebaut, die mittels eines aus der STM-Elektronik extrahierten TTL-Signals bei Beginn der ST-Spektroskopie von dem normalen STM-Messbereich des DLPCA-200-Verstärkers ($1 \cdot 10^8$) auf einen wählbaren Messbereichs umschaltet. Das Bitsetting der Remotecontrol für die wählbaren Messbereiche ist in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Anwendungsbereich	Low Noise							High Speed						
Transimpedanz [V/A]	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹¹
3-dB Bandbreite [kHz]	500	500	400	200	50	7	1,2	500	500	400	200	50	7	1,2
Anstiegszeit (10-90%)	700 ns	700 ns	900 ns	1,8 μ s	8.0 μ s	50 μ s	300 μ s	700 ns	700 ns	900 ns	1,8 μ s	8.0 μ s	50 μ s	300 μ s
Equ. Eingangsrauschen [\sqrt{Hz}]	20 pA	2,3 pA	460 fA	130 fA	43 fA	13 fA	4,3 fA	13 pA	1,8 pA	450 fA	130 fA	43 fA	13 fA	4,3 fA
Genauigkeit	Verstärkung ± 1 %, Restwelligkeit 0,1 dB													
Tiefpassfilter	Umschaltbar auf 10 Hz													
Ausgang	± 10 V, ± 30 mA													
Bias Spannung	± 10 V, max. 22 mA, verbunden mit BNC-Außenleiter der Eingangsbuchse, schaltbar auf Masse													
Versorgungsspannung	± 15 V, + 120 mA / - 80 mA typ., ± 200 mA empfohlen													
Steuer Interface	5 Opto-Koppler geschützte digitale Eingänge, TTL/CMOS kompatibel, sowie ein analoger Eingang zur Steuerung der Offset-Spannung													
Gehäuse	170 x 60 x 45 mm (L x B x H), Gewicht 320 g													
	Offset über Trimmer und externe Steuerspannung einstellbar. LED Overload Anzeige. Eingang gegen Transienten bis ± 3 kV geschützt. Ausgang kurzschlussfest. Versorgungsspannung ± 15 V über 3-Pin LEMO Buchse. Ein passender Stecker wird mitgeliefert. Passendes Netzteil der Serie PS-15 optional erhältlich. Weitere Einzelheiten siehe Datenblatt.													

Tabelle 2: Technischen Daten des für den STM- und STS-Betrieb eingesetzten DLPCA-200-Verstärkers.

Low Noise PIN 14=high Gain(V/A)	High Speed PIN 14=low Gain(V/A)	PIN 12 MSB	PIN 11	PIN 10 LSB
10^3	10^5	low	low	low
10^4	10^6	low	low	high
10^5	10^7	low	high	low
10^6	10^8	low	high	high
10^7	10^9	high	low	low
10^8	10^{10}	high	low	high
10^9	10^{11}	high	high	high
Coupling		PIN 13		
AC	low			
DC	high			

Tabelle 3: Bitsetting für den Remotebetrieb des DLPCA-200-Verstärkers.

Zur Durchführung dieser Versuche wurde ein Pt-Cluster aus einer STM-Aufnahme gewählt, der bildfüllend eingezoomt wurde. Da die Elektronik zum einen das Anfahren eines Punktes mit anschließender ST-Spektroskopie und ändernden Parametern erlaubt, es zum anderen unumgänglich ist, die Probe zwischen den Spektroskopien zu beobachten, um eventuell auftretenden thermischen Drift oder andere Veränderungen des Clusters und der Oberfläche zu kontrollieren, wurden die Spektren bei einer Bildauflösung von 16 x 16 Bildpunkten durchgeführt. Diese Auflösung ermöglicht eine Kontrolle der Lage und eine Einschätzung zur Struktur des Clusters und ist dennoch zeitlich so schnell, dass zwischen den Bilddurchläufen kein nennenswerter thermischer Drift auftritt.

3.4 Probenhalterung

Als Halterung für den 5 x 5 x 1 mm³ großen TiO₂-Kristall dient eine nach U. Berner hergestellte Probenhalterung. Diese ist in Abbildung 41 dargestellt. Der Kristall wird in einer runden Molybdän-Scheibe (Durchmesser 17 mm) gefasst, die von drei Al₂O₃-Keramiken in einem Edelstahlkörper gehalten wird. Dieser Aufbau ermöglicht es, den Kristall auf Temperaturen von $T > 1200$ K zu heizen. Die seitlich eingefrästen Nuten dienen zur Manipulation mit dem 1 m langen Transferstab, der den Proben transfer zwischen der STM- und der

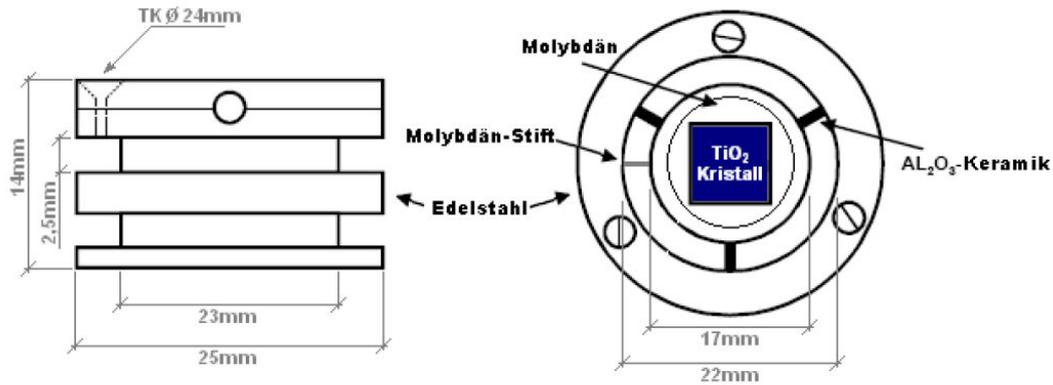


Abbildung 41: Skizze der in dieser Arbeit verwendeten Probenhalterung (aus [73]).

Präparationskammer ermöglicht. Dazu ist an den Transferstab eine Gabel angebracht, die in diese Nuten greift. Abweichend von dem ursprünglichen Bernerschen Probenträger wird die Molybdän-Scheibe über einen Molybdän-Stift mit dem Edelstahlkörper verbunden, um die Probe für die Elektronenstoßheizung auf Hochspannungspotential legen zu können. Außerdem wird mit Hilfe von Tantalfolie, die zwischen den Kristall und diesem Molybdän-Stift geklemmt ist, ein guter ohmscher Rückseitenkontakt hergestellt, der speziell für die STS- und Punkt-kontaktuntersuchungen von großer Wichtigkeit ist. Der Molybdän-Stift spannt zudem den TiO_2 -Kristall in die Molybdän-Scheibe ein. Eine weitere Tantalfolie (0,05 mm) ist um den äußeren Edelstahlkörper gepunktet, um die Al_2O_3 -Stifte in ihrer Position zu halten und zu sichern. Die Molybdän-Scheibe ist so gefertigt, dass sie genau in den Tripel-Helix-Ring des Beetle-STM passt. Auf diese Art wird ein Verrutschen der Probe während des STM-Betriebs, wie z.B. dem Annähern und Wegziehen der Probe, verhindert.

3.5 Ionenkanone, Sputtergun

Die Geometrie der Präparationskammer lässt den Einsatz einer konventionellen, kommerziellen Ionenkanone nicht zu. Aus diesem Grund wurde eine dem Design der Firma Specs angelehnte Ionenkanone aufgebaut. Diese lässt sich im Winkel variieren und wird nach dem Einbau in die Präparationskammer auf einen optimalen Winkel zur Probe ein- und festgestellt. Dieser Winkel beträgt in diesem Fall etwa 40° zur Probenoberfläche.

Das der Ionenkanone zugrunde liegende Funktionsprinzip wird anhand der Abbildung 42 ersichtlich: Durch ein Filament werden thermische Elektronen erzeugt. Diese werden innerhalb eines mit Edelgas gefüllten Bechers („Repeller“) durch

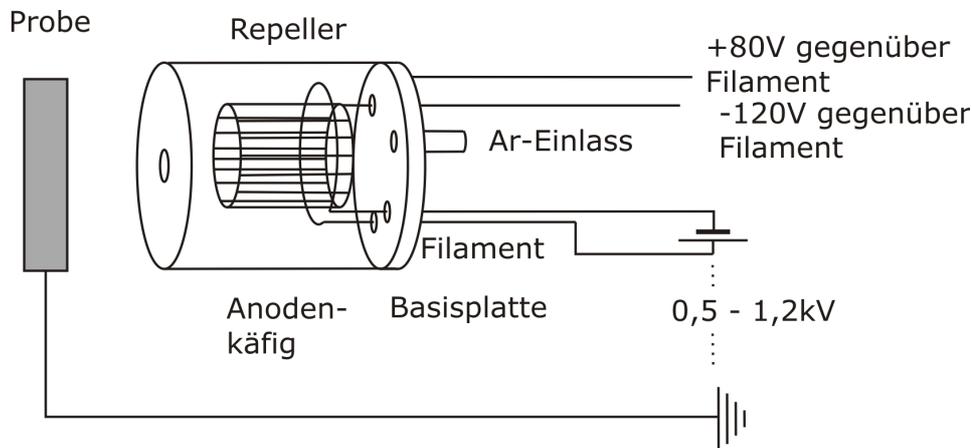


Abbildung 42: Aufbauskitze der in dieser Arbeit verwendeten selbstgebauten Sputterkanone.

Anlegen einer Spannung auf ein Gitter („Anode“) beschleunigt und ionisieren dabei durch Stoßionisation die Edelgasatome. Der Becher hat eine kleine Apertur. Wird eine Hochspannung zwischen Probe und Filament angelegt, werden die Edelgasionen auf die Probe beschleunigt. Dort wechselwirken sie mit der Probenoberfläche und tragen so einzelne Oberflächenatome ab. Die verwendete Sputtergun wurde mit einer Spannung von 0,5 - 1,2keV relativ zur Probe betrieben. Der dabei eingestellte Argon-Partialdruck betrug ca. $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und der gemessene Sputterstrom lag im Bereich von einigen μA .

3.6 Auger-Elektronen-Spektrometer

Das in dieser Arbeit verwendete Auger-Elektronen-Spektrometer (AES) ist ein kommerzielles CMA (Cylindrical Mirror Analyzer) der Firma Riber (OPC 105). Die Spektren wurden in der ersten Ableitung aufgenommen. Dazu wurde eine Lock-In-Technik benutzt. Die Anregungsenergie des Elektronenstrahls betrug 3 keV. Das prinzipielle Funktionsprinzip des CMA wird in Abbildung 45 verdeutlicht. Das CMA besteht aus zwei konzentrischen Metallzylindern. Zwischen den beiden Zylindern wird ein elektrisches Feld angelegt. Auf diese Weise können nur Elektronen einer bestimmten Energie zum Elektronenvervielfacher gelangen. Abbildung 43 zeigt das verwendete CMA. Im linken Bereich der Abbildung ist das eigentliche CMA zu sehen. Dieses ist in einem Faltenbalg angebracht, um das Spektrometer auch unter UHV-Bedingungen zu justieren. Rechts am Flansch ist der Strom-Spannungswandler zu erkennen, der die vom Sekundärelektronen-Vervielfachers (SEV) gelieferten Pulse in eine Spannung wandelt. Das Spektrometer detektiert also keine Pulse bzw. Zählrate, sondern integriert über einen Zeitraum die Ströme und generiert daraus mit dem Strom-Spannungswandler

eine Messspannung. In Abbildung 44 ist das geöffnete CMA gezeigt. Die beiden konzentrischen Zylinder sowie die auf der gemeinsamen Achse befindliche Elektronenkanone sind gut zu erkennen.

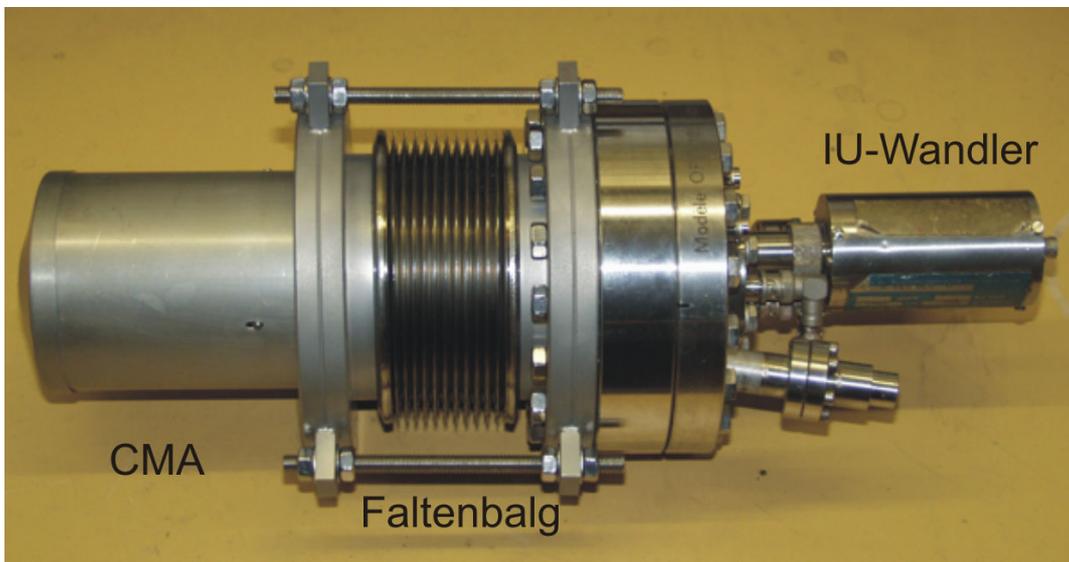


Abbildung 43: Bild des eingesetzten CMA der Firma Ribber

Abweichend von der schematischen Zeichnung in Abbildung 45 wurden die Spektren nicht mit einem xy-Schreiber oder Oszilloskop aufgenommen, sondern mit Hilfe eines LabView-Programms und einer Messkarte direkt in den Messrechner eingelesen. Dieses Programm gibt auch über die Messkarte die Steuerspannung für das HV-Netzteil des OPC 105 aus. Die Empfindlichkeit des hier eingesetzten CMA hat durch eine unsachgemäße Lagerung des SEV unter Normaldruckbedingungen stark gelitten. Die aufgenommenen Spektren in Kapitel 4.1 zeigen aber, dass die aufgenommenen Peaks prinzipiell chemischen Elementen zugeordnet werden können.

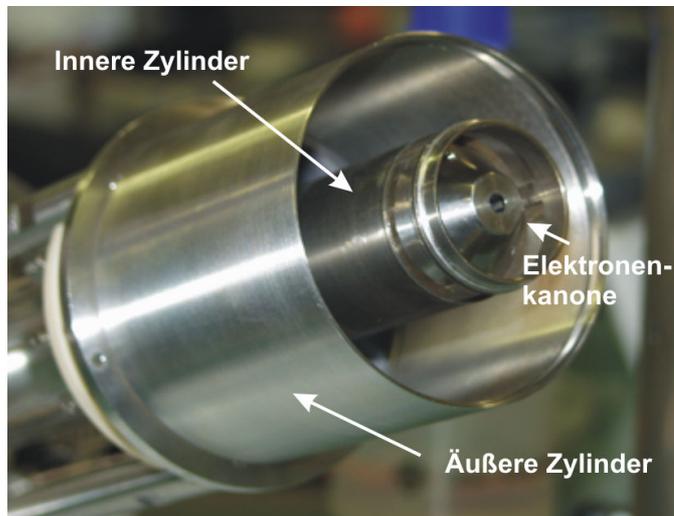


Abbildung 44: Abbildung des geöffneten CMAs. Die beiden konzentrischen Metallzylinder sind gut zu sehen, ebenso die auf der gemeinsamen Achse der Zylinder angebrachte Elektronenkanone

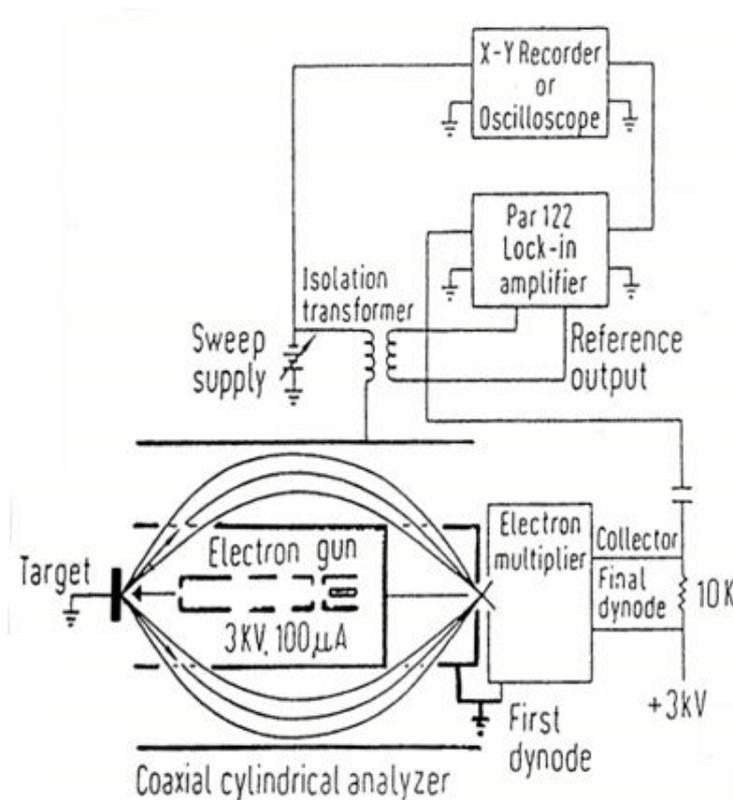


Abbildung 45: Schematische Darstellung eines Cylindrical Mirror Analyzers (aus [62])

3.7 Der optische Aufbau

Wie bereits in Kapitel 3.3.1 kurz angedeutet, zeichnet sich das hier benutzte STM durch eine Lichtein- und -auskopplung aus. Damit können elektronisch-optische Prozesse angeregt und nicht-elastische Tunnelprozesse, die sich strahlend abregen, ausgekoppelt und mit entsprechenden Detektoren gemessen werden.

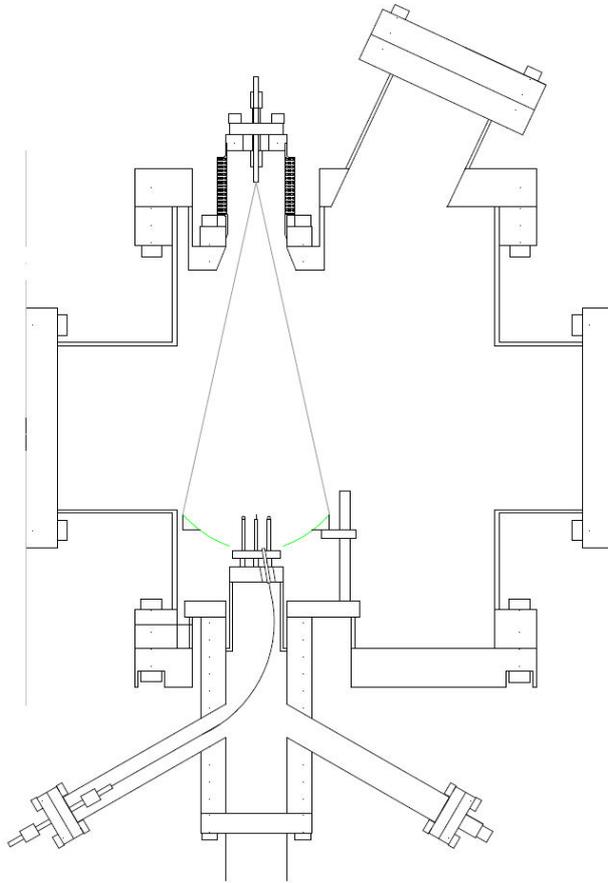


Abbildung 46: Schematische Darstellung der optischen Ein- und Auskopplung.

3.7.1 Lichtein- und -auskopplung

Es können zwei Wege besprochen werden: Der eine Weg ist eine Einkopplung durch die in der Nähe des STM-Kopfs befestigte Lichtwellenleiter-Faser (siehe Abbildung 46). Diese ist so dicht wie möglich an die STM-Spitze herangeführt und auf diese ausgerichtet. Sie ermöglicht eine Beleuchtung von unten her auf die Probe. Diese Beleuchtung ist eine Art integrale Bestrahlung der Probe mit dem eingekoppelten Licht, das im gleichen Winkel wie es eingekoppelt wird die Faser

wieder verlässt. Das geschieht nahezu mit dem Akzeptanzwinkel der Faser, der etwa einen Öffnungswinkel von 20° besitzt.

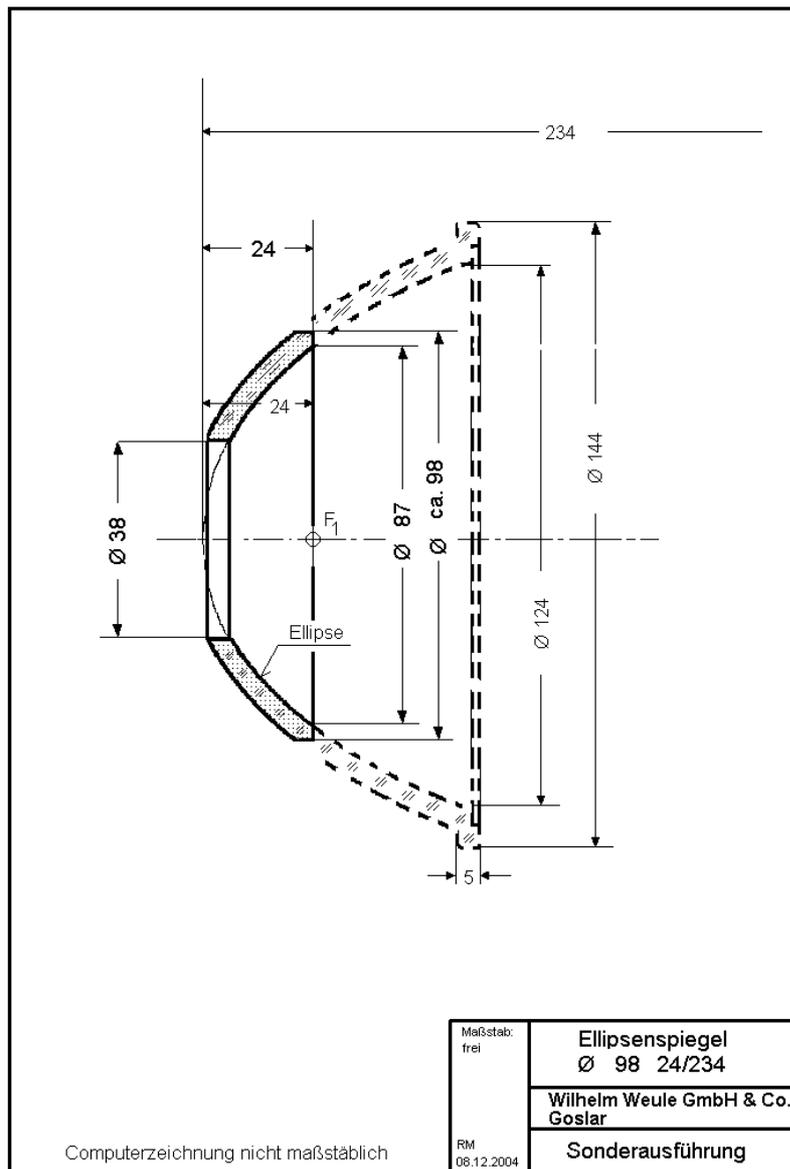


Abbildung 47: Technische Darstellung mit den relevanten Parametern des in die UHV-Anlage eingebauten ellipsoidalen Spiegels.

Der zweite Weg erfolgt über einen ellipsoidalen Spiegel. Dieser Spiegel der Firma Wilhelm Weule GmbH & Co ist ein Glasellipsoid, der mit Aluminium beschichtet ist. Seine Fokuspunkte liegen bei $a = 24\text{ mm}$ und $b = 234\text{ mm}$. Er hat einen

Durchmesser von 98 mm (siehe Abbildung 47). Der Spiegel ist so um das STM positioniert, dass die STM-Spitze gerade im ersten Fokuspunkt des Ellipsoids liegt. Im zweiten Fokuspunkt des Spiegels ist eine weitere vakuumfeste Glasfaser-CF-16-Durchführung von Oxford Electronics ($\varnothing = 1000 \mu\text{m}$, vgl. Abbildung 46) positioniert. Alle Photonen, die von dem einen Fokuspunkt ausgehen, werden in den zweiten Fokuspunkt reflektiert. So ist es möglich, Licht von Außen über die zweite Faserdurchführung auf die Probe zu fokussieren und/oder Licht, das von der Spitze/Probe emittiert wird über die zweite Glasfaser auszukoppeln.

Der Spiegel ruht in einem Teflonring, um ihn vor Beschädigungen zu schützen. Er ist auf einem Dreibein montiert, mit dem eine Justage des Spiegels gegenüber dem STM-Kopf möglich ist.

3.7.2 Der Laser

Für die laserinduzierten STM-Messungen stand ein Krypton-Ionenlaser der Firma Coherent (INNOVA®Sabre™) zur Verfügung. Dieser Laser zeichnet sich dadurch aus, dass er durch den Einsatz verschiedener Spiegelsets, bestehend aus einem Endreflektorspiegel (Highreflector, HR), einem Auskoppel-Spiegel (Output Coupler, OC), einem drehbaren Prisma (Wavelength Selector Prism, WSP) und gegebenenfalls einem Etalon, eine Vielzahl verschiedener Linien vom infraroten Spektralbereich bis in den nahen UV-Bereich liefert. Seine leistungsstärkste Linie liegt bei 647,1 nm im roten Spektralbereich mit bis zu 3,5 W.

Wie in Abbildung 48 gezeigt, kann der Laser in drei Modi betrieben werden:

- Multiline
- Singleline
- Singlefrequency

Im Multiline-Betrieb werden alle Emissionslinien des Wellenlängenbereichs angeregt, und man erhält eine dementsprechend hohe Ausgangsleistung.

Im Singelline-Betrieb erfolgt die Trennung der einzelnen Emissionslinien durch das drehbare Prisma, das in Kombination mit dem Highreflector als selektiver Resonatorspiegel wirkt. Diese Anordnung ermöglicht einen Einzellinienbetrieb mit einer Linienbreite von 4 - 12 GHz. In dieser Betriebsart oszillieren aber immer noch 10 - 20 Moden gleichzeitig. Um Monomodbetrieb, wie er in der optischen Spektroskopie (bspw. Ramanspektroskopie) häufig benötigt wird, zu erhalten, wird ein Fabry-Perot-Etalon in den Resonator eingefügt.

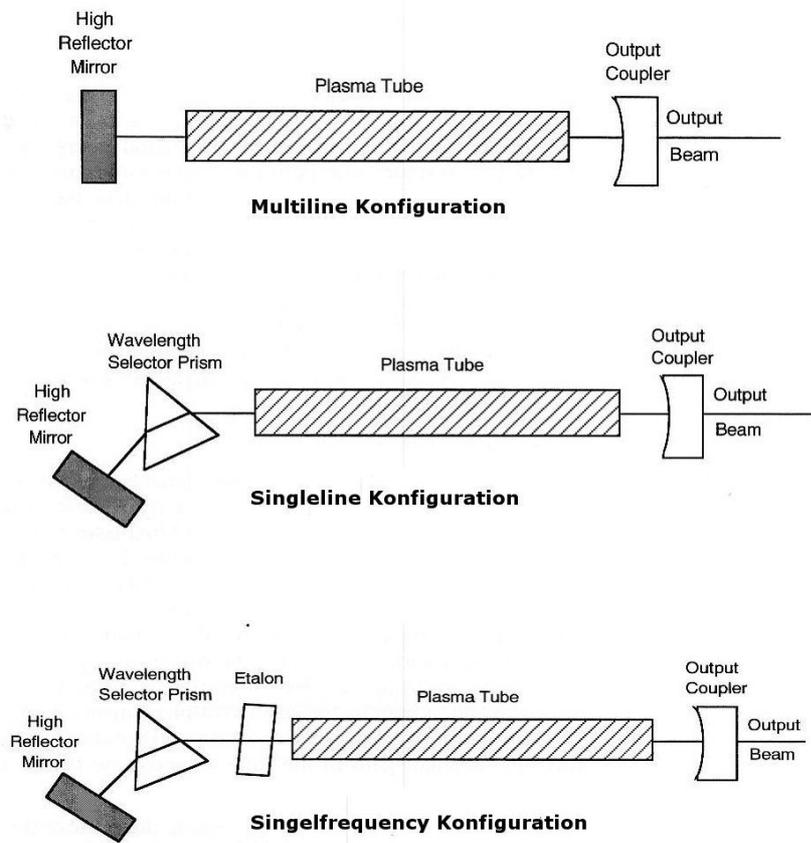


Abbildung 48: Betriebsmodi des Lasers.

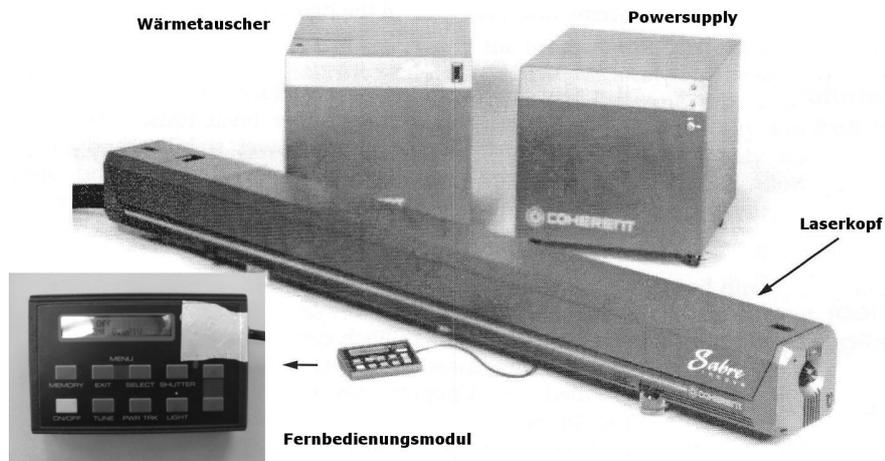


Abbildung 49: Photo des Krypton-Ionen-Laser-Systems der Sabre R Serie.

In Tabelle 4 sind die Linien des Lasers mit den Leistungsdaten und den benötigten Spiegelsätzen, sowohl für den Singleline- als auch den Multiline-Betrieb, aufgelistet.

Der Betrieb des Lasers ist sehr energieaufwändig. Die maximale Leistungsaufnahme beträgt 55 kW. Diese Leistung wird nur zu einem Bruchteil in Laserlicht umgesetzt (vgl. Tabelle 4). Der größte Teil der Energie geht in Wärme über, die mit einem entsprechenden Kühlwasserkreislauf abgeführt werden muss. Dafür ist ein dreistufiges Wärmetauscherkonzept gewählt worden, um zu verhindern, dass das sensible Lasersystem durch das stark verunreinigte Kühlwasser des Uni-Kühlkreislaufes (1. Stufe) beschädigt wird. Die zweite Stufe ist ein geschlossenes System, das die Abwärme der dritten Stufe an den Uni-Kühlkreislauf abgibt.

Die dritte Stufe besteht aus einem Wärmetauscher (in Abbildung 49 links hinter dem Laserkopf). Er kühlt direkt den Laserkopf. Der Laser mit Powersupply und die Umwälzpumpen der Wasserkühlung befinden sich im Nebenraum der UHV-Apparatur. So können sie die STM-Aufnahmen nicht stören. Das Laserlicht wird über eine Glasfaser vom Laser zur UHV-Apparatur geleitet und der Laser mit dem Fernbedienungsmodul aus dem STM-Labor gesteuert.

Wellenlänge (nm)		Leistung (W)
MLIR: 752,5 - 799,3	IR Option	1,6
799,3	IR Option	0,3
752,5	IR Option	1,2
MLRED: 647,1 - 676,4	Standard	4,6
676,4	Standard	0,9
647,1	Standard	3,5
MLYG: 520,8 - 568,2	Yellow/Green Option	3,3
568,2	Yellow/Green Option	1,1
530,9	Yellow/Green Option	1,5
520,8	Yellow/Green Option	0,7
MLBG: 468,0 - 530,9	Blue/Green Option	3,5
482,5	Blue/Green Option	0,4
476,2	Blue/Green Option	0,4
468,0	Blue/Green Option	0,5
MLVI: 406,7 - 415,4	Violet Option	3,0
415,4	Violet Option	0,28
413,1	Violet Option	1,8
406,7	Violet Option	0,9
MLUV: 337,5 - 356,4	UV Option	2,0
350,7	UV Option	0,8

Tabelle 4: Wellenlängen und zugehörige Leistungsdaten der Laserlinien im Multi- und Singleline-Betrieb.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Probenpräparation der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche

Ein stöchiometrischer und optisch transparenter TiO_2 -Kristall ist ein elektrischer Isolator und somit für STM-Untersuchungen in diesem Zustand nicht geeignet. Außerdem ist zur Untersuchung von SCHOTTKY-Dioden-ähnlichen Strukturen ein Metall/Halbleiterübergang nötig und ein oben beschriebener TiO_2 -Kristall ebenfalls ungeeignet. Aus diesem Grund verfolgt die Präparation im Ultrahochvakuum auf der einen Seite das Ziel, eine ausreichende Volumenleitfähigkeit des Kristalls herzustellen und so STM-Messungen und SCHOTTKY-Kontakte zu ermöglichen. Auf der anderen Seite soll die Präparation eine saubere und geordnete Oberflächenstruktur für reproduzierbare Untersuchungen liefern. Die elektrische Leitfähigkeit von TiO_2 ist an die Existenz von Gitter-Fehlstellen gebunden, die eine niedrigere Schwellenenergie für die Ionisation haben. Ein möglicher Defekttyp sind Sauerstofflücken. Die Sauerstoff-Fehlstellen werden durch Heizen des Kristalls im Ultrahochvakuum bei Temperaturen $T < 1000$ K, sowie durch Beschuss von Argon-Ionen erzeugt. Beide Prozesse bauen bevorzugt Gittersauerstoff aus. In Folge entstehen freie Ladungsträger.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet, um den Kristallen halbleitende Eigenschaften zu geben. Das erste Verfahren basiert auf Erfahrungswerten [74]. Es wird davon ausgegangen, dass beim Sputtern die Rauigkeit der Probe zu Beginn des Prozesses stark zunimmt, sich bei fortwährendem Sputtern aber einem Gleichgewicht annähert. Die Dauer des Sputterns scheint aber einen entscheidenden Einfluss auf die Erzeugung von Sauerstoff-Fehlstellen zu haben. Unter diesen Annahmen wurde ein neuer, transparenter und isolierender Kristall eine Stunde dem Beschuss von Argon-Ionen der Energie 1 keV ausgesetzt. Daraufhin wurde er für 10 Minuten auf 900°C erhitzt und dann über 5 Minuten kontrolliert, d.h. langsam abgekühlt. Diesem Zyklus folgte der nächste mit 30 minütigem Sputtern und darauf ein Zyklus mit je 15 Minuten Sputtern. Im Anschluss wurden drei weitere Zyklen mit 15 Minuten Sputtern bei 0,5 keV durchgeführt. Nach dieser Prozedur ist die ursprünglich transparente Probe dunkelblau verfärbt und leitfähig genug, um STM-Untersuchungen durchzuführen. Diese Methode zeigt jedoch zwei deutliche Nachteile. Zum einen bildet sich bereits nach wenigen Präparationszyklen eine deutliche 1×2 -Rekonstruktion aus, zum anderen kann der Kristall wegen des hohen Temperaturgradienten beim Abkühlen zerspringen.

Das zweite Verfahren behandelt den Kristall wesentlich schonender. Ein Zerspringen der Probe wurde bei dieser Methode nicht festgestellt. Der Kristall wird zunächst einige Stunden auf 600°C geheizt. Im Anschluss daran wird die Probe in mehreren Zyklen mit je 10 Minuten Sputtern bei einer Energie von 1,2 keV

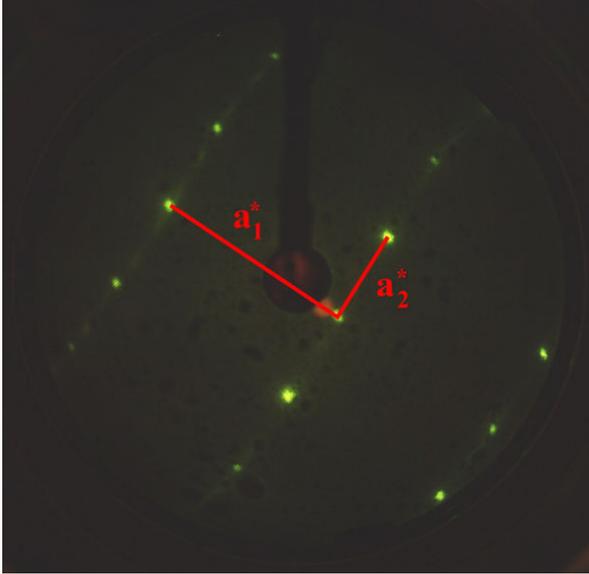


Abbildung 50: LEED-Aufnahme einer $\text{TiO}_2(110)$ (1x1)-Oberfläche (Probenstrom: $0,3 \mu\text{A}$; Beamenergie: 61 eV ; Gegenfeld: 49 Volt).

und 10 Minuten Heizen bei einer Temperatur von 750°C präpariert. Der Kristall wird dabei nicht zu heiß und es bildet sich nur eine sehr geringe bis gar keine 1×2 -Rekonstruktion auf der Oberfläche aus. Außerdem wird die Probenoberfläche bei dieser Methode durch die größere Anzahl an Zyklen bereits gut vorgereinigt. Zur endgültigen Reinigung der Probe werden Zyklen von je 15 Minuten Sputtern bei 1 keV mit anschließendem Heizen auf bis zu 900°C für 10 Minuten durchgeführt. Die Anzahl der Zyklen hängt im Wesentlichen von der Art und dem Grad der Verschmutzung ab. Einfache Verunreinigungen wie z.B. Kohlenstoff können mit ein bis zwei Zyklen entfernt werden. Um die Probenoberfläche von vorhandenen Platin-Clustern zu befreien, werden deutlich mehr Sputter-/Heizzyklen benötigt, wobei die Anzahl stark von der Platinbedeckung der Probe abhängt. Für die in dieser Arbeit eingestellte Platinbedeckung reichten in der Regel fünf Zyklen aus. Es muss jedoch dabei beachtet werden, dass sich die 1×2 -Rekonstruktion mit häufigen Heizzyklen bei hohen Temperaturen weiter ausbildet.

Die Probe wird zur Kontrolle des Präparationsfortschritts mit LEED und AES untersucht. Mit den LEED-Aufnahmen lassen sich Aussagen über die Ordnung der Oberflächenstruktur treffen. Die Abbildung 50 zeigt das LEED-Beugungsbild einer nicht rekonstruierten $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ -Oberfläche mit der Einheitszelle $a_1 = 2,96 \text{ \AA}$ und $a_2 = 6,49 \text{ \AA}$. Das Verhältnis der reziproken Gittervektoren ist, wie schon in Abschnitt 2.6 beschrieben, umgekehrt proportional zum Verhältnis der realen Gittervektoren:

$$\frac{a_1^*}{a_2^*} = \frac{a_2}{a_1} = 0,46 \quad (40)$$

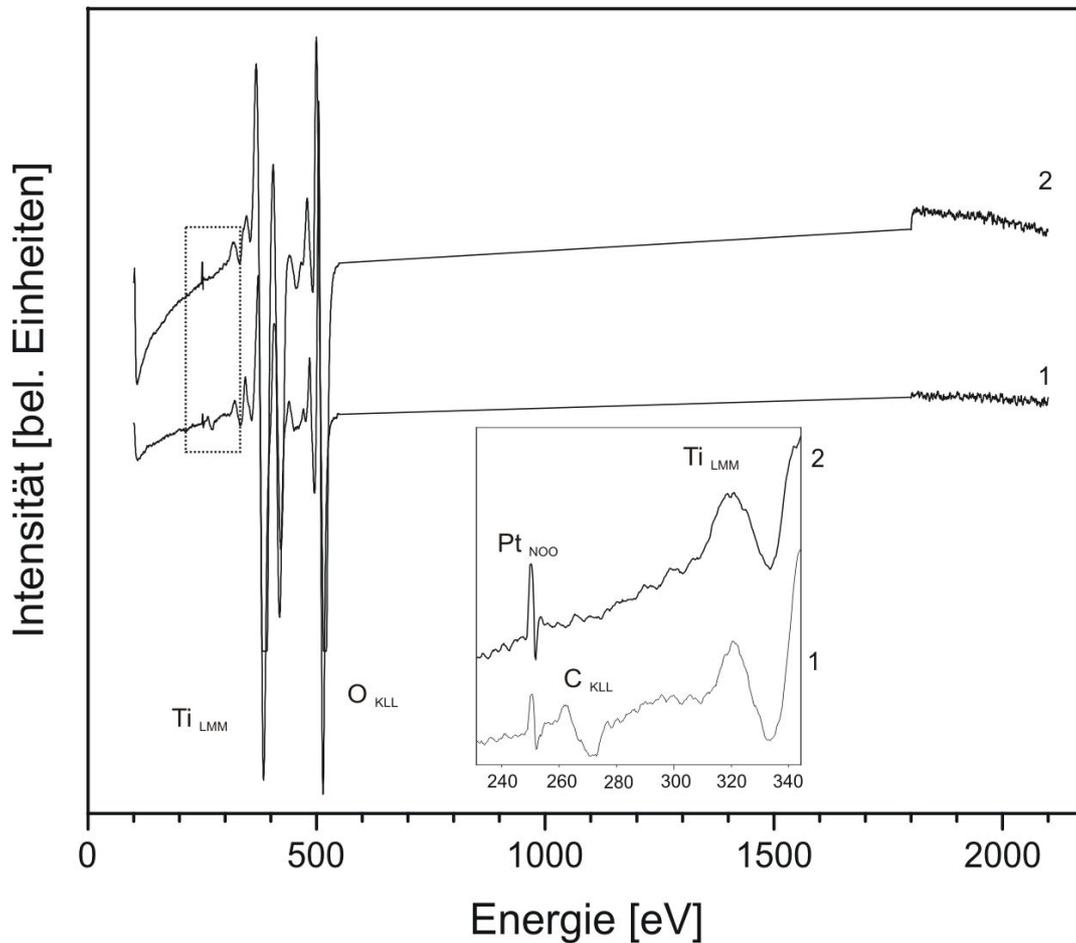


Abbildung 51: AES-Spektren einer TiO_2 -Oberfläche von 100 bis 2300 eV vor und nach mehreren Präparationszyklen. Der Vergleich der beiden Spektren zeigt im Bereich von 240 eV bis 330 eV einen Kohlenstoffpeak bei 279 eV (Kurve 1, unten), der durch die Präparationszyklen entfernt werden kann (Kurve 2); außerdem ist deutlich ein Platinpeak bei 250 eV sichtbar.

Um sicherzustellen, dass die Oberfläche des Kristalls frei von chemischen Verunreinigungen ist, wurde AES-Spektroskopie eingesetzt. Mit den AES-Spektren lässt sich auch aufgedampftes Platin nachweisen. In der Abbildung 51 ist ein AES-Übersichtsspektrum von TiO_2 von 100 bis 2300 eV zu sehen. Der für TiO_2 interessante Bereich ist in der Abbildung 52 dargestellt.

Deutlich sind die dominierenden Peaks von Titan (Ti_{LMM} 383 eV und Ti_{LMV} 415 eV) und Sauerstoff (O_{KLL} 503 eV) sichtbar. Ebenfalls zeigen sich im Bereich von 250 - 270 eV kleinere Peaks, die bei genauerer Analyse Platin (Pt_{NOO} 250 eV) und Kohlenstoff (C_{KLL} 279 eV) zuzuordnen sind. In der Abbildung 51 ist der Bereich von 240 eV bis 330 eV herausgegriffen. Es handelt sich hierbei um eine Pro-

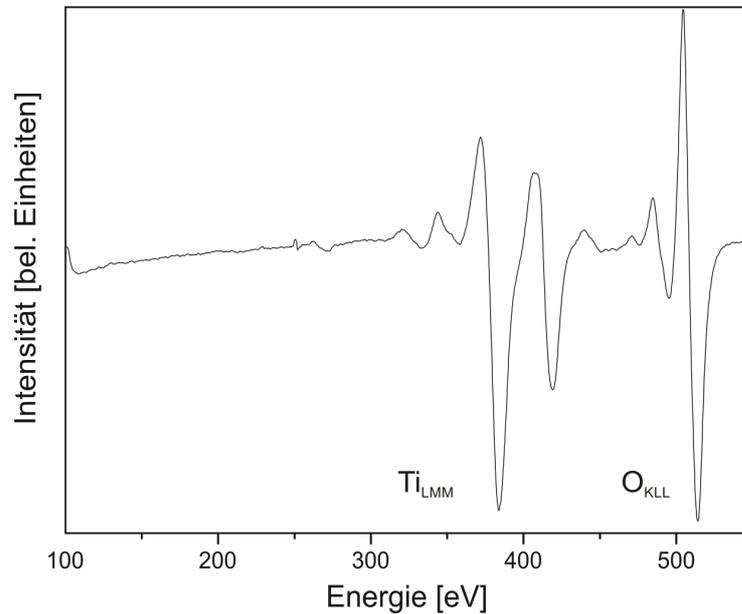


Abbildung 52: AES-Spektrum einer TiO_2 -Oberfläche. Dargestellt ist das für TiO_2 typische Spektrum im Bereich von 100 bis 550 eV, mit den dominierenden Peaks von Titan und Sauerstoff.

be, die nach Aufdampfen von Platin mit mehreren Sputter-/Heizzyklen behandelt wurde und nach einigen LEED-Untersuchungen mehrere Tage in der evakuierten Kammer stand. Deutlich sind Spuren von Kohlenstoff (Kurve 1) zu sehen. Aber trotz der Sputter-/Heizzyklen zeigen sich auch immer noch deutliche Platinreste, die mit LEED nicht nachzuweisen sind und auch mit STM nicht ohne einen erheblichen Suchaufwand aufgefunden werden können. Nach weiteren Sputter-/Heizzyklen und erneutem 5-minütigem Aufdampfen von Platin können die Verunreinigungen durch Kohlenstoff entfernt und die Platinpeaks verstärkt werden (Abbildung 51 Kurve 2). Die AES-Spektren wurden bei einer Primärenergie von 3 keV mit einem LabView-Programm aufgezeichnet. Die in Kapitel 3.6 diskutierte Empfindlichkeit des eingesetzten CMA erklärt die nur schwach ausgebildeten Pt_{NOO} -Peaks bei gleichzeitiger Abwesenheit der Pt_{MNN} -Peaks bei etwa 2000 eV.

Bei beiden Untersuchungsmethoden, LEED und AES, ist darauf zu achten, dass die Probe nicht allzu lang dem Elektronenstrahl ausgesetzt wird, da dieser die Oberfläche schädigt und auch für erneute Kohlenstoffverunreinigungen sorgt. Die erfolgreich gereinigte Probe wird schließlich mit dem STM abgebildet und eine genauere Analyse der Oberfläche gemacht. Meist zeigt sich die Kristalloberfläche nach nicht ausreichenden Sputter-/Heizzyklen zwar als sauber, aber mit nur einer sehr kurzreichweitigen Ordnung bestehend aus vielen kleinen Terrassen, wie in der Abbildung 53 zu sehen ist.

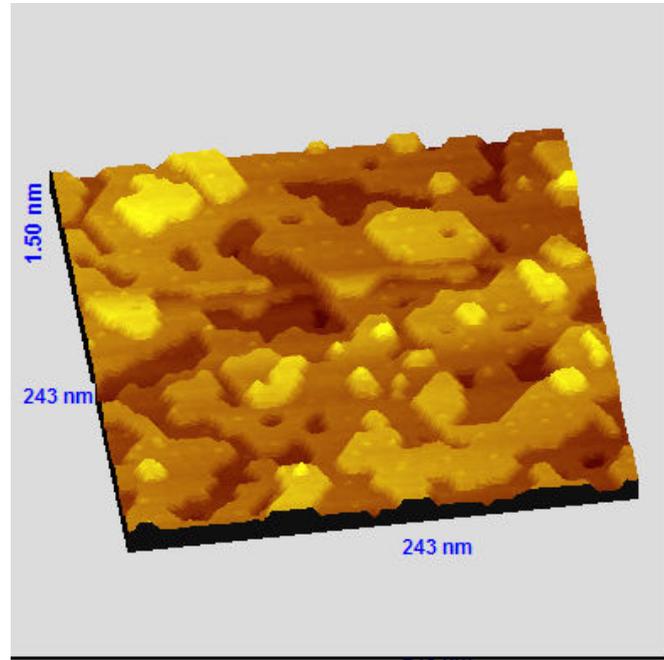


Abbildung 53: STM-Aufnahme einer stark zerklüfteten $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ -Oberfläche. Das Bild ($243 \times 243 \text{ nm}^2$) wurde mit einer Tunnelspannung von $U_T = 1,5 \text{ V}$ und einem Tunnelstrom von $I_T = 0,5 \text{ nA}$ aufgenommen.

Diese Oberfläche ist sauber, aber die Oberflächenstruktur ist zu kurzreichweitig, um dort mit Platin-Clustern aussagekräftige Untersuchungen durchführen zu können. Durch weiteres Heizen „heilt“ die Probe aus, d.h., die Oberflächenatome gehen in einen energetisch günstigeren Zustand über, und es bilden sich große, weitreichende Terrassen, wie sie in der Abbildung 54 auf $400 \times 400 \text{ nm}^2$ dargestellt sind.

Schaut man sich einen kleineren, höher aufgelösten Bereich an, wie er in der Abbildung 55 (oben) dargestellt ist ($25 \times 25 \text{ nm}^2$), werden die einzelnen Atomreihen der $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ -Oberfläche sichtbar. Auf diesem Bild sind auch drei Sauerstoff-Fehlstellen zu beobachten, die sich als helle Punkte in den Reihen zeigen. Betrachtet man den in der Abbildung 55 (oben) eingezeichneten Schnitt (a) durch die Oberflächentopographie, lassen sich die Atomreihenabstände und Terrassenhöhen messen und aus der Kenntnis der Gitterabstände lässt sich ein Korrekturfaktor für das STM berechnen.

Die Abbildung 55 (unten) zeigt das Oberflächenprofil durch diesen Schnitt. Die Höhe des Plateaus lässt sich hier zu $3,8 \text{ \AA}$ ermitteln. Der mittlere Reihenabstand beträgt nach dieser Abbildung $7,8 \text{ \AA}$. Im Vergleich zu dem aus der Literatur bekannten Reihenabstand von $6,49 \text{ \AA}$ ergibt sich also ein Korrektur- oder Kalibrierfaktor von $0,83$ für das hier verwendete STM.

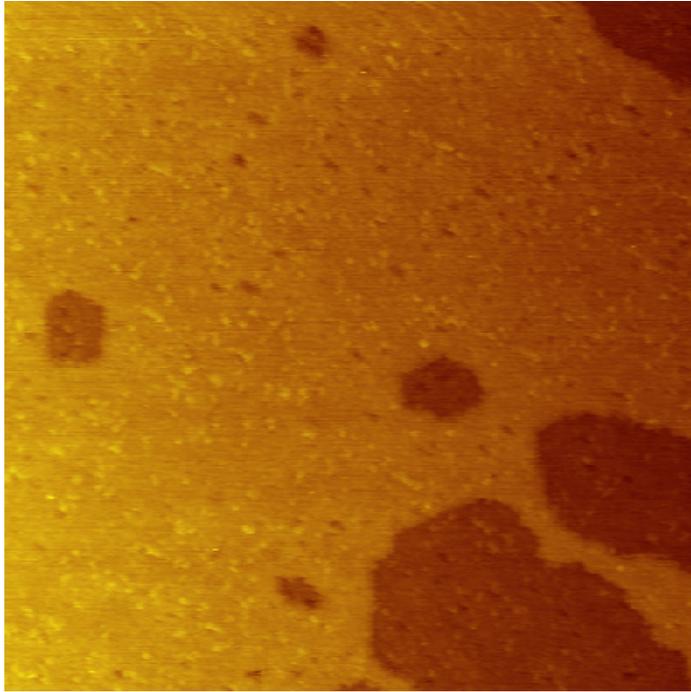


Abbildung 54: STM-Aufnahme einer $400 \times 400 \text{ nm}^2$ $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ -Oberfläche. Das Bild wurde mit einer Tunnelspannung von $U_T = 1,5 \text{ V}$ und einem Tunnelstrom von $I_T = 0,5 \text{ nA}$ aufgenommen. Deutlich ist die weitreichende Ordnung der Oberflächenstruktur mit nur wenigen und großen Terrassen zu erkennen.

Weitere Präparation der Probe erzeugt, wie schon eingangs des Kapitel beschrieben, eine 1×2 -Rekonstruktion der Oberfläche. Diese durch Sauerstofffehlstellen hervorgerufene Struktur zeigt sich durch eine gegenüber der 1×1 -Rekonstruktion erhöhte Korrugation. In der Abbildung 56 ist ein $50 \times 50 \text{ nm}^2$ großer Ausschnitt gezeigt.

Die 1×2 -Rekonstruktion erkennt man durch eine helle Doppelreihenstruktur, die sich ohne erheblichen Aufwand nicht besser auflösen lässt. An ihren Enden zeigen diese Reihen einen hellen Punkt. Aus dem Oberflächenprofil in der Abbildung 56 lässt sich eine Höhe dieser Reihen von $1,7 \text{ \AA}$ ermitteln, die damit deutlich geringer ist als eine reguläre Stufenkante des $\text{TiO}_2(110)$ von ca. $3,8 \text{ \AA}$. Die Reihen der 1×2 -Rekonstruktion verlaufen ebenso wie die der 1×1 -Reihen in $[001]$ -Richtung. Ihre Periodizität ist aber in $[1\bar{1}0]$ -Richtung verdoppelt. Die 1×2 -Rekonstruktion entsteht durch Reduktion von TiO_2 . In der Literatur werden verschiedene Modelle zur Erklärung dieses Phänomens gegeben.

Das Modell von Møller et al. [1] basiert auf LEED-Untersuchungen und erklärt die 1×2 -Rekonstruktion mit fehlenden Brückensauerstoffreihen, wie es in der Abbildung 57a dargestellt ist. Durch STM-Messungen ist dieses Modell aber überholt

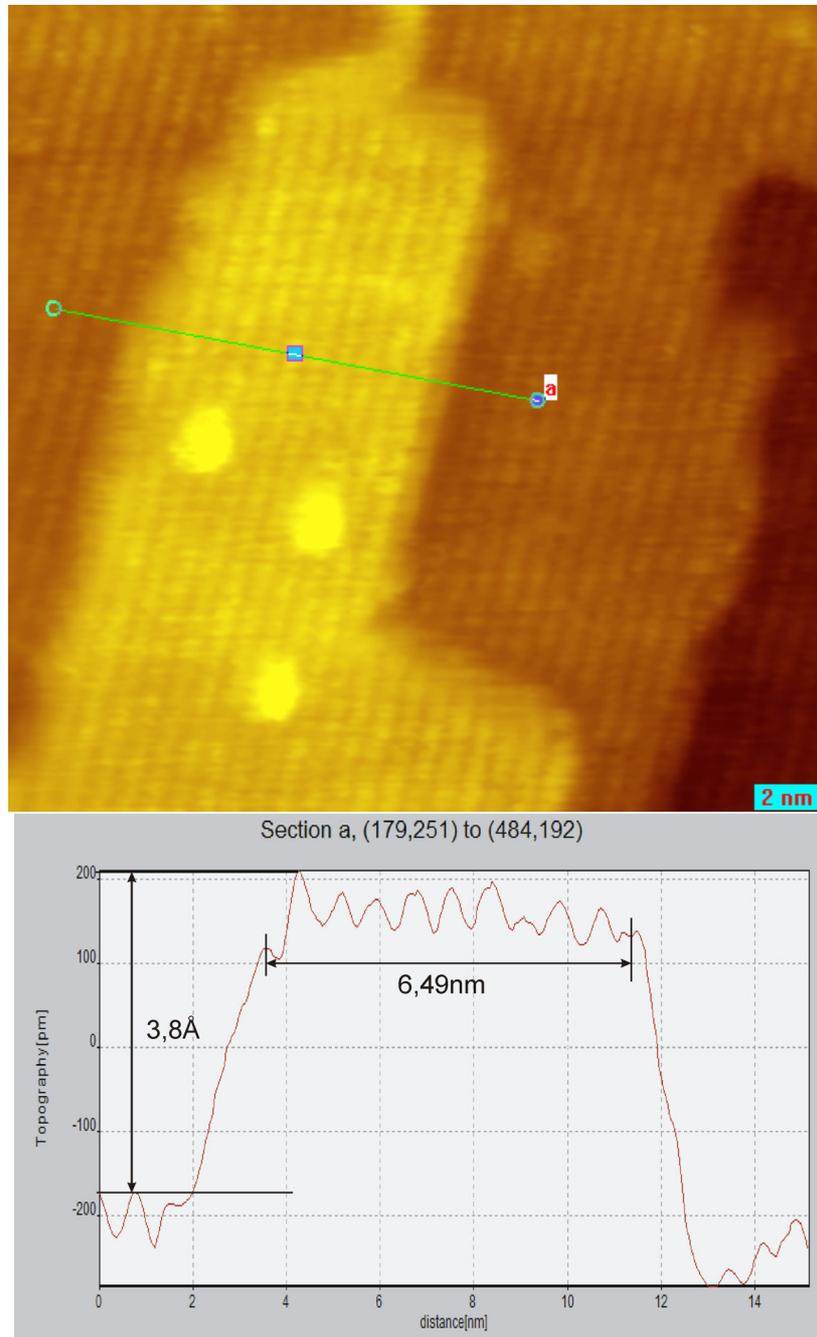


Abbildung 55: STM-Aufnahme einer sauberen $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ -Oberfläche (oben). $25 \times 25 \text{ nm}^2$, aufgenommen mit einer Tunnelspannung von $U_T = 1,5 \text{ V}$ und einem Tunnelstrom von $I_T = 0,5 \text{ nA}$; unten ist der im oberen Bild eingezeichnete Profilschnitt, über den sich ein Kalibrier-Korrekturfaktor für das STM bestimmen lässt.

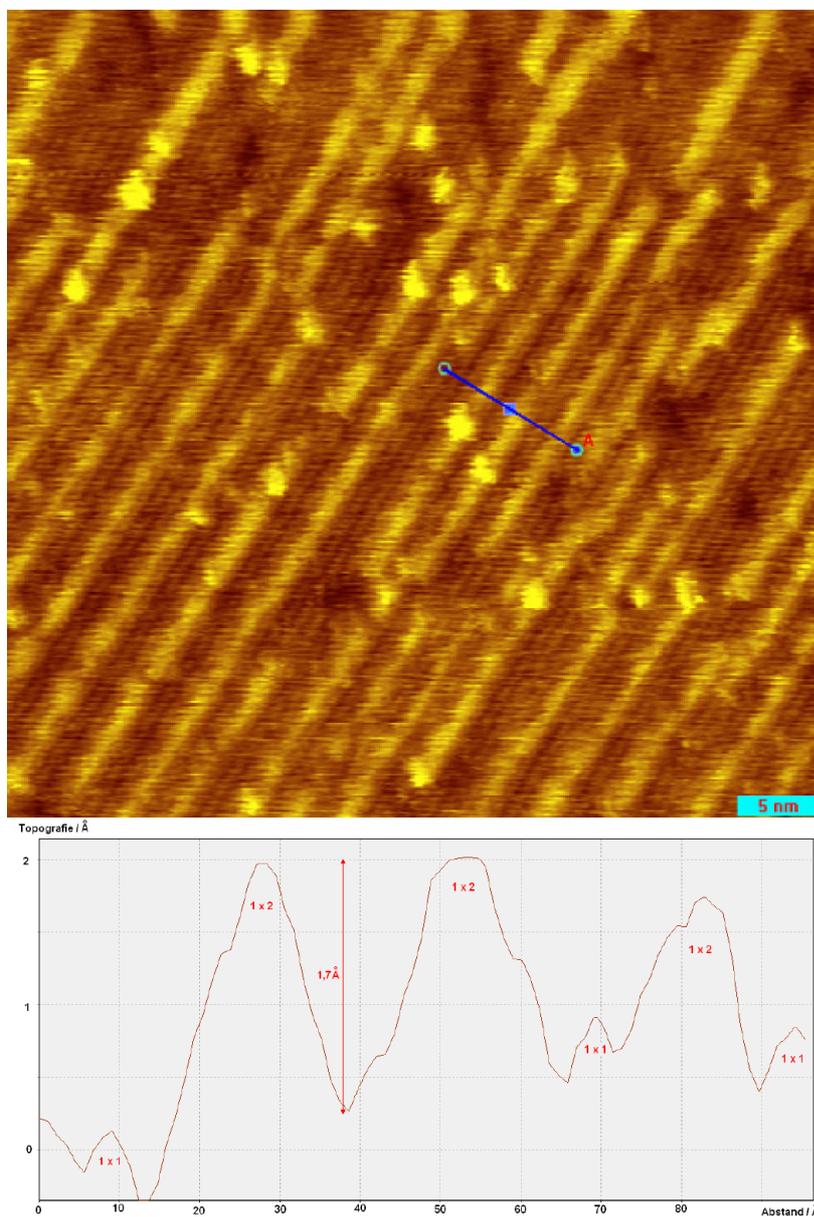


Abbildung 56: STM-Aufnahme einer sauberen $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche (oben), $50 \times 50 \text{ nm}^2$, aufgenommen mit einer Tunnelspannung von $U_T = 1,5 \text{ V}$ und einem Tunnelstrom von $I_T = 0,5 \text{ nA}$. Unten ist der im oberen Bild eingezeichnete Profilschnitt. Deutlich ist die sich beginnende 1×2 -Rekonstruktion auf der Oberfläche zu erkennen.

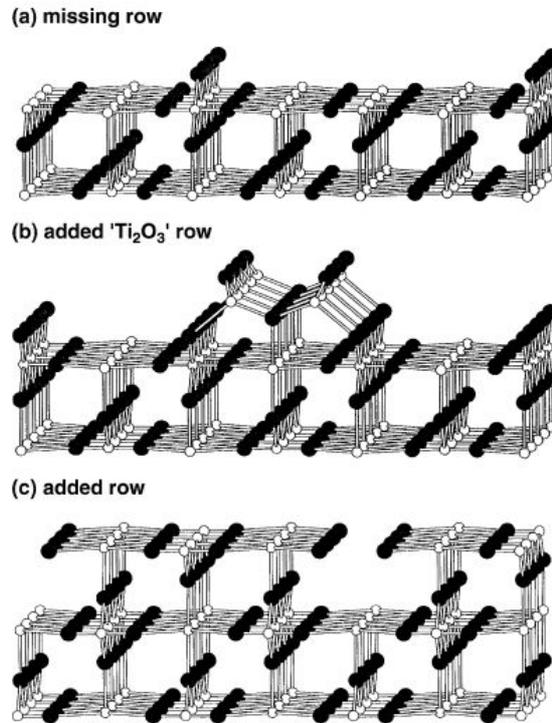


Abbildung 57: Modelle zur Entstehung der $\text{TiO}_2(110)(1 \times 2)$ -Oberfläche (aus [1]). Erläuterung siehe Text.

und widerlegt worden, da die 1×2 -Reihen im STM-Bild als Erhebungen zu sehen sind. Im Modell von Onishi et al. [75, 76] werden die 1×2 -Reihen als Doppelreihen von Ti-Kationen in einer deformierten tetrahedralen Konfiguration beschrieben. Die in der Abbildung 57b dargestellte Struktur hat eine Ti_2O_3 -Stöchiometrie. Aus diesem Grund wird dieses Modell auch Ti_2O_3 -Reihen-Modell genannt. Berechnungen der Gesamtenergie und der elektronischen Struktur ergeben, dass eine Ti_2O_3 -Reihe eine geringere freie Oberflächenenergie hat und daher besser mit dem Kontrast im STM übereinstimmt als die im ersten Modell beschriebene fehlende Sauerstoffreihe. Eine solche Ti_2O_3 -Reihe kann unter geringem Energieaufwand gebildet werden. Allerdings können auch viele andere Konfigurationen ähnlich leicht gebildet werden. Von der Tatsache ausgehend, dass 1×2 -Reihen oft von Stufenkanten aus wachsen, wurde dieses Modell von Murray et al. [77] noch erweitert und modifiziert. Das Modell beschreibt, wie in der Abbildung 57c dargestellt, begrenzte Reihen mit fehlendem Brückensauerstoff, die zu einer höheren Terrasse gehören. Es scheint mit den errechneten Ladungseffekten der Oberfläche überein zu stimmen. Ähnlich wie das Modell einer fehlenden Sauerstoffreihe kann man dieses Modell auch auf eine vollständig rekonstruierte Oberfläche anwenden. Diese beschreibt eine begrenzte Region in der TiO_2 -Oberfläche, deren Struktur der im Inneren des TiO_2 -Festkörpers gleicht. Es fehlen jedoch alle

Brückensauerstoffatome. Stöchiometrisch beschreibt dieses Modell Ti_3O_5 . Bisher konnte noch keines der Modelle endgültig bestätigt werden [1].

4.2 Herstellung der Platin-Cluster auf TiO_2

Auf die saubere $\text{TiO}_2(110)$ Probe wurde bei Raumtemperatur Platin aufgedampft. Dazu wurde ein 0,25 mm dickes Platinfilament mit 7 A geheizt; dabei wurde Platin verdampft. Nach 15 Minuten Aufdampfen wurde der TiO_2 -Kristall anschließend bei 650°C für ebenfalls 15 Minuten getempert. Die STM-Aufnahme in der Abbildung 58a zeigt die $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche, die mit kleinen Platin-Clustern bedeckt ist. Diese Cluster haben etwa eine Größe von 1-2 nm im Durchmesser. Nach weiterem 30-minütigem Tempern bei 650°C kann man erkennen, dass die Zahl der Cluster deutlich zurückgegangen ist, die Größe der verbliebenen Cluster ist auf ca. 3 nm im Durchmesser gewachsen ist (Abbildung 58b). Dies kann als Ostwald-Reifungsprozess angesehen werden. Ein weiterer Verdampfungszyklus, diesmal mit 30 Minuten bei 7 A und anschließendem 30-minütigem Tempern bei 650°C lässt die Cluster langsam bis auf ca. 4 nm im Durchmesser wachsen (Abbildung 58c). Da das Wachstum der Cluster ein Volumenphänomen ist, erfolgt deren Wachsen mit der dritten Wurzel über die Zeit, d.h. die Aufdampfzeiten müssen mit der dritten Potenz steigen, um einen nennenswerten Zuwachs beobachten zu können. Die Abbildung 58d zeigt das weitere Wachstum nach 120 Minuten Aufdampfzeit und insgesamt 75 Minuten Tempern bei 650°C .

Ein offensichtlicher Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Platin-Cluster einen für die angestrebten Messungen zu geringen Abstand voneinander haben. In weiteren Experimenten wurde daher ein von Berco et al. [78, 79, 80, 81] vorgestelltes und als *“seeding and growing”* bezeichnetes Verfahren angewandt. Bei diesem Verfahren wird zunächst auf eine saubere $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche gerade soviel Platin aufgedampft, dass nach Tempern der Probe bei 730°C (oder auch 1000 K) kleine Nukleationskeime (Keim = engl. seed) aus Platin entstehen. Die Keimdichte beträgt dabei etwa 1-2 Keime pro 100 nm^2 . Dieser erste Schritt des „seeding and growing“ erfolgt wie beim ersten vorgestellten Verfahren bei Raumtemperatur. Die Abbildung 59 zeigt die Platinkeime, die innerhalb von 30 Sekunden bei 9,5 A mit dem 0,25 mm Platin-Filament entstanden sind und anschließend 10 Minuten getempert wurden. Die Linienschnitte durch die Keime zeigen, dass sie bis zu 1,4 nm hoch sind. Ihre laterale Ausdehnung muss in diesem Fall in erster Näherung mit der Höhe der Cluster angenommen werden, da die STM-Spitze eine direkte Vermessung nicht erlaubte.

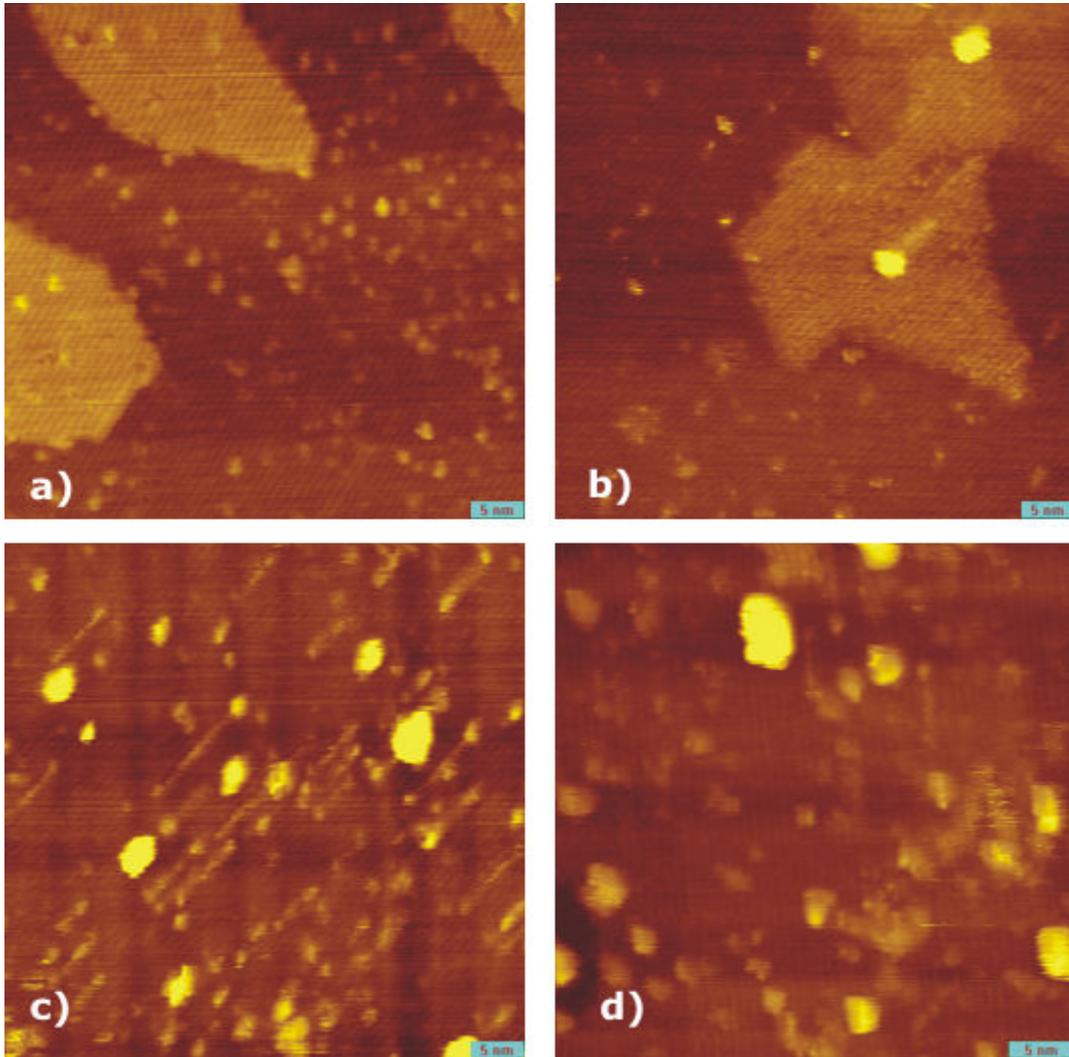


Abbildung 58: Platin-Cluster auf einer $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche. Die Abbildungen a) bis c) sind je $50 \times 50 \text{ nm}^2$, Abbildung d) $40 \times 40 \text{ nm}^2$. Zu sehen ist das Clusterwachstum bei mehreren Zyklen thermischen Platinverdampfens auf eine Probe bei Raumtemperatur und anschließendem Tempern.

In einem zweiten Schritt wird die Probe auf etwa 900°C (1200 K) vorgeheizt und Platin auf die heiße TiO_2 -Oberfläche aufgedampft. Die Keime wachsen auf diese Art und Weise zu großen Clustern heran, und es wird verhindert, dass die Oberfläche mit vielen kleinen Platin-Clustern bedeckt wird. In den von Berko vorgestellten Arbeiten [78, 79, 80, 81] erreicht er Platin-Cluster mit bis zu 30 nm Durchmesser. Die Abbildung 60 zeigt exemplarisch eine STM-Aufnahme dieses Wachstumsprozesses nach weiteren 30 Minuten Platin Aufdampfen. Man kann bereits hier deutlich sehen, dass dieser Wachstumsprozess, wie auch schon im

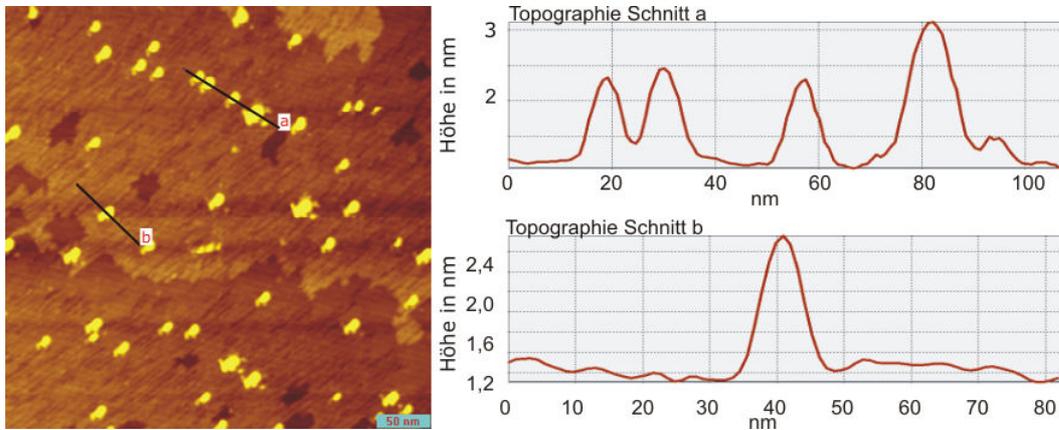


Abbildung 59: Platinkeime auf einer $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche. Diese Keime entstanden durch 30 s Aufdampfen von Platin bei Raumtemperatur und anschließendem Tempern.

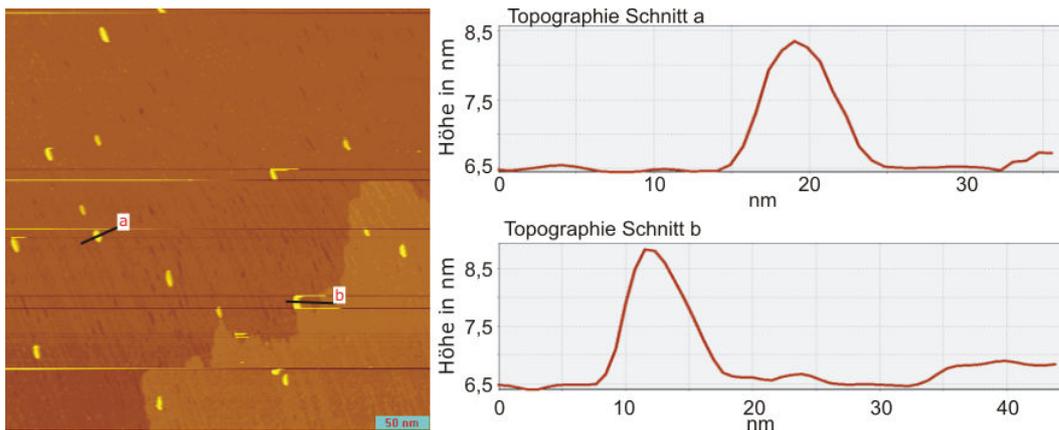


Abbildung 60: Platinkeime auf einer $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche nach weiteren 30 Minuten Aufdampfen von Platin auf die auf 1200 K vorgeheizte Probe.

ersten Verfahren beschrieben, über das Volumen abläuft. D.h., auch hier geht die Zeit mit der dritten Potenz ein. Die Linienprofile in der Abbildung 60 zeigen, dass die Cluster nur sehr gering gewachsen sind und Cluster mit einer Höhe von etwa 2 nm gefunden werden können. Die laterale Ausdehnung beträgt etwa 7-8 nm.

Nach weiteren 60 Minuten Aufdampfen von Platin auf die vorgeheizte Probe wachsen die Cluster nur fast unmerklich an. Die Linienprofile in der Abbildung 61 zeigen eine Höhe der Cluster von ca. 1,6 nm und eine laterale Ausdehnung von bis zu 10 nm. Da in dieser Arbeit Nano-SCHOTTKY-Dioden untersucht werden sollen, stellt die Größe der Cluster hier kein Problem dar.

Im Vergleich zum ersten Verfahren sieht man aber deutlich den Vorteil von „seeding and growing“, da nur wenige deutlich separierte Cluster entstehen. Die-

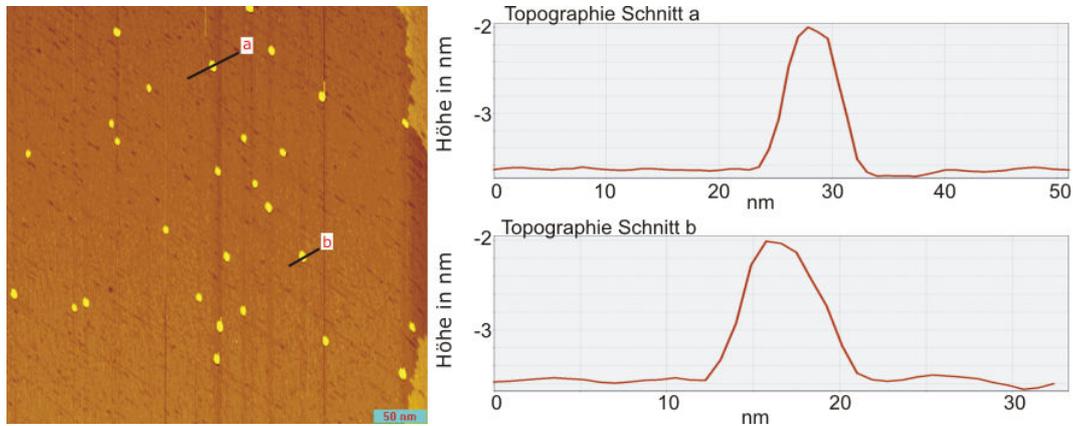


Abbildung 61: Platinkeime auf einer $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche nach weiteren 60 Minuten Aufdampfen von Platin (insgesamt 90 Minuten) auf die auf 1200 K vorgeheizte Probe. Die Cluster wachsen auf bis zu 10 nm im Durchmesser an.

Der Prozess bedarf aber einer besonderen Sorgfalt und sollte in kleinen Schritten ausgeführt werden. Die Abbildung 62 zeigt die Oberfläche nach weiterem 120-minütigem Aufdampfen. Die Kristall-Oberfläche ist hier fast vollständig mit Platin-Clustern bedeckt und dadurch für die hier gewünschten Zwecke unbrauchbar. Ein weiterer Punkt, der zu einer besonderen Sorgfalt verpflichtet ist, ist, dass durch die hohe Temperatur bei dieser Art des Clusterwachstums eine deutliche 1×2 -Rekonstruktion entsteht. Die Temperatur muss daher bei diesem Verfahren kontinuierlich überwacht und geregelt werden. Außerdem hat sich gezeigt, dass man bessere Ergebnisse erzielt, wenn man viele kurze Zyklen des Aufdampfens langen Zyklen vorzieht. So liefern mehrere Zyklen von 15 Minuten Aufdampfen auf eine ca. 830°C (1100 K) heiße Probe und anschließendes Tempern von 5 Minuten mit kontrolliertem Abkühlen wesentlich bessere Ergebnisse. Der Probe wird so Zeit gegeben, sich zu erholen. Bei langem, ununterbrochenem Aufdampfen wird in zu kurzer Zeit zu viel Platin aufgedampft, ohne dass sich auf der Oberfläche eine Clusterstruktur bilden kann. Die Abbildung 63 zeigt einen Ausschnitt von $37,5 \times 37,5 \text{ nm}^2$ aus der Abbildung 60. Deutlich ist die hexagonale Struktur des Platin-Clusters auf der 1×2 rekonstruierten $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche zu sehen.

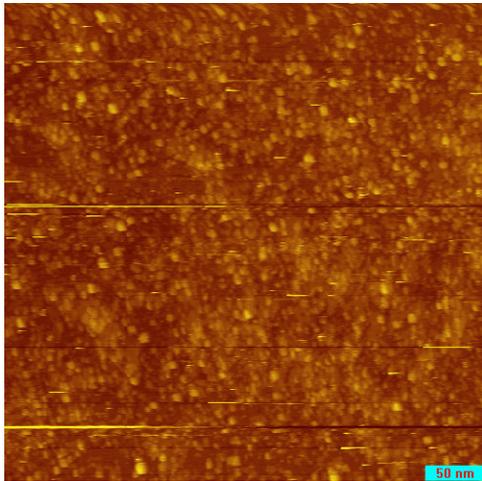


Abbildung 62: $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche nach weiteren 120 Minuten Aufdampfen von Platin (also insgesamt 210 Minuten) auf die auf 1200 K vorgeheizte Probe. Deutlich ist zu erkennen, dass die gesamte Oberfläche mit Platin-Clustern überzogen ist, die eine für diese Arbeit gewünschte Untersuchung unmöglich macht.

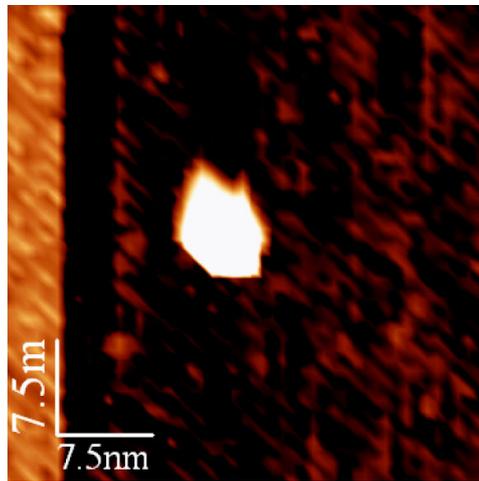


Abbildung 63: STM-Aufnahme eines Platin-Clusters. Dargestellt sind $37,5 \times 37,5 \text{ nm}^2$. Deutlich ist die für Platin-Cluster übliche hexagonale Struktur auf der Oberfläche zu erkennen.

4.3 STM an Platin-Clustern auf $\text{TiO}_2(110)$

Je nach Reduktionsgrad des TiO_2 -Kristalls kommt es mit zunehmender Größe der Platin-Cluster zu Abbildungsfehlern. In der Abbildung 64 ist ein $100 \times 100 \text{ nm}^2$ großes STM-Bild (links) und rechts daneben das Linienprofil der Topographie und des Tunnelstroms längs der eingezeichneten Linie des STM-Bildes durch zwei Platin-Cluster dargestellt. Im Betrieb mit konstantem Strom (CCM) wird der Strom auf der TiO_2 -Oberfläche auf den eingestellten Wert $I_T = 0,6 \text{ nA}$, wie zu erwarten, stabilisiert. Im Bereich der Platin-Cluster kommt es jedoch zu deutlichen Abweichungen von bis zu $0,6 \text{ nA}$ nach oben und unten vom konstanten Strom. Die STM-Regel Elektronik ist also bei den für die TiO_2 -Oberfläche gewählten Parametern des Regelkreises ($\text{gain} = 8$ und $\text{timeconstant} = 4$) nicht in der Lage, auf den Platin-Clustern den Tunnelstrom konstant zu halten. Eine Änderung der Regelkreis-Parameter führt in diesen Fällen auch nicht zu einem besseren Ergebnis. Eine häufig genannte Erklärung ist eine Oxidschicht an der Spitze. Dieses Modell ist hier nicht konsistent, da das Phänomen dann bereits bei Messungen an den Platin-Keimen auftreten sollte. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden. Kleine Cluster konnten ohne Probleme gut abgebildet werden. Erst

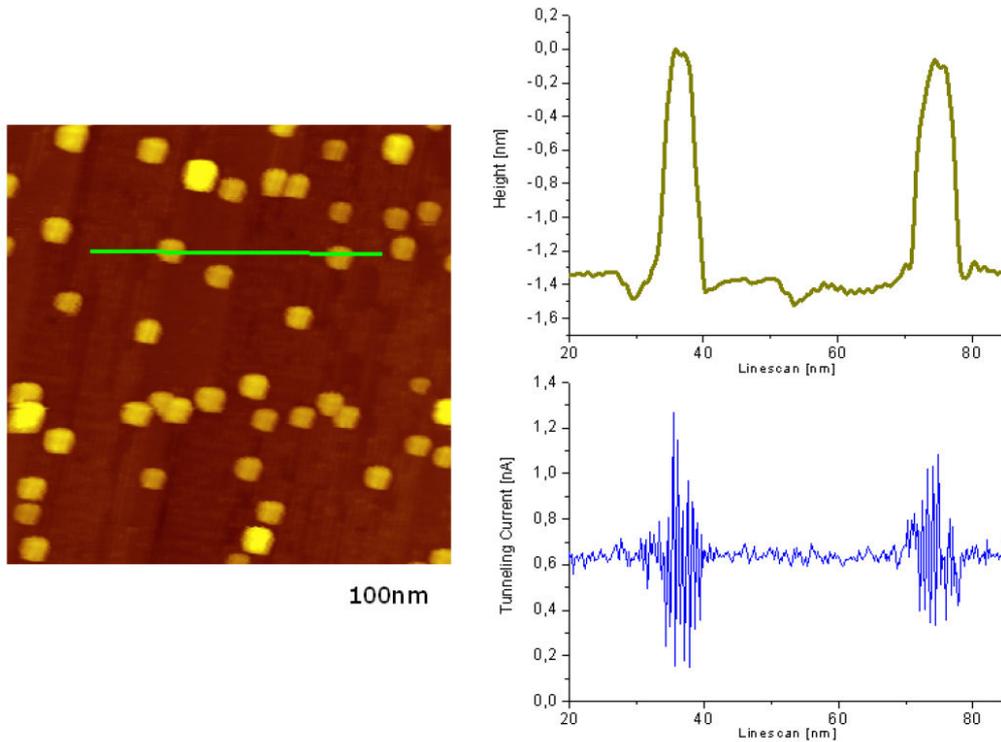


Abbildung 64: Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Topographie bei STM-Aufnahmen von Platin-Cluster auf einer $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche (aus [82]).

nach mehreren Aufdampfzyklen und damit gewachsenen Platin-Clustern trat das Problem auf. Da sich die Spitze allerdings immer im Ultrahochvakuum befand, kann von einer sich auf ihr gebildeten Oxidschicht abgesehen werden.

Eine mögliche Erklärung dieses Effekts bietet das in der Abbildung 65 dargestellte Modell: Während beim Tunneln über TiO_2 die gesamte Tunnelspannung U_T über das Tunnelgap R_T abfällt, fließen beim Tunneln auf Platin-Clustern noch weitere Widerstände in die Messung des Tunnelstroms I_T mit ein. Die Tunnelspannung U_T fällt nun an einer Reihenschaltung von Tunnelgap R_T und Verarmungszone R_{VZ} ab. Die Randschicht bewirkt das SCHOTTKY-Kontakt-Verhalten und resultiert aus der hohen Elektronen-Austrittsarbeit des Platins gegenüber dem TiO_2 . Die Elektronen wandern von den Halbleiter-Zuständen in Metall-Zustände und laden den Cluster negativ auf. Die Parallelschaltung des Widerstands R_{VZ} mit der Kapazität C_{VZ} ist als Ersatzschaltbild für die SCHOTTKY-Grenzfläche zu sehen. Da die Tunnelspannung U_T konstant ist und der Tunnelstrom nach Gleichung 15 exponentiell vom Abstand d abhängt, kann die Regelung im CCM-Betrieb nur über die Verringerung des Abstands d geschehen. Durch die anliegende Tunnelspannung U_T , die nun vermehrt an der Grenzschicht abfällt, wird der Cluster

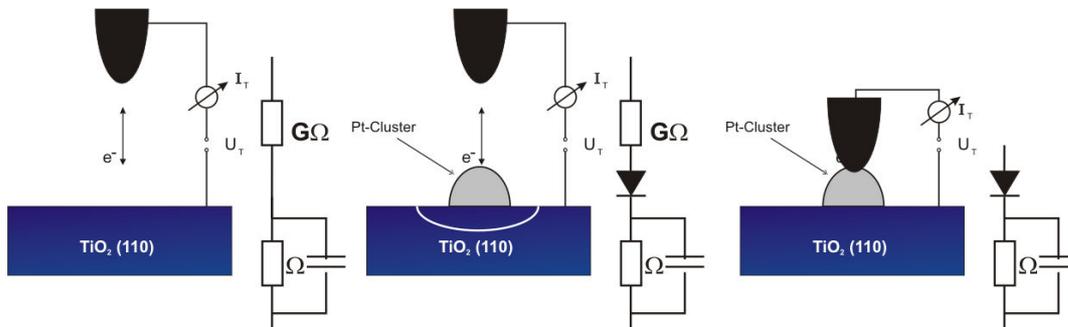


Abbildung 65: Schaltskizze zur Erklärung des Aufladungseffekts bei Platin-Clustern auf $\text{TiO}_2(110)$ -Oberflächen.

weiter aufgeladen und die Verarmungszone wächst an. Das hat zur Folge, dass R_{VZ} weiter ansteigt und der Abstand d weiter verringert wird. Kommt es nun im Zuge dieses Prozesses zu einer Berührung zwischen der Spitze und dem Platin-Cluster, ist schlagartig $R_T = 0$ und der Strom um Größenordnungen höher. Der Regelkreis zieht instantan die Spitze zurück und nähert sich langsam wieder der Probe an.

Ein Beispiel für dieses Verhalten ist in der Abbildung 66 gezeigt. Oben links erkennt man Platin-Keime auf $40 \times 40 \text{ nm}^2$. Die Probe wurde nach dem ersten Präparationsverfahren leitfähig gemacht. Die Keime entstanden durch 5 Minuten Platin Aufdampfen bei einem Filamentstrom von $16,6 \text{ A}$ ($0,5 \text{ mm}$ Platin-Filament). Anschließend wurde die Probe 10 Minuten bei 900°C getempert. Im Bild oben rechts sieht man dieselbe Probe nach weiteren 10 Minuten Platin Aufdampfen auf die auf 830°C vorgeheizte Probe. Sehr gut lassen sich die Störungen an den deutlich gewachsenen Platin-Clustern erkennen. Andererseits sieht man die ausgeprägte 1×2 -Rekonstruktion. Im unteren Bild ist ein $100 \times 100 \text{ nm}^2$ Ausschnitt mit dazugehörigen Linienprofilen abgebildet. Die Cluster-Oberfläche wird nicht glatt abgebildet, sondern scheint eine Wellenstruktur zu besitzen. Das geschieht durch die Regelbewegung der Spitze. Vor den Ausreißern selber sieht man in der Topographie immer noch einen dunklen Punkt. Dort bricht der Tunnelstrom kurzzeitig zusammen und die Spitze fährt in die Probe bzw den Cluster. In den Linienprofilen sieht man den starken Anstieg des Tunnelstroms, bevor die Spitze zurückgezogen wird.

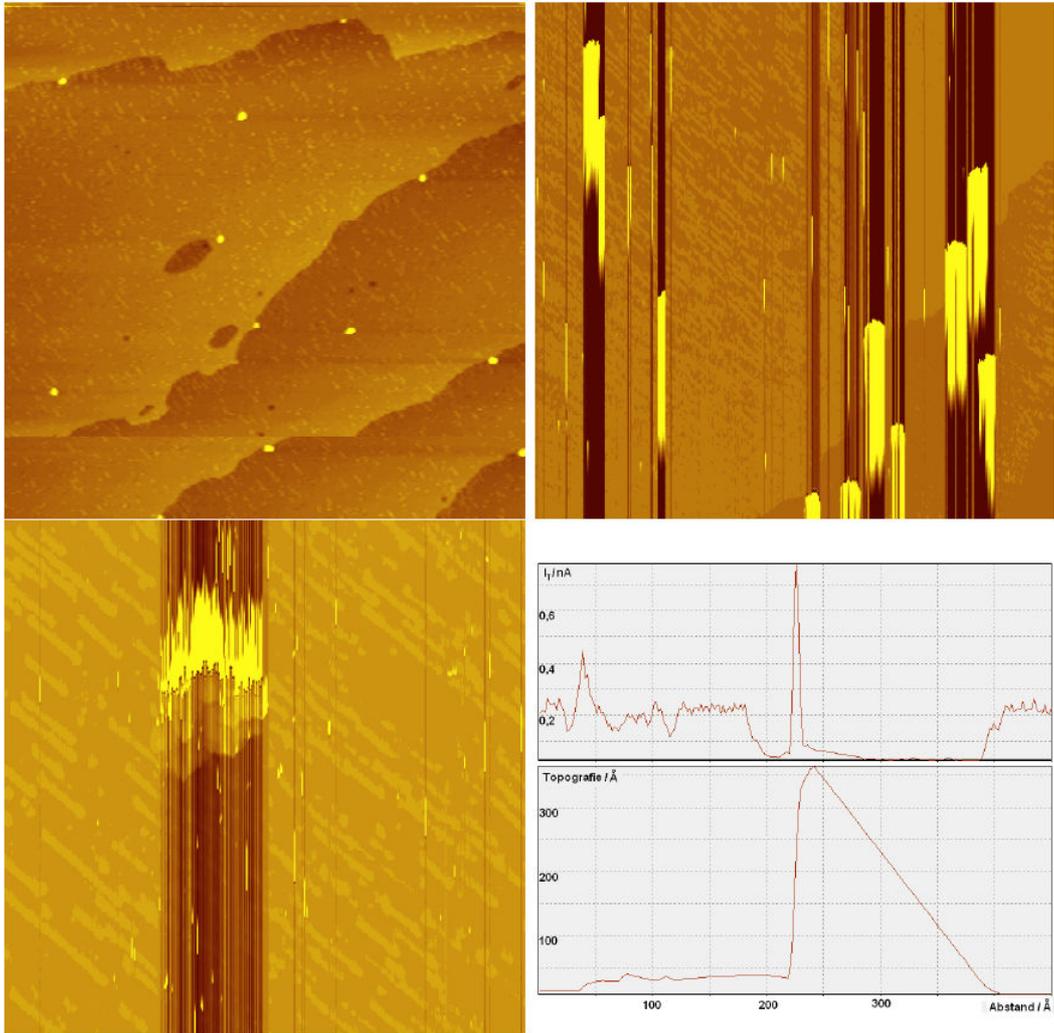


Abbildung 66: Abbildungsfehler, die durch Aufladungseffekte bei STM-Untersuchungen an Platin-Clustern entstehen.

4.4 STS an Platin-Clustern auf $\text{TiO}_2(110)$

Es wurden nur Strom-Spannung-Kennlinien mit konstantem Abstand d durchgeführt. Dieser Abstand wurde, wie in dem Prinzipschaubild in der Abbildung 67 dargestellt, in 10 pm Schritten bis zu 650 pm verringert. Um den thermischen Drift so gering wie möglich zu halten, dennoch aber eine visuelle Kontrolle des Clusters und des STS-Ortes zu haben, wurde für die STS-Untersuchungen die laterale Auflösung des STMs auf 16×16 - Bildpunkte herabgesetzt und ein $40 \times 40 \text{ nm}^2$ großes Gebiet gescannt. Ein solches Bild benötigt etwa 20 Sekunden für

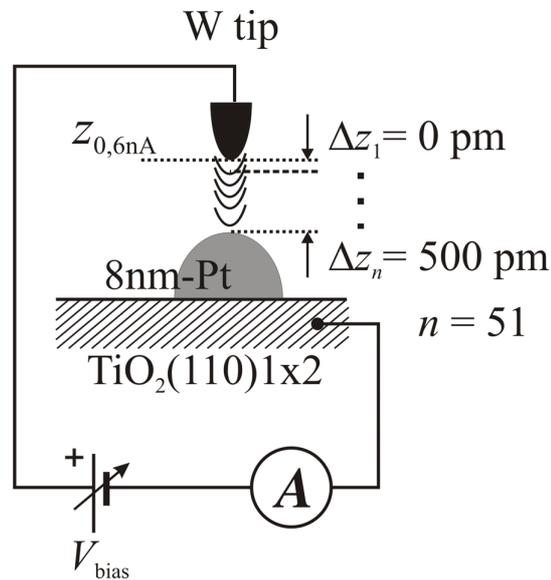


Abbildung 67: Schematische Darstellung des STS-Prinzips. Der Abstand zwischen Cluster und STM-Spitze wird in 10 pm -Schritten bis um insgesamt 650 pm verringert.

die komplette Aufnahme.

Gerade bei den lichtleistungsabhängigen Messungen war dies unabdingbar, da der thermische Drift mit der Lasereinstrahlung erheblich größer war als ohne. Die Auflösung des Clusters bei dieser scheinbar groben und schnellen Aufnahme ist aber noch so gut, dass ein Drift erkannt und damit gegengesteuert werden kann (siehe Abbildung 68).

Um statistische Schwankungen auszuschließen, wurden bis zu 100 Spektren bei einem Durchgang gefahren und die Werte im Anschluss mit einem kleinen Mathematica-Programm ausgewertet und zur weiteren Bearbeitung als ASCII-Datei ausgegeben. Der für diese Messungen angeschaffte Femto-Verstärker zeigte sich für die Messungen als unabdingbar. Bereits bei einer Annäherung der Spitze von etwa 300 pm war der gemessene Strom zuweilen deutlich über 100 nA und damit mit dem Verstärker der RHK-Elektronik nicht mehr messbar.

Die Platin-Cluster zeigen sich gegenüber zu hohen Spannungen bei den Strom-Spannungs-Kennlinien als nicht langzeitstabil. Gerade bei höheren positiven Spannungen um $2,5 \text{ Volt}$ und einem gleichzeitig geringen Abstand zwischen STM-Spitze und Cluster neigen die Cluster dazu, zerstört zu werden. Das lässt sich im Bild der SCHOTTKY-Diode gut erklären: bei positiven Spannungen und im Grenzfall des Punktkontaktes stellt das System aus TiO_2 und Platin-Cluster eine SCHOTTKY-Diode dar, die in Sperrichtung geschaltet ist. Wird diese Diode in Sperrichtung einem zu hohen Potential ausgesetzt, kommt es zum Durchbruch,

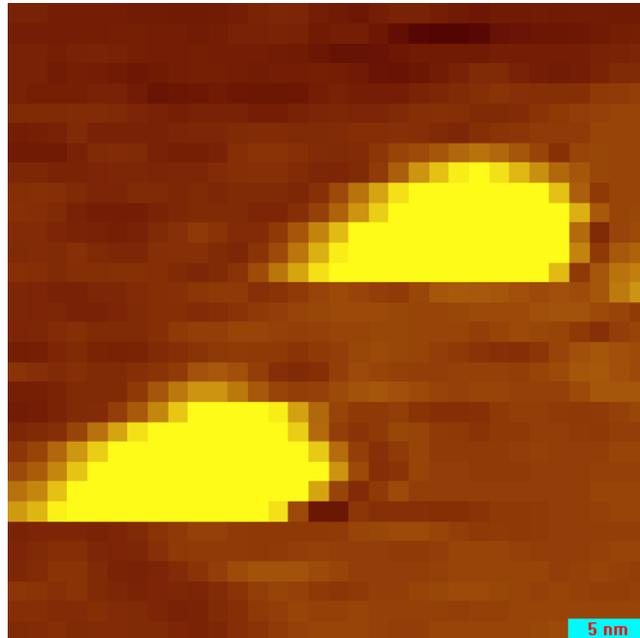


Abbildung 68: STM-Aufnahme zweier Platin-Cluster mit einer Auflösung von 16×16 Bildpunkten bei einer lateralen Größe von $40 \times 40 \text{ nm}^2$.

und die Diode wird zerstört. In der Abbildung 69 kann man im markierten Bereich noch den Rest eines Platin-Clusters sehen, der für Strom-Spannungs-Kennlinien angefahren wurde. Bei einer Annäherung von 460 pm und STS-Spannungen von $-2,5 \text{ V}$ bis $2,5 \text{ V}$ wurde dieser Cluster zerstört. Links oben im Bild ist der Cluster während einer Messung zu sehen, darunter der gleiche Ausschnitt, nachdem der Cluster zerstört wurde. Das Übersichtsbild zeigt die Lage des Clusters bzw. der Überreste des Clusters auf der Oberfläche in einem $40 \times 40 \text{ nm}^2$ Bereich. Dieses Verhalten konnte mehrfach beobachtet werden. Eine ständige Kontrolle der Cluster in den STM-Abbildungen zwischen den STS-Messungen ist deshalb unerlässlich. Bei den in dieser Arbeit gezeigten und diskutierten Messungen konnte durch die STM-Kontrolle eine Zerstörung der Platin-Cluster ausgeschlossen werden.

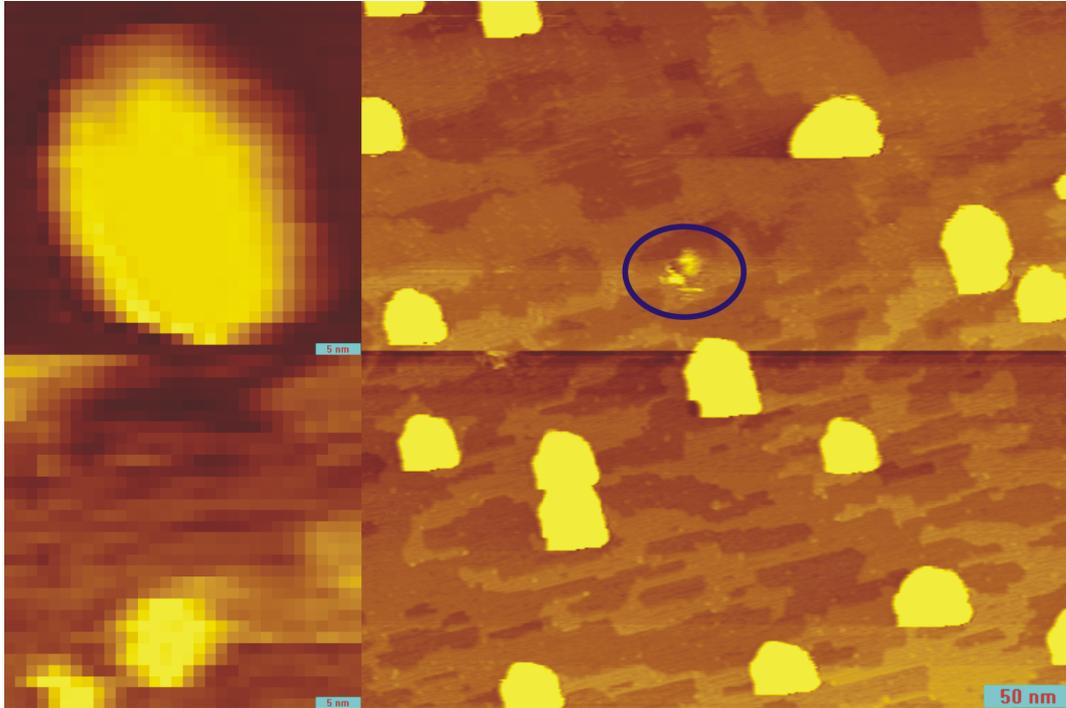


Abbildung 69: STM-Aufnahme eines Platin-Clusters, der durch zu hohe Biasspannungen während der STS-Messungen zerstört wurde. Links oben ist der Cluster während der STS-Messungen abgebildet. Es ist ein Bereich von $40 \times 40 \text{ nm}^2$ bei einer Auflösung von 16×16 Bildpunkten dargestellt. Darunter ist der gleiche Bildausschnitt nach der Zerstörung dieses Clusters abgebildet. Rechts zeigt den Bereich von $40 \times 40 \text{ nm}^2$ um den zerstörten Cluster herum.

4.5 Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms über Platin-Cluster

In erster Näherung für $R_{\text{Gap}} > \sum R_i$ erwartet man einen exponentiellen Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Abstand der Tunnelspitze von der Probenoberfläche, wie es in Kapitel 2.3 und der Gleichung 16 beschrieben wird. Der Widerstand des Tunnelgaps R_{Gap} ist aber mit etwa $10^9 \Omega$ wesentlich größer als der Bulkwiderstand des TiO_2 und dominiert daher (vgl. Abbildung 70). Die spezifische Leitfähigkeit des TiO_2 , σ_{TiO_2} , kann mit etwa $5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ abgeschätzt werden [17]. Das ergibt für den hier verwendeten TiO_2 -Kristall einen Bulkwiderstand von $R_{\text{bulk}} \approx 10^2 \Omega$. Bei stetiger Annäherung der Tunnelspitze an einen Platin-Cluster sinkt der Widerstand des Tunnelgaps und das Verhältnis zwischen R_{Gap} und R_{bulk} verschiebt sich zugunsten des Bulkwiderstands. Im Kontakt von Tunnelspitze mit dem Platin-Cluster und einem guten ohmschen Rückseitenkontakt, der wie in Kapitel 3.4 beschrieben erreicht wird, wird der

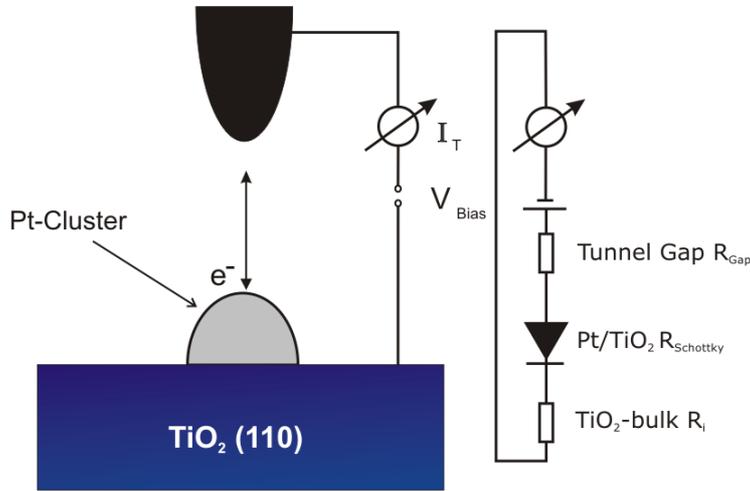


Abbildung 70: Ersatzschaltbild des Pt/TiO₂-Systems. Dieses setzt sich zusammen aus dem Tunnelstrom I_T , der angelegten Tunnelspannung V_{bias} , dem SCHOTTKY-Kontakt Pt/TiO₂ und dem Bulk-Widerstand R_{bulk} . Wichtig bei diesen Experimenten ist ein guter ohmscher Rückseitenkontakt, der wie in Kapitel 3.4 beschrieben erreicht wird.

Tunnelwiderstand dann vernachlässigbar klein gegenüber R_{bulk} und trägt damit keinen nennenswerten Beitrag mehr zum Spannungsabfall bei. Der Strom, der nun fließen kann, wird nur durch die Summe aus Bulkwiderstand und weiteren ohmschen Widerständen des Systems ($\sum R_i$) begrenzt.

Die Abbildung 71 zeigt Strom-Spannungs-Kennlinien für verschiedene Abstände zwischen Tip und Platin-Cluster. Der Platin-Cluster wurde mittels STM-Aufnahmen selektiert. Der Tunnelstrom betrug 0,6 nA. Daraus ist es aber nicht möglich, den Abstand der Tunnelspitze von der Probenoberfläche bzw. dem Platin-Cluster zu ermitteln. Bei diesem Strom wurde die Tunnelspitze über dem Cluster stabilisiert, der Tip-Cluster-Abstand heißt hier $z_{0,6 \text{ nA}}$. Die weitere Annäherung erfolgte in 10 pm Schritten bis maximal 500 pm bezüglich des Anfangsabstands $z_{0,6 \text{ nA}}$. Nach jedem Annäherungsschritt wurden Strom-Spannungs-Kennlinien von $V_{\text{bias}} = -2,5 \text{ Volt}$ bis $+2,5 \text{ Volt}$ bestimmt. In der Abbildung 71 sind sie als $\ln I(V_{\text{bias}})$ -Kurven für wenige ausgewählte Werte von Δz aufgetragen. Für $V_{\text{bias}} = 2 \text{ Volt}$ sind die $\ln I$ -Daten für alle Werte von Δz in der gelb eingefärbten Fläche eingetragen worden. Sie wurden aus allen experimentell bestimmten Datensätzen $\ln I(V_{\text{bias}})$ für $V_{\text{bias}} = 2 \text{ Volt}$ entnommen. Eine erste Schlussfolgerung ergibt, dass offensichtlich eine deutliche Zunahme des Stroms in einem kleinen Intervall von Δz auftritt. Das wird im Folgenden genauer diskutiert.

Für eine Biasspannungen $V_{\text{bias}} = 1 \text{ V}$ ist der funktionelle Zusammenhang zwischen Logarithmus des Betrags des gemessenen Stroms und der Abstandsänderung Δz nochmals herausgegriffen und in der Abbildung 72 dargestellt. Die oben beschrie-

benen Grenzfälle ($R_{\text{Gap}} > \sum R_i$ und $R_{\text{Gap}} < \sum R_i$) sind linear angefüttet (rote Gerade). Die grünen Kurven sind die Fits einhüllenden oberen und unteren 95% -Konfidenzbereiche.

Mit zunehmender Annäherung der STM-Spitze an den Cluster steigt der Strom deutlich an, wie es nach den Gleichungen 15 und 16 in diesem ersten Grenzfall ($R_{\text{Gap}} > \sum R_i$) zu erwarten ist. Die Zunahme des Stroms steigt dabei exponentiell mit der Annäherung der Tunnelspitze an den Platin-Cluster, und in der halblogarithmischen Darstellung ist dies als ein nahezu linearer Anstieg zu sehen.

Wird der Platin-Cluster durch die STM-Spitze kontaktiert, ist der zweite Grenzfall erreicht. Das Tunnelgap fällt weg, der Tunnelwiderstand wird, wie bereits beschrieben, vernachlässigbar klein gegenüber dem Bulkwiderstand, der den überwiegenden Anteil des nunmehr vorhandenen Widerstands darstellt ($R_{\text{Gap}} < \sum R_i$). In dieser Konstellation steigt Strom nur noch gering an, was sich auf eine durch weitere Annäherung der Spitze an bzw. in den Cluster resultierenden Änderung der Kontaktfläche des Systems STM-Spitze-Cluster zurückführen lässt, wie es in der Abbildung 74 skizziert ist. In dieser Abbildung ist die Tunnelspitze in einer ersten Näherung als ein Zylinder angenommen. Die Zunahme der Kontaktfläche steigt nach der Kontaktierung proportional mit dem weiteren Eintauchen der Spitze in den Platin-Cluster. Dabei wird der Meniskus, der an dem Rand des Zylinders sich durch Adhäsionskräfte ausbildet, vernachlässigt. Die Extrapolation der beiden Bereiche aus exponentiellem Anstieg und annähernd konstantem Strom führt zur Bestimmung des „touch-down“ der Spitze, also der benötigten Annäherung der Spitze bis zum Kontakt mit dem Cluster. Aus dem Graphen in Abbildung 72 ergibt sich dieser zu etwa 360 pm. Mit einer Annäherung von 500 pm bzw. 650 pm, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, wird die STM-Spitze somit deutlich in den Cluster gefahren und stellt einen guten Punktkontakt her.

Aus dem linearen Fit des Logarithmus des Tunnelstroms im Bereich des ersten Grenzfalles ($R_{\text{Gap}} > \sum R_i$) kann nach Kapitel 2.3.5 und Gleichung 28 die effektive Barrierenhöhe des Systems Pt/TiO₂ abgeschätzt werden. Diese ergibt sich zu $\phi = 3,9 \text{ eV}$ bei einer Biasspannung $V_{\text{bias}} = 1 \text{ V}$. Ein Vergleich mit den theoretischen Überlegungen aus Kapitel 2.3.5 und der Abbildung 17 zeigt eine gute Übereinstimmung der gemessenen mit den aus Simulationen erhaltenen Werten.

Werden für alle $V_{\text{bias}} = -2,5 \text{ V}$ bis $2,5 \text{ V}$ die $\ln I(\Delta z)$ -Kurven ausgewertet und linear angefüttet, erhält man den funktionellen Zusammenhang zwischen der effektiven Barrierenhöhe ϕ_{effektiv} und der Biasspannung V_{bias} . Dieser ist in der Abbildung 73 dargestellt. Aufgetragen sind die aus den $\ln I(\Delta z)$ -Kurven erhaltenen Werte für ϕ_{effektiv} in Abhängigkeit der Biasspannung V_{bias} . Für die Werte von $I < 0$ wurden die Beträge des Stroms zur Berechnung des Logarithmus verwendet. Dadurch ergibt sich für die errechneten Werte im Bereich von $V_{\text{bias}} = -0,5 \text{ V}$ bis

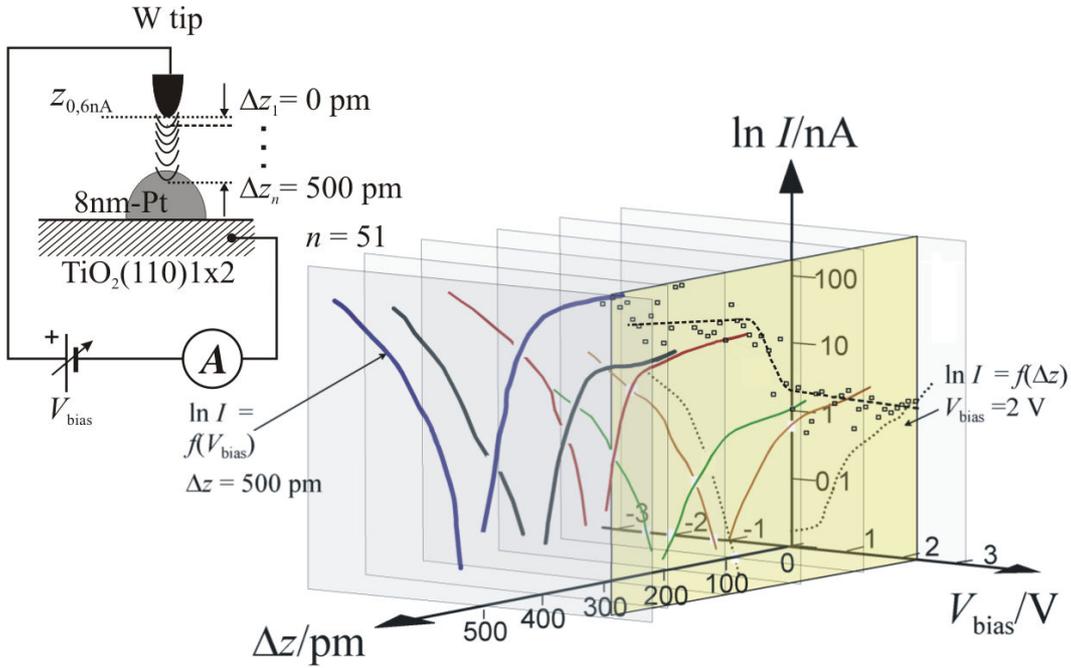


Abbildung 71: Graphische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien $\ln I(V_{\text{bias}})$ für ausgewählte Abstände Δz zwischen Probe (S) und Spitze (T). Die Spannung V_{bias} ist die Spannung zwischen S und T: ($V_{\text{bias}} = V_{ST} = V_S - V_T$). Die Punkte auf der gelben Fläche stellen alle Messwerte $\ln I(V_{\text{bias}} = 2 \text{ V})$ dar.

0,3 V eine erhebliche Unsicherheit für die ermittelten Werte der effektiven Barrierenhöhen ϕ_{effektiv} . Die Stromwerte ändern bei diesen Strom-Spannungs-Kennlinien mehrfach das Vorzeichen und die Berechnung von ϕ_{effektiv} über den Logarithmus des Betrags des Stroms wird daher verfälscht. Zusätzlich kommt durch die sehr niedrigen Stromwerte in diesem Bereich eine weitere Unsicherheit für die berechneten effektiven Barrierenhöhen ϕ_{effektiv} hinzu. Aus diesem Grund sind die Werte von ϕ_{effektiv} für Biasspannungen von $V_{\text{bias}} = -0,5 \text{ V}$ bis $0,3 \text{ V}$ gestrichelt markiert. Deutlich ist bei dieser Auftragung eine Abhängigkeit der effektiven Barrierenhöhe ϕ_{effektiv} von der Biasspannung V_{bias} zu erkennen. Die gepunktete Linie in der Abbildung 73 stellt die Spannung dar, bei der sich das Vorzeichen des gemessenen Stroms umkehrt. In der Literatur werden verschiedene Erklärungen für die Abhängigkeit der Barrierenhöhe ϕ_{effektiv} von der Biasspannung V_{bias} gegeben. TIOURS und CHAOUCH nehmen zwei verschiedene Trap-Niveaus und deren Besetzungsänderung [83]. YAGYU und YOSHITAKE finden dagegen, dass die Änderung der Barrierenhöhe nur vom Abstand zwischen Tunnelspitze und Oberfläche abhängig ist und nicht in eine funktionelle Abhängigkeit von der Biasspannung zu bringen ist [84]. Allerdings betrachten YAGYU und YOSHITAKE in dieser Arbeit nur sehr kleine Bereiche für die Biasspannung von $V_{\text{bias}} = -0,03 \text{ V}$ bis $0,03 \text{ V}$. Ein direkter Vergleich ihrer Ergebnisse mit den Ergebnissen dieser Arbeit

ist also nur bedingt zulässig.

BREWER et al. kommt bei seinen Untersuchungen zu ähnlichen Ergebnissen, wie sie Abbildung 73 darstellt [85]. Er untersucht mit Messungen zur internen Photoemission an Tunnelkontakten aus n-dotiertem Silizium und Siliziumoxid das Verhalten der Barrierenhöhe in Abhängigkeit der angelegten Biasspannung V_{bias} . Seine Ergebnisse kann er durch Berechnungen mit Bildladungseffekten erklären. Dazu nutzt er das Modell nach SIMMONS [86]. Durch Bildladungseffekte kommt es zu einer Reduzierung der Barrierenhöhe bei höheren Biasspannungen V_{bias} , wie sie auch in der Abbildung 73 zu sehen sind. Bildladungseffekte stellen damit eine mögliche Erklärung der Abhängigkeit der Barrierenhöhe ϕ_{effektiv} von der Biasspannung dar.

Betrachtet man die Strom-Spannungs-Kennlinien in nicht logarithmischer Auftragung lassen sich auch einige Aussagen über das elektronische Verhalten des Pt/TiO₂-Kontaktes treffen. In der Abbildung 75 sind zwei Strom-Spannungs-Kennlinien dargestellt: für eine Annäherung der Spitze an den Cluster von 0 pm und 500 pm. Um ein besseres Verständnis der beiden Kennlinien zu erhalten, wurden sie den üblichen Diodenkennlinien entsprechend so dargestellt, dass der Durchlassbereich der Diode im ersten Quadranten und der Sperrbereich der Diode im 3. Quadranten liegt. Das Diodenverhalten des Systems aus Platin-Cluster und STM-Spitze lässt sich gut erkennen. Wird eine positive Biasspannung angelegt, liegt die TiO₂-Probe auf positivem Potential. Die Tunnelspitze und die Platin-Cluster stellen die negative Elektrode dar und die Diode wird in Sperrrichtung betrieben. In der anderen Richtung zu Biasspannungen $V_{\text{bias}} < 0$ ist die Diode in Durchlassrichtung gepolt. Ab etwa 0,8 V erreicht die Diode ihre Durchlassspannung und der Strom steigt. Diese Stromänderung im Durchlassbereich ist im Unterschied zu einer makroskopischen SCHOTTKY-Diode nicht exponentiell. Hier zeigt sich, dass bei diesen Dioden die Summe der Widerstände $\sum R_i$ aus Bulkwiderstand, Kontaktwiderständen etc. nicht vernachlässigbar sind und den Strom begrenzen. Auch in der Sperrrichtung lässt sich das erkennen. Der Strom in Abhängigkeit der angelegten Spannung steigt im Durchbruchbereich zwar deutlich stärker als im Durchlassbereich, aber auch hier wird der exponentielle Anstieg durch $\sum R_i$ begrenzt.

Die Abbildung 75 zeigt auch deutlich die Notwendigkeit des eingesetzten und elektronisch umschaltbaren Stromverstärkers. Während bei einer Annäherung der Tunnelspitze um 500 pm an den Cluster der Strom von etwa -200 nA bis über 500 nA steigt, ist der Messbereich bei kleiner Annäherung um fast zwei Größenordnungen geringer. Ein Umschalten bei den abstandsabhängigen Messreihen ist also unumgänglich.

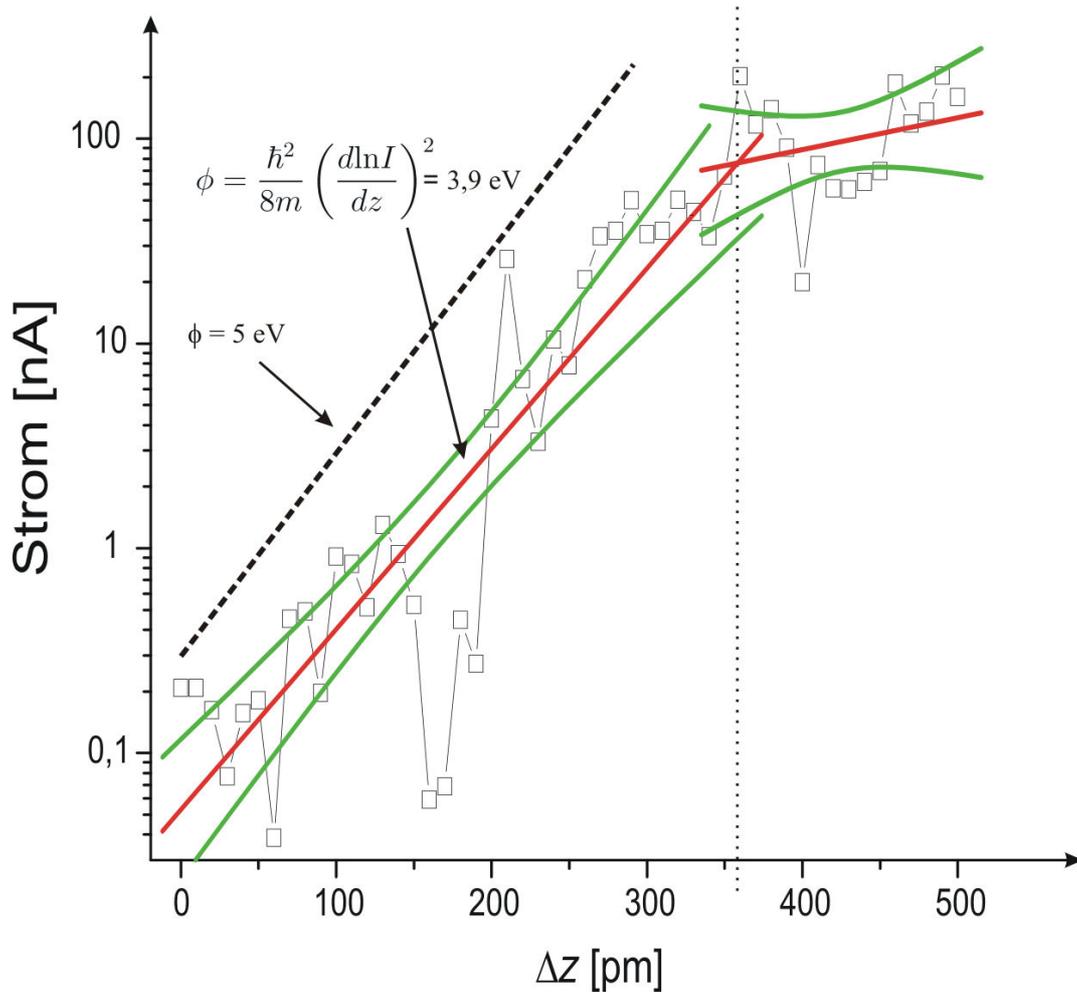


Abbildung 72: $\ln I$ aufgetragen gegen Δz bei einer Biasspannung $V_{ST} = 1,0 \text{ V}$. Die roten Geraden sind lineare Fits der im Text beschriebenen Grenzfälle für $R_{\text{Gap}} > \sum R_i$ und $R_{\text{Gap}} < \sum R_i$ mit den zugehörigen oberen und unteren 95% -Konfidenzbereiche (grüne Kurven). Die angegebene effektive Barrierenhöhe ϕ errechnet sich aus Gleichung 28. Die schwarze gestrichelte Linie stellt die Gerade für $\phi = 5 \text{ eV}$ dar.

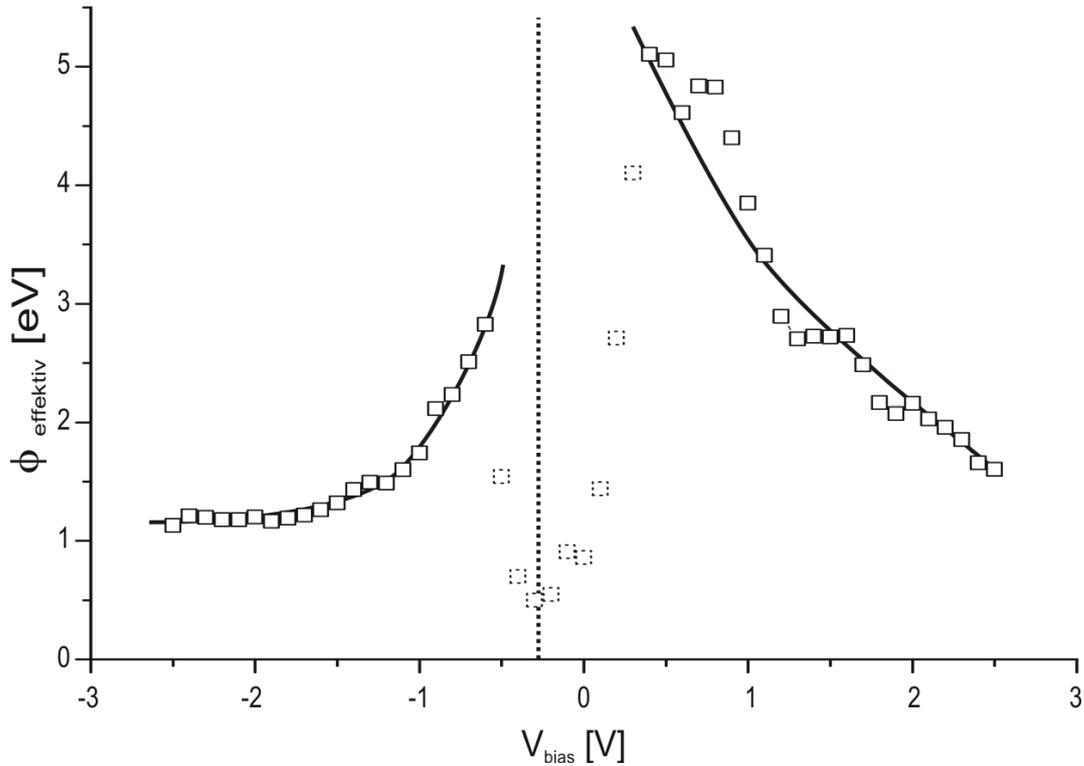


Abbildung 73: Aus den $\ln I(\Delta z)$ -Kurven für alle Biasspannungen V_{bias} ermittelten ϕ_{effektiv} -Werte aufgetragen gegen V_{bias} . Der Maximalwert für $\phi_{\text{effektiv}} = 5,1$ eV wird bei etwa $V_{\text{bias}} = 0,4$ V erreicht.

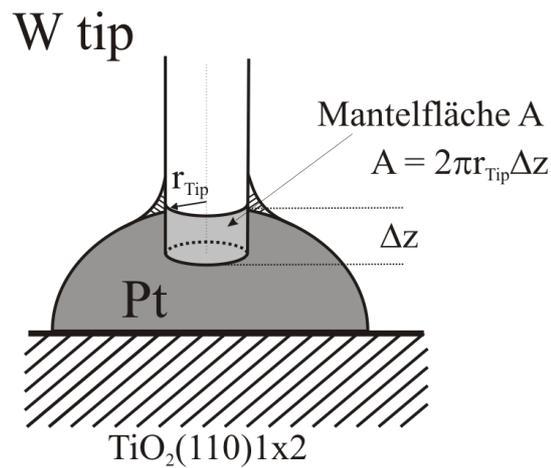


Abbildung 74: Schematisches Modell zur Stromerhöhung im Bereich $R_{\text{Gap}} < \sum R_i$. Der weitere Stromanstieg nach der Kontaktierung des Platin-Clusters mit der Tunnelspitze resultiert aus einer größeren Kontaktfläche zwischen Tunnelspitze und Cluster. Diese ist proportional zur Eintauchtiefe in den Platin-Cluster. Der Meniskus des Platins an der Spitze wird in dieser Betrachtung vernachlässigt.

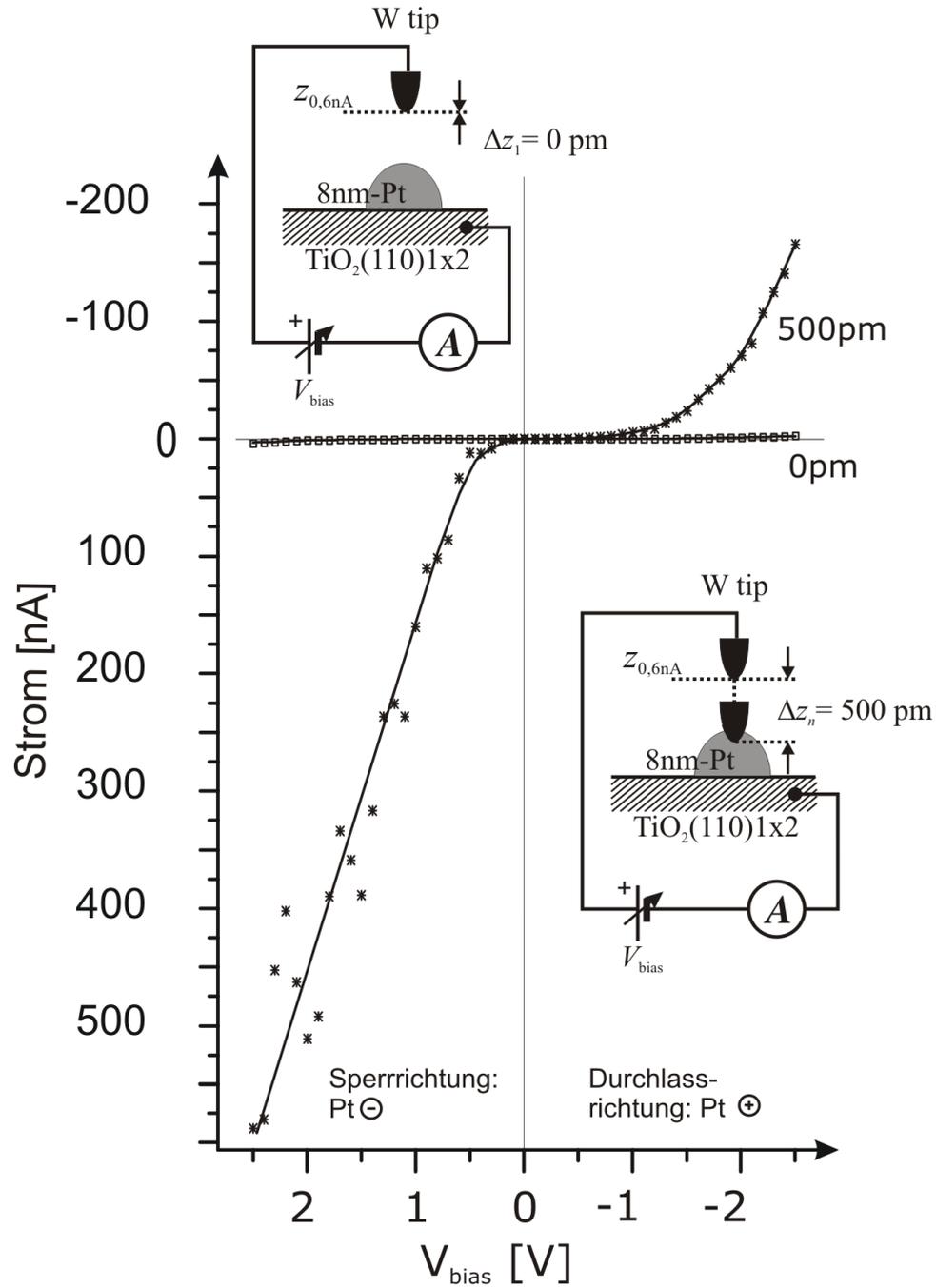


Abbildung 75: Strom-Spannungs-Kennlinien für zwei verschiedene Annäherungen der Tunnelspitze an die Probenoberfläche $\Delta z = 0 \text{ pm}$ und 500 pm . Aufgetragen ist der gemessene Strom in Abhängigkeit der zwischen Probe und Spitze angelegten Spannung V_{ST} .

4.6 Sauerstoffabhängige Punktkontakt-Messungen

Makroskopische Pt/TiO₂-Flächenkontakte zeigen, wie in Kapitel 2.2 und der Abbildung 11 gezeigt, unter dem Einfluss von Sauerstoff eine charakteristische Verschiebung der Diodenkennlinien. Für einen kontaktierten Platin-Cluster auf TiO₂ zeigt die Abbildung 76 die Strom-Spannungs-Kennlinien; dabei wurde die Tunnelspitze um $\Delta z = 650$ pm an den Platin-Cluster angenähert bzw. in den Platin-Cluster rein gefahren und die Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Der Sauerstoffpartialdruck wurde um mehrere Größenordnungen von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar bis $6 \cdot 10^{-7}$ mbar variiert. Im Sperrbereich der Diodenkennlinie wird die Durchbruchspannung mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zu höheren Potentialen verschoben. Die Sperrspannung steigt von etwa 0,1 Volt bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar auf etwa 0,5 Volt bei einem Sauerstoffpartialdruck von $6 \cdot 10^{-7}$ mbar. Dieses Verhalten ist in Durchlassrichtung wesentlich stärker zu sehen. Steigt der Sauerstoffpartialdruck, steigt die Durchlassspannung: der Durchlassbereich der Diode wird zu höheren Potentialen verschoben. Bei Konzentrationen über $1 \cdot 10^{-8}$ mbar ist die Durchlassspannung auf über -2 Volt angestiegen und der Durchlass kann bei diesen Strom-Spannungs-Kennlinien nicht mehr beobachtet werden.

Eine Analyse der Strom-Spannungs-Kennlinie nach Gleichung 5 und der mit Gleichung 6 berechneten SCHOTTKY-Barrierenhöhe ϕ_B zeigt das in [17] beschriebene Verhalten (siehe Kapitel 2.2): bei Wechselwirkung mit O₂ lassen sich die Strom-Spannungs-Kennlinien im Bereich kleiner Durchlassspannungen, wie sie hier angewendet wurden, nur mit Idealitätswerten $n > 1$ anpassen. Das lässt sich so interpretieren, dass der Idealitätswert als Folge der gebildeten negativ geladenen Grenzflächenzustände $O_{(2)}^{\delta-}$, die bei der Wechselwirkung mit O₂ entstehen, größer wird. Die in der Abbildung 76 dargestellten Messreihen zeigen, dass eine sinnvolle Analyse der Messungen mit den genannten Gleichungen nur bei den Kurven für Sauerstoffkonzentrationen $< 1 \cdot 10^{-8}$ mbar möglich ist, da bei höheren Sauerstoffpartialdrücken die Strom-Spannungs-Kennlinien nicht mehr in den Durchlassbereich des SCHOTTKY-Kontaktes kommen.

Steigt in den Messungen von SCHIERBAUM [17] wie in der Abbildung 11 dargestellt, der Idealitätswert auf $n = 3,85$, sind die Messergebnisse in dieser Arbeit nicht mit n -Werten unter $n = 87$ anzupassen. Bei einer Sauerstoffkonzentration von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar wird für eine gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit der Simulation ein n -Wert von 340 benötigt (siehe Abbildung 77-79). Bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar ist die Zahl der negativ geladenen Grenzflächenzustände $O_{(2)}^{\delta-}$ so groß, dass es keine Änderung der Bandverbiegung $-e\Delta V_S$ bei Variation der Spannung mehr gibt. Der Durchlassbereich der Strom-Spannungs-Kennlinien wird zu höheren Spannungen verschoben und es erfolgt nur noch eine Umladung der Grenzflächenzustände (siehe Abbildung 76). Die

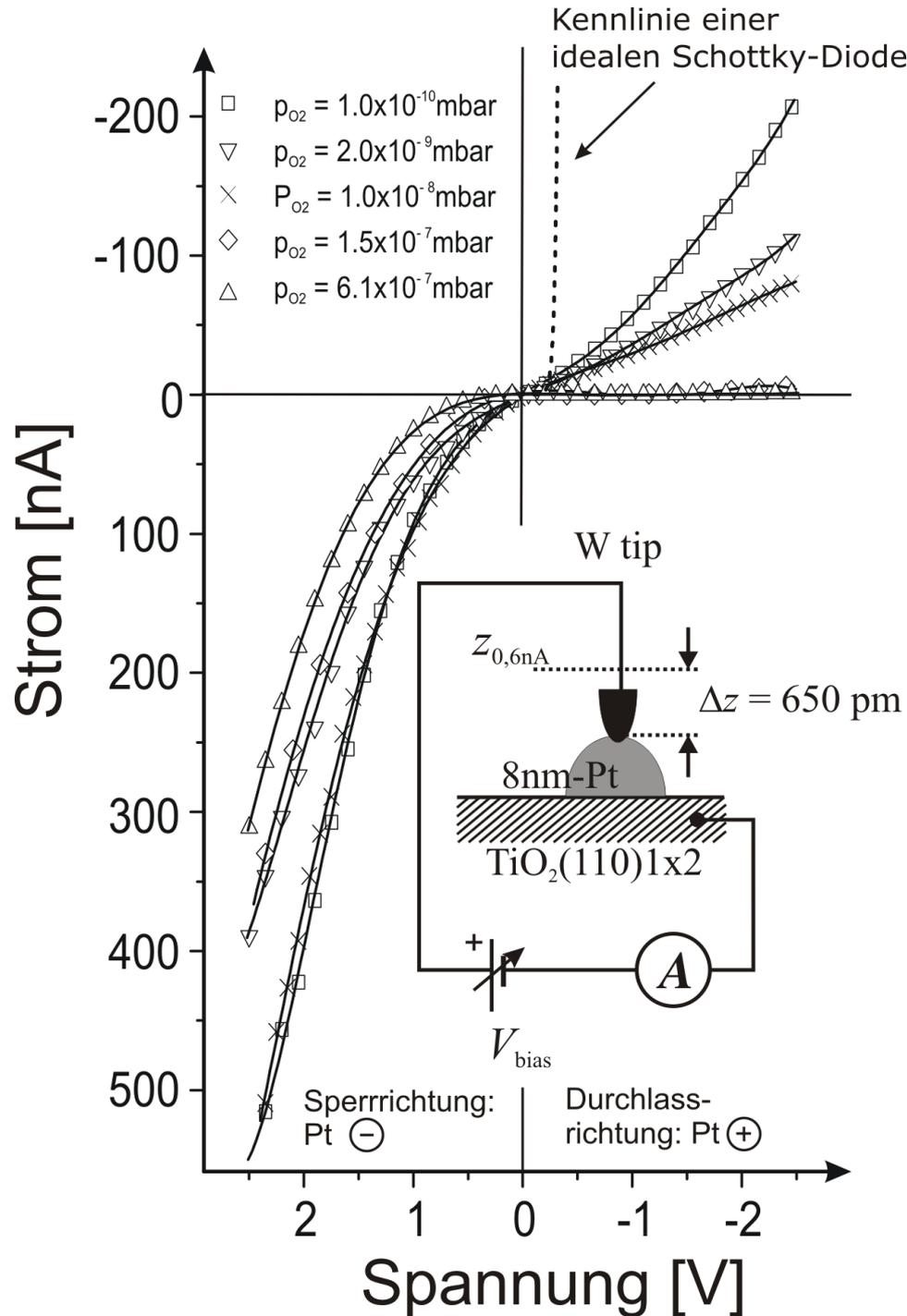


Abbildung 76: Strom-Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Sauerstoffpartialdruckkonzentrationen. Die Spitze wurde 650 pm an den Cluster angenähert, die Sauerstoffkonzentrationen über fast 4 Größenordnungen variiert.

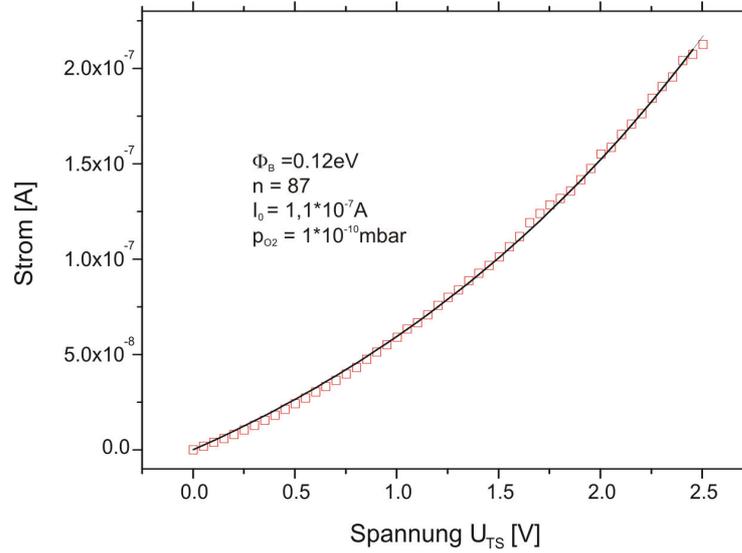


Abbildung 77: Experimentell bestimmte (Symbole) und nach Gleichung 5 berechnete Strom-Spannungs-Kennlinie (Linien) der Pt/TiO₂-Grenzflächen bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die SCHOTTKY-Barriere ergibt sich zu $\phi_B = 0,12$ eV, der Idealtätswert zu $n = 87$ und der Sättigungsstrom zu $I_s = 1,1 \cdot 10^{-7}$ A.

Auswertung der SCHOTTKY-Barrieren aus den in diesen Modellrechnungen erhaltenen Sättigungsströmen zeigt, dass die SCHOTTKY-Barrieren bei diesen nanoskopischen SCHOTTKY-Kontakten deutlich niedriger liegen als bei vergleichbaren makroskopischen Kontakten. Findet SCHIERBAUM bei seinen Untersuchungen SCHOTTKY-Barrieren von bis 1,63 eV, liegen die Barrierenhöhen in den hier vorliegenden Messungen bei maximal 0,12 eV. Hier kommen die räumlichen Dimensionen der Raumladungszone im Vergleich zu denen der Kontaktflächen und der Platin-Cluster deutlich zum tragen. Formal lässt sich das Ergebnis nach Gleichung 2 über

$$\phi_{SB} = \phi_{Pt} - \chi_{TiO_2} \quad (41)$$

erklären, in dem man von einer im Vergleich zu Platin-Flächenkontakten kleinen Austrittsarbeit ϕ_{Pt} oder einer größeren Elektronenaffinität des TiO₂ χ_{TiO_2} an der Grenzfläche ausgeht. Die Ursache eines zusätzlichen Dipolbeitrags $\Delta\chi$ an der Grenzfläche des nanoskopischen Platin-Clusters zum TiO₂ ist noch unklar.

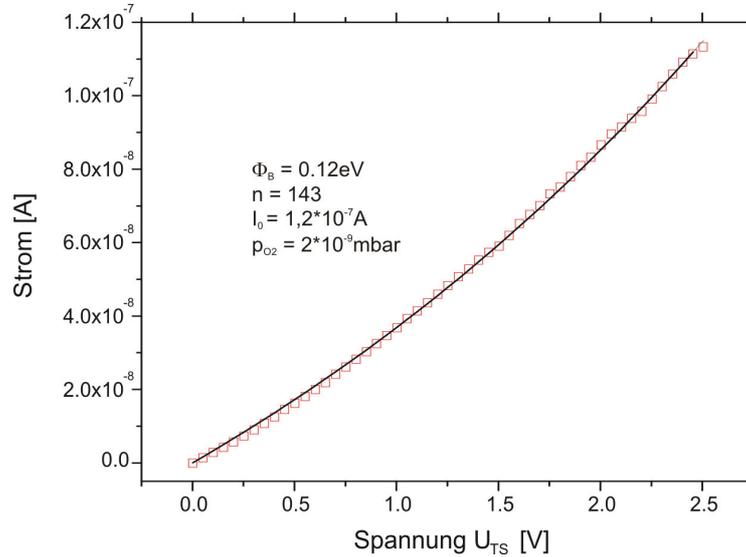


Abbildung 78: Experimentell bestimmte (Symbole) und nach Gleichung 5 berechnete Strom-Spannungs-Kennlinie (Linien) der Pt/TiO₂-Grenzflächen bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die SCHOTTKY-Barriere ergibt sich zu $\phi_B = 0,12$ eV, der Idealitätswert zu $n = 143$ und der Sättigungsstrom zu $I_s = 1,2 \cdot 10^{-7}$ A.

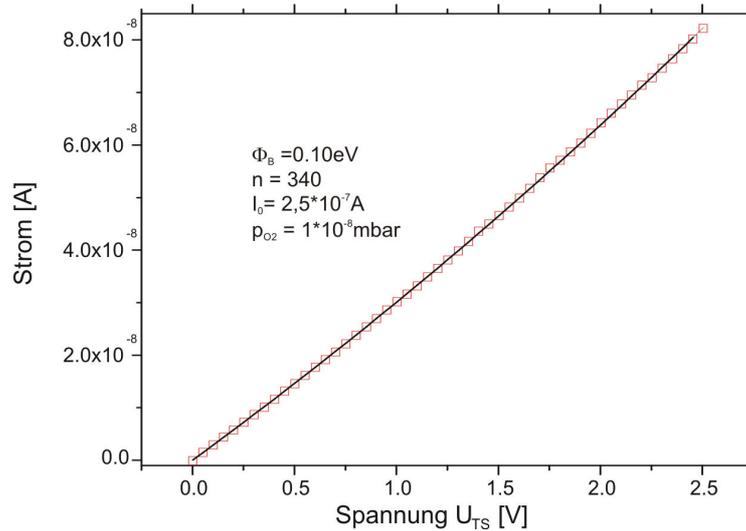


Abbildung 79: Experimentell bestimmte (Symbole) und nach Gleichung 5 berechnete Strom-Spannungs-Kennlinie (Linien) der Pt/TiO₂-Grenzflächen bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die SCHOTTKY-Barriere ergibt sich zu $\phi_B = 0,10$ eV, der Idealitätswert zu $n = 340$ und der Sättigungsstrom zu $I_s = 2,5 \cdot 10^{-7}$ A.

4.7 Leistungsabhängige Punktkontakt-Messungen

Bei den Punktkontakt-Messungen mit Lasereinstrahlung auf die Probenoberfläche müssen verschiedene miteinander konkurrierende Prozesse beachtet werden. Die Einstrahlwellenlänge von 413,1 nm entspricht einer Energie von 3,0004 eV. Damit liegt sie dicht an der Gap-Energie des undotierten und nichtleitenden TiO_2 (3,1 eV). Die Photonen haben damit ausreichend Energie, Elektronen aus dem Valenzband in die durch die n-Typ-Dotierung in dem Energiegap entstandenen Zustände dicht unterhalb des Leitungsbandes zu heben. Nach der Theorie zum lichtelektrischen Effekt ist die Zahl der Photonen streng proportional zur Intensität des eingestrahlt Lichts [87]. VORONOV kann in seinen Messungen zwar eine Abweichung dieser Proportionalität nachweisen, jedoch sind dafür Lichtintensitäten von mehr als $1 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ nötig. Das Laserlicht in diesen Experimenten wurde über die im zweiten Fokuspunkt des Ellipsenspiegels befindliche Glasfaserdurchführung eingekoppelt. Der Durchmesser der Glasfaser beträgt 1 mm und die Fläche damit in erster grober Näherung 1 mm^2 . Diese Fläche wird in einem Ellipsenspiegel im Verhältnis der beiden Brennweiten F_1/F_2 vergrößert. Die Brennweiten bei diesem Spiegel betragen (siehe Abbildung 47) $F_1 = 24 \text{ mm}$ und $F_2 = 234 \text{ mm}$. Damit ergibt sich im ersten Fokus eine um etwa 10fach verkleinerte Abbildung der beleuchteten Fläche im zweiten Fokus, also eine Fläche von ca. $100 \mu\text{m}^2$. Die angegebenen Laserleistungen beziehen sich auf das aus dem Laser ausgekoppelte Licht. Schätzt man einen Verlust durch Streuung, Reflexion und Absorption des Laserstrahls vom Laser bis zur Glasfaserdurchführung von $2/3$ ab, ergibt sich bei einer Laserleistung von 600 mW eine Leistungsdichte von 200 W/cm^2 im ersten Fokus. Dies ist deutlich unter den von VORONOV ermittelten Werten, und man kann hier von einer Proportionalität zwischen der Anzahl der Photonen und der Intensität ausgehen. Damit wird erwartet, dass die Leitfähigkeit des TiO_2 -Kristalls auch in erster Näherung proportional zur Laserleistung steigt.

In der Abbildung 80 sind ausgewählte leistungsabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien für Laserleistungen von 0 mW, 250 mW und 325 mW dargestellt. Aus den Strom-Spannungs-Kennlinien ermittelten Stromwerte für eine feste Biasspannung von $V_{\text{bias}} = 0,8 \text{ V}$ erhält man die in Abbildung 81 dargestellte Abhängigkeit des Stroms von der eingestrahlt Laserleistung. Die angegebenen Fehler der gemessenen Stromwerte ergeben sich aus der Abbildung 72 durch die Annahme, dass bei der Annäherung der Tunnelspitze an den Cluster bedingt durch thermische Ausdehnung eine Unsicherheit von $\pm 50 \text{ pm}$ besteht. Die Messwerte des leistungsabhängigen Stroms können durch einen linearen Fit, wie es der reine photosensitive Effekt verlangen würde, nicht gut angefitet werden. Ein exponentieller Fit erscheint hier bereits eine deutlich bessere Übereinstimmung zu zeigen. Temperaturabhängige Untersuchungen des Sperrstroms von kommerziellen SCHOTTKY-Dioden haben eine nahezu exponentielle Abhängigkeit des Sperr-

stroms von der Temperatur gezeigt [26]. In der Abbildung 82 ist der Sperrstrom $|I_R|$ einer SCHOTTKY-Diode in Abhängigkeit von der Temperatur T dargestellt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Laserleistungen und den sich mit der oben durchgeführten Abschätzung ergebenden Laserleistungsdichten ist die Temperatur nicht zu vernachlässigen. Mit der Lasereinstrahlung steigt die Oberflächentemperatur des TiO_2 -Kristalls. Mit wachsender Temperatur im Metallcluster werden immer höhere, über der FERMI-Energie E_F liegende Energieniveaus mit Elektronen besetzt. Damit nimmt auch der Sperrstrom mit wachsender Temperatur zu. Die Fits aus Abbildung 81 belegen, dass der Temperatureffekt hier nicht zu vernachlässigen ist und den photoelektrischen Effekt sogar dominiert.

4.8 Leistungs- und sauerstoffabhängige Messungen

Die kombinierten leistungs- und sauerstoffpartialdruckabhängigen Messungen bestätigen die Änderungen in den Strom-Spannungs-Kennlinien in Abhängigkeit des dissoziierten Sauerstoffs und belegen die Unterstützung der Dissoziation durch die Laserbestrahlung. Wie im Kapitel 4.6 dargestellt, ändert sich das elektronische Verhalten des Metall-Halbleiterübergangs signifikant bei zunehmender Sauerstoffkonzentration. Bei stark reduziertem Kristall und geringer Sauerstoffkonzentration von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar wird der Durchlassbereich des SCHOTTKY-Kontakts bei deutlich kleineren Spannungen V_{bias} erreicht, als bei höheren Sauerstoffkonzentrationen. Auch die leistungsabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinien konnten gut mit dem Temperaturverhalten des Metall-Halbleiterübergangs erklärt werden (Kapitel 4.7). Bei den kombinierten Messungen sind zunächst die beschriebenen Effekte zu beobachten. In der Abbildung 83 sind Strom-Spannungs-Kennlinien bei variierendem Sauerstoffpartialdruck dargestellt. Bei diesen Strom-Spannungs-Kennlinien wurde die STM-Spitze 500 pm an den Cluster herangefahren und somit ein guter Punktkontakt hergestellt. Der Sauerstoffpartialdruck wurde über drei Größenordnungen variiert. Die Laserleistung des eingestrahelten Lichts betrug 200 mW_{cw} bei 413,1 nm. Das in Kapitel 4.6 in der Abbildung 76 gezeigte und diskutierte Verhalten bei der Änderung der Sauerstoffkonzentration ohne Lasereinstrahlung ist auch mit Laserlicht zu beobachten. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar ist die Zahl der negativ geladenen Grenzflächenzustände $O_{(2)}^{\delta-}$ so groß, dass es keine Änderung der Bandverbiegung $-e\Delta V_S$ bei Variation der Spannung mehr gibt. Der Durchlassbereich der Strom-Spannungs-Kennlinien wird zu höheren Spannungen verschoben und es erfolgt nur noch eine Umladung der Grenzflächenzustände. Dagegen ist der Durchlassbereich bei Sauerstoffpartialdrücken $p_{O_2} < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar zu kleineren Spannungen verschoben.

Die direkte Gegenüberstellung der sauerstoffpartialdruckabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinien mit und ohne Laserbestrahlung zeigt einen klaren Unterschied: Die Verschiebung der Strom-Spannungs-Kennlinien ist bei der Bestrahlung mit

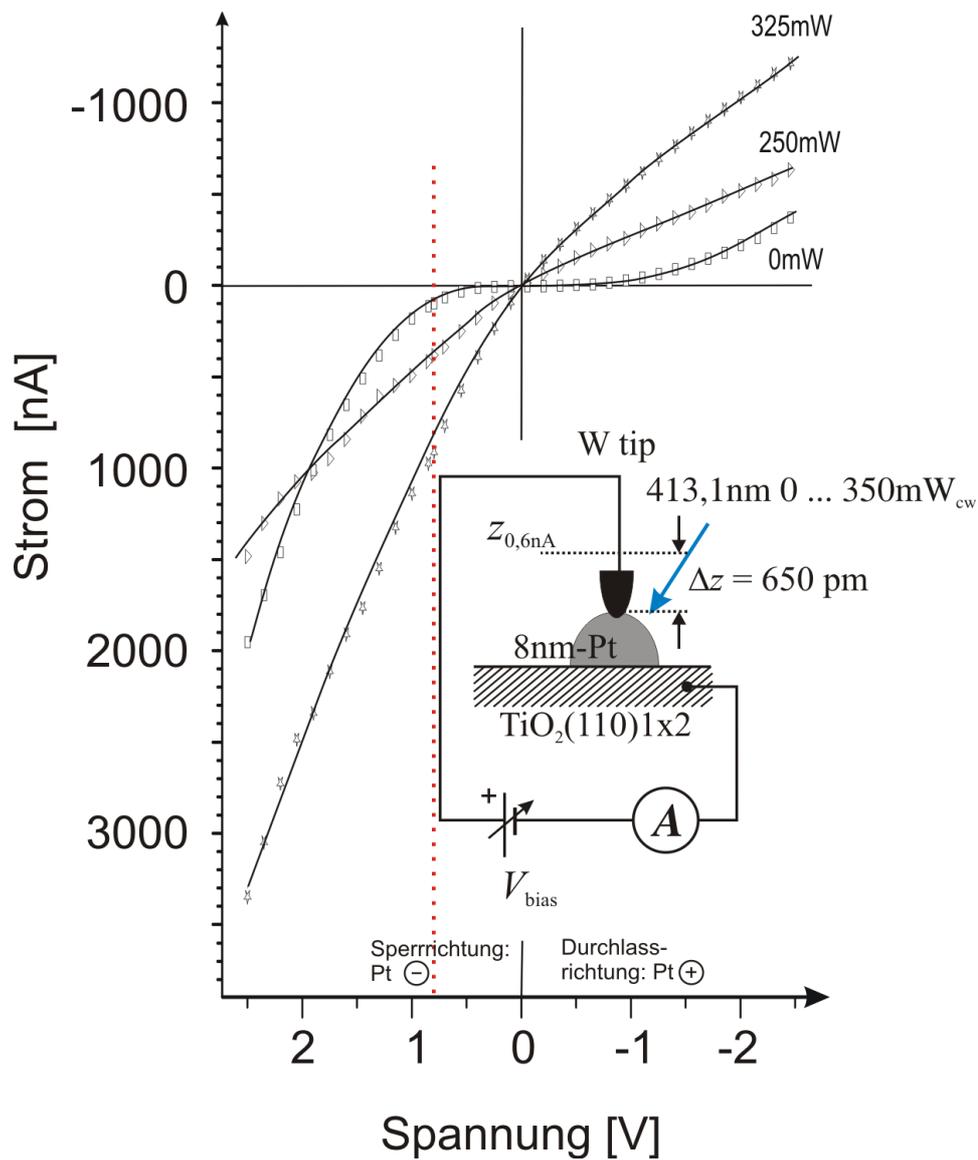


Abbildung 80: Strom-Spannungs-Kennlinien für verschiedene Laserleistungen. Die Spitze wurde 650 pm an den Cluster angenähert, die genutzte Laserwellenlänge war 413,1 nm, die Leistung des Lasers variierte von 0 mW bis 325 mW_{cw}.

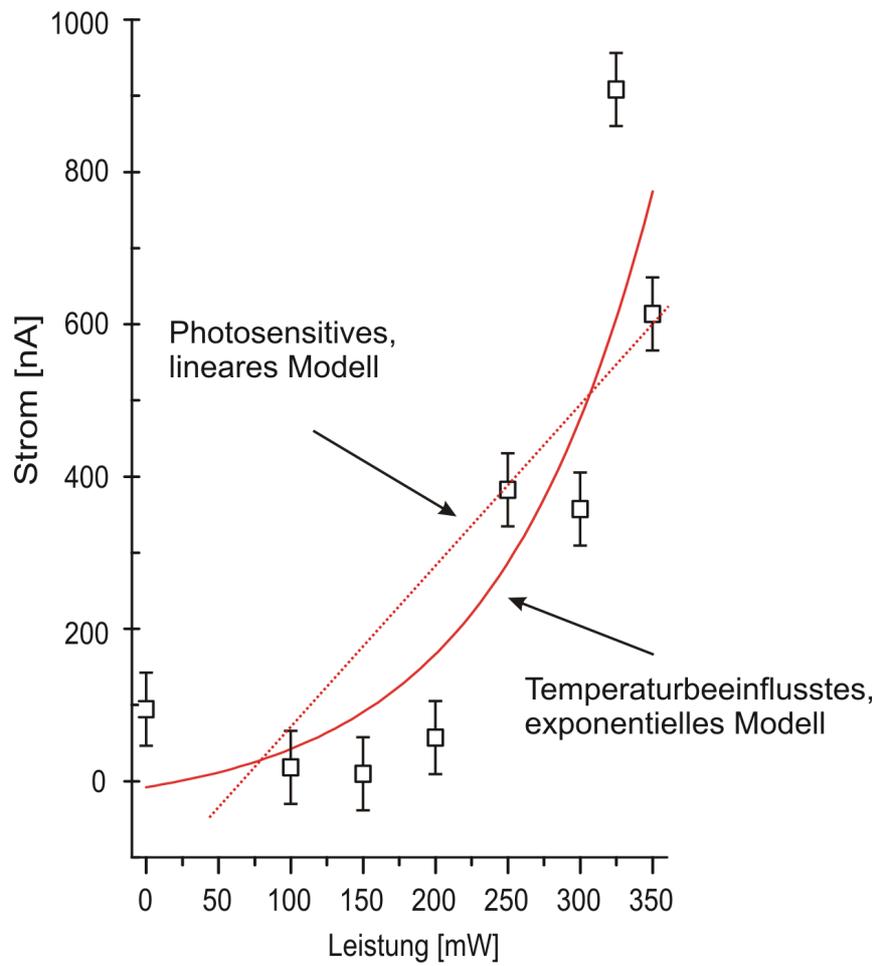


Abbildung 81: Sperrstrom einer SCHOTTKY-Diode bei $V_{\text{bias}} = 0,8 \text{ V}$ in Abhängigkeit der Laserleistung. Die Spitze wurde 650 pm an den Cluster angenähert, die genutzte Laserwellenlänge war 413,1 nm, die Leistung des Lasers betrug 0 mW bis 350 mW_{cw}.

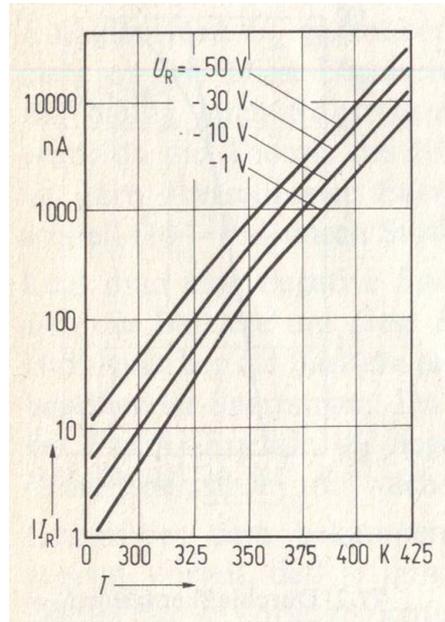


Abbildung 82: Sperrstrom $|I_R|$ einer SCHOTTKY-Diode in Abhängigkeit von der Temperatur T . Der Sperrstrom steigt von etwa -10 nA bis -100 nA bei Raumtemperatur auf über $10 \mu\text{A}$ bis $20 \mu\text{A}$ bei 425 K (aus [26]).

Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 413,1$ nm, was einer Energie von etwa $3,0$ eV entspricht, höher als ohne die Bestrahlung. In der Abbildung 84 werden die Strom-Spannungs-Kennlinien bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar verglichen. Die durch das Platin als Katalysator wirkende Dissoziation des Sauerstoffs wird durch die Beleuchtung mit Laserlicht unterstützt. Dabei können zwei Ursachen dafür verantwortlich sein: zum einen die Temperaturänderung ΔT ; die Erhöhung der Temperatur ΔT führt zu einem größeren Beitrag von $T\Delta S$ in der freien Enthalpie ΔG . Die Zahl der Freiheitsgrade für zwei Sauerstoffatome O ist im Vergleich zu einem Sauerstoffmolekül O_2 größer. Zum anderen ist Photo-dissoziation des Sauerstoffs durch Einstrahlung mit Licht der Energie $h\nu$ an der Dreiphasen-Grenze für eine erhöhte Dissoziation möglich. Die als Folge wachsende Anzahl an Grenzflächenzuständen $\text{O}_{(2)}^{\delta-}$ führt zu einer Reduzierung der Bandverbiegung $-e\Delta V_S$ bei Variation der Spannung V_{bias} .

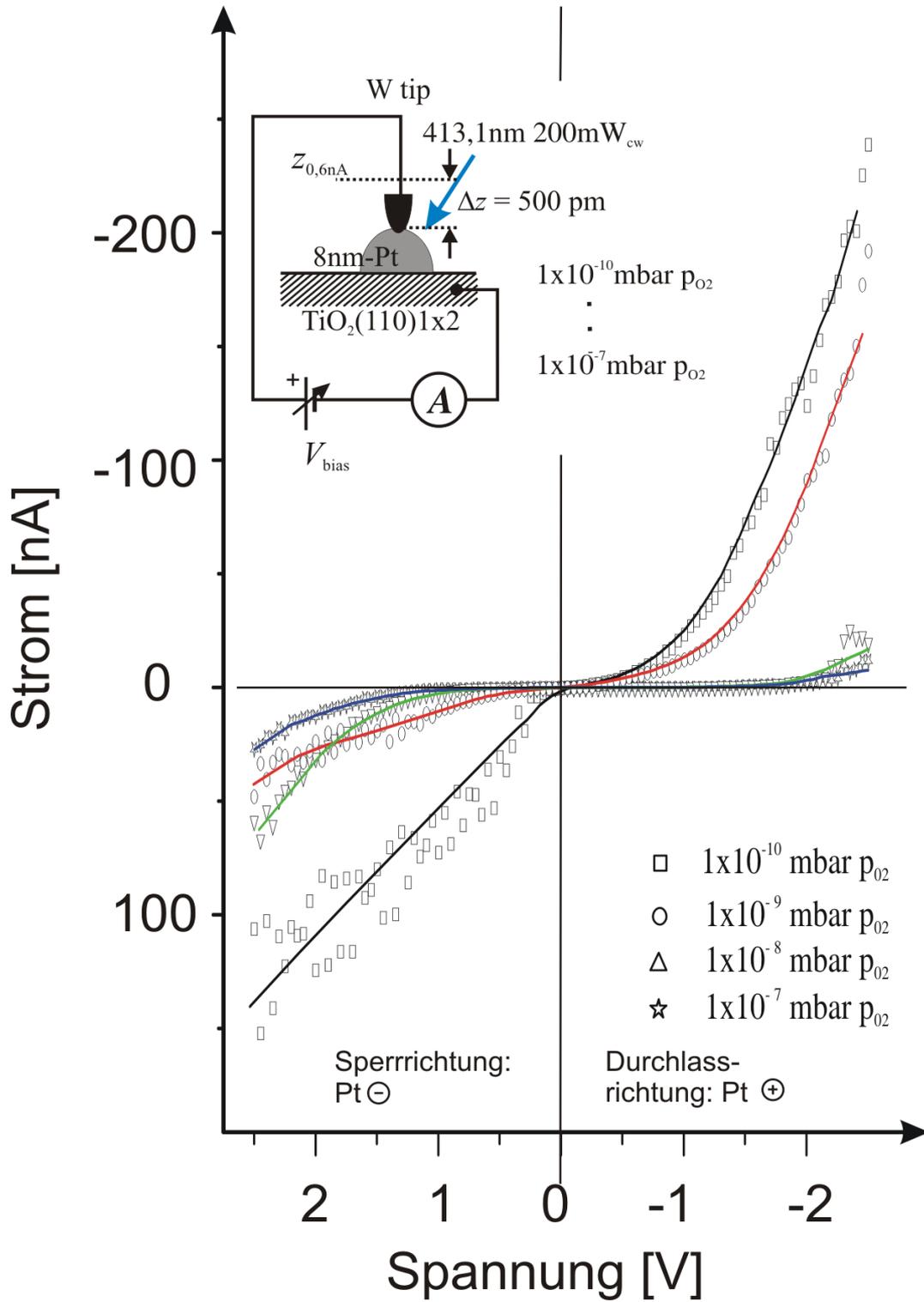


Abbildung 83: Strom-Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Sauerstoffpartialdruckkonzentrationen. Die Spitze wurde 500 pm an den Cluster angenähert, die Sauerstoffkonzentrationen über fast 4 Größenordnungen variiert. Die Laserleistung betrug 200 mW_{cw} bei einer Wellenlänge von 413,1 nm.

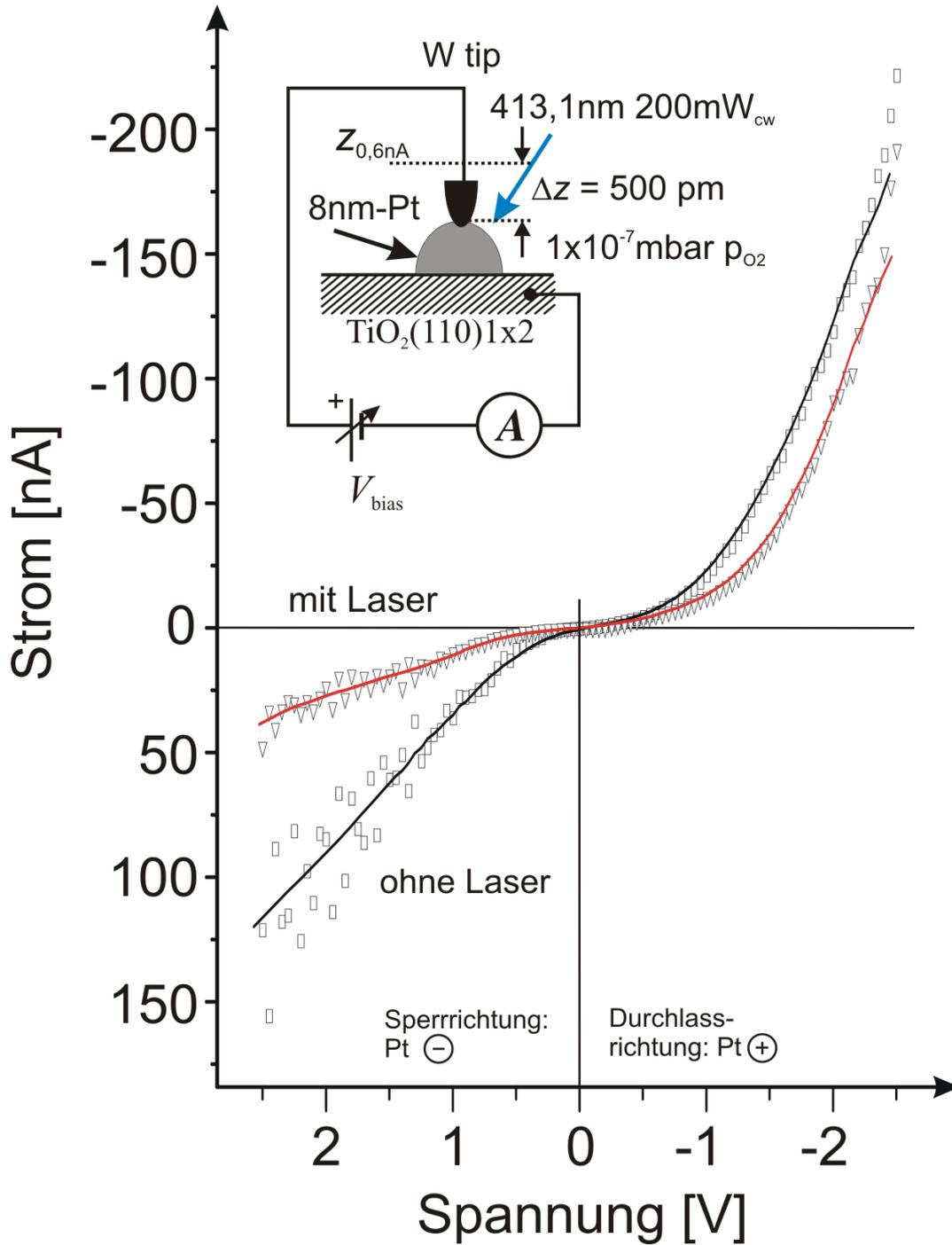


Abbildung 84: Strom-Spannungs-Kennlinien bei einer Sauerstoffkonzentration von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar mit und ohne Laser. Die Laserleistung betrug 200 mW_{cw} bei einer Wellenlänge von $413,1 \text{ nm}$. Die Annäherung der Spitze an den Cluster betrug 500 pm .

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung nanoskopischer Platin-Teilchen auf $\text{TiO}_2(110)$ -Oberflächen und die Untersuchung der chemischen und Photosensitivität einzelner Pt/ TiO_2 -Kontakte. Dazu wurde eine Ultrahochvakuumapparatur aufgebaut, mit der solche Strukturen präpariert werden können; daneben stellt diese Apparatur die oberflächensensitive Untersuchungsmethoden LEED, AES, STM und STS zur Verfügung. Eine technisch neuartige Sauerstoffquelle, die in dieser Arbeit eingehend beschrieben ist, ermöglicht es, während der Rastertunnelmikroskopie- bzw. der Punktkontaktspektroskopie-Aufnahmen störungsfrei den Sauerstoffpartialdruck in einem weiten Bereich von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-4}$ mbar reproduzierbar und stabil einzustellen. Damit können diese Punktkontakte auf ihre chemische Sensitivität des Sauerstoffs hin untersucht werden. Für die Photosensitivitäts-Untersuchungen, wurde ein spezieller STM-Kopf vom Beetle-Typ entwickelt und aufgebaut, der die Einkopplung von Licht während der Untersuchungen ermöglicht. Der STM-Kopf wurde dazu mit einem vakuumtauglichen Lichtwellenleiter ausgestattet und über Vakuum-LWL-Durchführungen von außen mit einem zur Verfügung stehenden Krypton-Ionen-Laser des Typs COHERENT Sabre gekoppelt. Dieser Laser wurde zur Bestrahlung der SCHOTTKY-Kontakte bei einer Wellenlänge von 413,1 nm, was einer Energie von 3,0004 eV entspricht, eingesetzt. Der Laser kann auf dieser Wellenlänge bis zu 1,8 Watt_{cw} liefern und ermöglichte so, leistungsabhängige Messungen von 0 mW bis 350 mW durchzuführen.

Mit diesem System ist es möglich, nanoskopische Platin-Teilchen auf $\text{TiO}_2(110)$ -Oberflächen herzustellen und mit Punktkontaktspektroskopie nahezu zerstörungsfrei zu charakterisieren. Die von BERCO in [78, 79] vorgestellte Methode zu Herstellung von Platin-Clustern im Größenbereich bis etwa 100 nm konnte in dieser Arbeit nicht nachgestellt werden. Mit Hilfe des Aufdampfens von Platin konnten dafür kleine Platinteilchen mit einer Größe von 8 nm erzeugt und mit dem Rastertunnelmikroskop abgebildet werden. Die Charakterisierung der Cluster bzw. der Nano-SCHOTTKY-Dioden konnte mit der STM-Spitze und Rastertunnelspektroskopie durchgeführt werden. Das für diese Arbeit aufgebaute Rastertunnelmikroskop konnte dazu so eingesetzt werden, dass die Cluster gezielt angefahren wurden. Der Abstand zwischen der Spitze und dem Cluster wurde dann in 10 pm-Schritten verringert. Aus den Messungen wurde durch die Auswertung des Stroms in Abhängigkeit der Annäherung von der Spitze an den Cluster der Punkt der Kontaktierung bestimmt. Bei einem Tunnelstrom von 0,6 nA ergab diese Auswertung, dass der Cluster bei einer Annäherung von etwa 360 pm kontaktiert wurde. Bis zu dieser Annäherung stieg der Strom in den Strom-Spannungs-Kennlinien exponentiell an. Bei weiterer Annäherung ergab sich nur noch ein sehr geringer weiterer Anstieg des Stroms, der durch die Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Cluster und Tunnelspitze erklärt werden konnte. Ebenfalls konnte hier

die effektive Tunnelbarrierenhöhe $\phi_{\text{effektiv}} = 5,1 \text{ eV}$ ermittelt und gezeigt werden, dass die Tunnelbarrierenhöhe ϕ_{effektiv} eine Abhängigkeit von der Biasspannung V_{bias} aufweist. Der Vergleich mit Ergebnissen anderer Gruppen zur Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe ϕ_{effektiv} führt zu Bildladungseffekten als Ursache für die Reduzierung der Barrierenhöhe. Die Cluster zeigten sich bei dieser Methode der Kontaktierung als verhältnismäßig stabil. Erst höhere Sperrspannungen um 2,5 Volt führten in einigen Fällen zu einer Zerstörung der nanoskopischen Platinteilchen. Durch die ständige Kontrolle der Cluster mit Hilfe der STM-Abbildungen konnte sichergestellt werden, dass die STS- und Punktkontaktmessungen nur an intakten Clustern durchgeführt wurden.

Bei den sauerstoffabhängigen Messungen konnte das in [17] beschriebene Verhalten auch für die nanoskopischen Pt/TiO₂-Systeme bestätigt werden. Die Strom-Spannungs-Kennlinien hängen stark von dem eingestellten Sauerstoffpartialdruck ab. Die Kennlinien lassen sich nur mit Idealitätswerten $n > 1$ anpassen. Dabei ergeben Simulationsrechnungen n -Werte von 87 bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ und $n = 340$ bei $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. Dies ist eine Folge der gebildeten negativ geladenen Grenzflächenzuständen, die bei der Wechselwirkung mit O₂ bzw. der Dissoziation des molekularen Sauerstoffs an der chemisch aktiven Dreiphasen-Grenzfläche entstehen. Mit den Simulationsrechnungen konnte auch die Barrierenhöhe ϕ_B der SCHOTTKY-Barriere bestimmt werden. Diese war in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration $\phi_B = 0,12 \text{ eV}$ bei $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ und $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ und $\phi_B = 0,10 \text{ eV}$ bei $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$.

Die Ergebnisse der leistungsabhängigen Messungen lassen sich mit einem reinen photosensitiven Effekt nicht erklären. Die Steigerung des Sperrstroms in Abhängigkeit der eingestrahlten Laserleistung steigt deutlich überproportional. Eine Abschätzung der Laserleistungsdichten im Bereich des ersten Fokuspunktes des Ellipsenspiegels und damit dem Bereich der STM-Spitze mit kontaktiertem Platinteilchen ergibt Leistungsdichten von etwa 200 W/cm^2 , bei denen Temperatureffekte nicht mehr zu vernachlässigen sind. Die in [26] beschriebene Stromzunahme im Sperrbereich einer SCHOTTKY-Diode, die nahezu exponentiell von der Temperatur abhängt, legt hier sogar nahe, dass der eigentliche photosensitive Effekt durch den Temperatureffekt dominiert wird und nicht mehr zu beobachten ist.

Kombiniert man Laserbestrahlung und Sauerstoffangebot in den Messungen, lassen die Ergebnisse sich so verstehen, daß es zu einer verstärkten Bildung atomaren Sauerstoffs an der chemisch aktiven Dreiphasen-Grenze kommt. Diese verstärkte Dissoziation des Sauerstoffs kann als Folge einer erhöhten Photodissoziation erklärt oder aber der durch die Laserbestrahlung erhöhten Temperatur zugeschrieben werden. Die Durchlassspannung wurde infolge der dabei gebildeten Grenzflächenzuständen bei diesen Messungen zu deutlich höheren Potentialen verschoben. Für Sauerstoffpartialdrücke von $p_{\text{O}_2} > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ zeigen die

Strom-Spannungs-Kennlinien annähernd keinen Durchlassbereich; die Zahl der Grenzflächenzustände ist so groß, dass es keine Änderung der Bandverbiegung bei Variation der Spannung mehr gibt.

Der hier realisierte optische Aufbau mit einem STM mit Lichteinkopplung (ellipsoidaler Spiegel) könnte für zukünftige Experimente auch zur Lichtauskopplung genutzt werden. Mit entsprechend lichtsensiblen Detektoren könnte man zum Beispiel inelastische Tunnelprozesse untersuchen; strahlende Relaxationsübergänge könnten mit diesem Aufbau prinzipiell sichtbar gemacht werden. Auch wellenlängenabhängige Untersuchungen sind denkbar. Der hier verwendete Laser zeichnet sich, wie in Tabelle 4 aufgeführt, durch eine Vielzahl von möglichen Laserlinien, vom nahen Infrarot bis ins nahe Ultraviolett hinein, aus. Zusammen mit einem Monochromator sind spektroskopische Methoden in Kombination mit STM möglich. Besonders sollte hier der TERS-Effekt, der TIP ENHANCED RAMAN SCATTERING-Effekt, genannt werden. Dieser extrem oberflächensensitive Effekt kann durch den Einsatz der STM-Spitze zu einer zusätzlich lateral hochauflösenden Spektroskopieform genutzt werden und wichtige Antworten im Bereich der an der Oberfläche auftretenden Reaktionen liefern.

Literatur

- [1] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports **48**, 53-229 (2003)
- [2] R. Benedix *Der Einsatz der Titandioxid-Photokatalyse zur Verhinderung von Biodeteriorationsprozessen an nichtmetallisch-anorganischen Baustoffen*, Schlussbericht, Bundesministerium für Bildung und Forschung -BMBF-Berlin (Förderer); Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig -HTWK- , Online Ressource
- [3] T. O'Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature **353**, 737 - 739 (1991)
- [4] M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature **414**, 338 (2001)
- [5] D. Ostermann, *Photoelektrochemische Reaktionszelle und Vorrichtung zur Umsetzung von Lichtenergie mit dieser Reaktionszelle*, Patentschrift DE 10 2004 012 303 B3 (2005)
- [6] M. Scheller, *Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität verschiedener Titandioxide*, Dissertation, Universität Hannover, 2001
- [7] U. Kirner, K.D. Schierbaum, W. Göpel, *Low and High Temperature TiO₂ Oxygen Sensors* Sensors and Actuators, B1, 103-107 (1990)
- [8] M. Frank, P.K. Dutta, *Improving Sensitivity and Selectivity in TiO₂-based Gas Sensors for High Temperature Applications*, <http://www.electrochem.org/dl/ma/201/pdfs/1575.pdf>
- [9] W. Göpel, G. Reinhard, *Sensors update*, edited by H. Baltes, W. Göpel, J. Hesse, VCH, Weinheim (1996)
- [10] D.C. Cronmeyer, *Electrical and Optical Properties of Rutile Single Crystals*, Phys. Rev. **87**, 876 - 886 (1952)
- [11] Th. Dittrich, V. Zinchuk, V. Skryshevsky, I. Urban, O. Hilt, *Electrical transport in passivated Pt/TiO₂/Ti SCHOTTKY diodes*, J. Appl. Phys. **98**, 104501 (2005)
- [12] P.G. Neudeck, R.S. Okojie, L.-Y. Chen, Proc. IEEE **90**, 1065 (2002)
- [13] E. Monroy, F. Omnes, F. Calle, Semicond. Sci. Technol. **18**, R33 (2003)
- [14] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Surfaces*, 2nd. Ed., John Wiley&Sons, New York, 2. Ausg. (1985)

- [15] S. Kurtin, T.C. McGill, C.A. Mead, *Fundamental Transition In The Electronic Nature Of Solids*, Phys. Rev. Lett. **22**, 1433 (1969)
- [16] R. Könenkamp, *Carrier transport in nanoporous TiO₂ films*, Phys. Rev. B **61**, 11057 (2000)
- [17] K.D. Schierbaum, *Edelmetall-Metalloxid-Grenzflächen von heterogenen Katalysatoren und elektronischen Bauelementen: Die Modellsysteme Pt/TiO₂(110) und Pd/SnO₂(110)*, Habilitationsschrift, Tübingen (1994)
- [18] Ch. Reichel, *Nachweis mesoskopischer elektrischer Inhomogenitäten in undotiertem GaAs mittels Punktkontakt-Verfahren*, Dissertation, Berlin 2000
- [19] University of Colorado: Mineral Structure Data (2007) <http://ruby.colorado.edu/smyth/min/minerals.html>
- [20] D. Ostermann, *STM-, XPS-, LEED- und ISS-Untersuchungen an reinen und Pd-bedeckten ultradünnen Titanoxidschichten auf Pt(111)*, Dissertation, Düsseldorf 2005
- [21] P.W. Tasker, *The stability of ionic crystal surfaces*, J. Phys. C **12**, 4977 (1979)
- [22] E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, Berlin-Heidelberg-New York, 1965
- [23] E.J. Cassignol, *Halbleiter I, (Physik und Elektronik)*, Eindhoven, 1966
- [24] A. Möschwitzer, K. Lunze, *Halbleiterelektronik*, Heidelberg 1973
- [25] L.J. Brillson, Surf. Sci. Rep. **2**, 123 (1982)
- [26] H.Tholl, *Bauelemente der Halbleiterelektronik Teil 1*, B.G. Teubner, Stuttgart 1976
- [27] P.R.F. Barnes, P.F. Vohralik and I.C. Plumb *Electrical characterization of photocatalytic TiO₂ films*, 30th Annual Condensed Matter and Materials Meeting, Wagga Wagga, February 2006
- [28] H.C. Card and E.H. Rhoderick, J. Phys. D: Appl. Phys. **4**, 1589 (1971)
- [29] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982)
- [30] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982)
- [31] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983)

- [32] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *(111) Facets as the origin of reconstructed Au(110) surfaces*, Surf. Sci., **131**, L131 (1983)
- [33] J. Tersoff und N. Lang, *Theory of Scanning Tunneling Microscopy in: Scanning Tunneling Microscopy* (herausgegeben von J. A. Stroscio und W. J. Kaiser) Bd. 27 von *Methods of Experimental Physics*, Kap. 1 (Academic Press, Inc., Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1993)
- [34] J. Tersoff und D. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Let. **50**, 1998 (1983)
- [35] J. Tersoff und D. Hamann, *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985)
- [36] J. Bardeen, *Tunneling from a many-particle point of view*, Phys. Rev. Let. **6**, 57 (1961)
- [37] C. Chen *Tunneling matrix-elements in 3-dimensional space - The derivative rule and the sumrule*, Phys. Rev. B **42**, 8841 (1990).
- [38] P. Price, *Handbook on Semiconductors*, Kap. 12, Electron Tunneling in Semiconductors, Elsevier, Amsterdam (1992)
- [39] R. Hamers, *Scanning tunneling microscopy I*, Bd. 83, Springer series in surface science, Springer-Verlag, Berlin (1994)
- [40] K.-H. Hellwege und O. Madelung, *Neue Serie, Gruppe III: Physik von Festkörperoberflächen* Bd. 24 von *Landolt-Börnstein - Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokio (1984)
- [41] R. Hamers, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy: Theory, techniques and applications* Bd. 83, Springer series in surface science, VCH, Weinheim (1993)
- [42] S. Speller, *Die Struktur von Metall-Einkristall-Oberflächen auf atomarer Ebene - eine Untersuchung mit Rastertunnelmikroskopie an den Beispielen Au und Pb*, Dissertation, Universität Osnabrück (1995)
- [43] P. Blood, J.W. Oeton, *The Electrical Characterisation of Semiconductors Majority Carriers and Eletron States*, Academic Press, London, 1992
- [44] G. Queirolo, J. Electrochem. Soc. **125**, 1672 (1978)
- [45] R.T. Mazur, R.J. Hillard, *5th Symp. on Semiconductors Processing*, Santa Clara, p. 96, 1988

- [46] P. de Wolf, J. Snauweart, T. Clarysee, W. Vandervorst, L. Hellemans, Appl. Phys. Lett. **58**, 1530 (1995)
- [47] J. Snauweart, L. Hellemans, I. Czech, T. Clarysee, M. Vandervorst, M. Pawlik, J. Vac. Technol. B **12**, 304 (1994)
- [48] P. Gaworzewski, B. Roos, K. Höppner, W. Höppner, J. Appl. Phys. **79**, 129 (1996)
- [49] M.L. Young, D.A.O. Hope, M.R. Brozel, Semicond. Sci. Technol. **3**, 292 (1988)
- [50] M.L. Young, G.T. Brown, D. Lee, I. Grant, J. Appl. Phys. **67**, 4140 (1990)
- [51] W. Siegel, G. Kühnel, U. Kretzer, Mat. Sci. Eng. B **28**, 84 (1994)
- [52] W. Siegel, G. Kühnel, H. Witte, U. Kretzer, Mat. Sci. Forum **143-147**, 1565 (1994)
- [53] P. Hubik, W. Siegel, G. Kühnel, J.J. Mares, J. Kristofik, *Semiinsulating III-V Materials Warsaw 1994*, World Scientific, Singapore, p. 179, 1994
- [54] P. Hubik, Final Research Report, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, 1993
- [55] P. Auger, Comp. Rend. Acad. Sci. **180**, 65 (1925)
- [56] P. Auger, Comp. Rend. Acad. Sci. **180**, 1742 (1925)
- [57] P. Auger, Comp. Rend. Acad. Sci. **180**, 1939 (1925)
- [58] P. Auger, J. Physique Radium **6**, 205 (1925)
- [59] L. Meitner, *Über eine notwendige Folgerung aus dem Comptoneffekt und ihre Bestätigung*, Z. Phys. **22**, 334 (1924)
- [60] P.W. Gerhardt, *Schnelle Relaxation von Clustern*, Dissertation, Konstanz, 2004
- [61] <http://de.wikipedia.org/wiki/Auger-Elektronen-Spektroskopie>
- [62] R. Franchy, *Grundlagen des Wachstums von dünnen Schichten und Nanostrukturen auf Oberflächen*, Vorlesungsskript: Wintersemester 2003/04 HHU Düsseldorf
- [63] J. W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis, VCH-Verlag, Weinheim (1993)

- [64] D. Briggs, M. Seah, *Practical Surface Analysis Bd. 1*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore (1990)
- [65] C. Davisson, L. Germer, *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*, Phys. Rev. **30**, 705 (1927)
- [66] L. de Broglie, The London, Edinburgh, and Dublin Phil. Mag. and J. of Sci. **47**, 446 (1924)
- [67] M.A. van Hove, W.H. Weinberg und C.M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer Verlag, Berlin (1986)
- [68] U. Mick *Building SCHOTTKYnanodiodes on Pt-TiO₂(110)*, NanoChemSens Annual Meeting, Brixen, 2007
- [69] K. Besocke, M. Teske und J. Frohn, *Investigation of silicon in air with a fast scanning tunneling microscope*, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 408 (1988)
- [70] K. Besocke, *An easily operable scanning tunneling microscope*, Surf. Sci., **181**, 145 (1987))
- [71] St. Evers, *Metallcluster auf TiO₂(110) Oberflächen: Untersuchung mit Rastertunnelmikroskopie*, Diplomarbeit, Düsseldorf 2007
- [72] H. Gawronski, *Rastertunnelmikroskopische Untersuchung elektroneninduzierter Prozesse von D₂O auf fcc(111)-Metalloberflächen*, Diplomarbeit, Berlin 2003
- [73] U. Berner, *Struktur und Reaktivität ultradünner Ceroxidsschichten auf Pt(111)-Einkristalloberflächen: Untersuchungen mit Rastertunnelmikroskopie, Photoemission und IR-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie* Dissertation, Düsseldorf 1998
- [74] U. Mick, mündliche Mitteilung 2006
- [75] H. Onishi, K. Fukui, Y. Iwasawa, *Atomic-Scale Surface Structures of TiO₂(110) Determined by Scanning Tunneling Microscopy: A New Source-Limited Phase of Titanium Oxide*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **68**, 2447 (1995)
- [76] H. Onishi, Y. Iwasawa, Surf. Sci. **313**, 783 (1994)
- [77] P.W. Murray, N.G. Condon, G. Thornton, Phys. Rev. B **51**, 10989 (1995)
- [78] J. Szökö, A. Berkó, *Tunneling spectroscopy of Pt nanoparticles supported on TiO₂(110) surface*, Vacuum **71**, 193-199 (2002)

- [79] A. Berkó, J. Szökő, F. Solymosi, *High Temperature postgrowing of Pt-nanocrystallites supported and encapsulated on TiO₂(110) surface*, Surf. Sci. **532-535**, 390 (2003)
- [80] A. Berkó, F. Solymosi, *Method for independent control of particle size and distance in rhodium epitaxy on TiO₂(110)-(1x2) surface. An STM study*, Surf. Sci. **400**, 281 (1998)
- [81] A. Berkó, O. Hakkel, J. Szökő, F. Solymosi, *Thermally induced formation of vacancy-islands on the atomic terraces of TiO₂(110) surface covered by Pt*, Surf. Sci. **507-510**, 643 (2002)
- [82] U. Mick, *STM, STS and Contact Properties of Pt/TiO₂(110)*, Vortrag, NanoChemSens Annual Meeting, Brixen, 2007
- [83] M. Tioursi, A. Chaouch, *A Single Junction Barrier Model for Varistors*, Turk J. Phys. **31**, 211 (2007)
- [84] S. Yagyu, M. Yoshitake, *Measurement of bias voltage dependence of local barrier height at constant tip-sample separation*, Surf. Sci. **532-535**, 1136 (2003)
- [85] J. Brewer, R.J. Walters, L.D. Bell, D.B. Farmer, R.G. Gordon and H.A. Atwater, *Determination of energy barrier profiles for high-k dielectric materials utilizing bias-dependent internal photoemission*, Appl. Phys. Lett. **85**, 18 (2004)
- [86] J.G. Simmons, *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*, J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963)
- [87] Bergamnn-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band III Optik*, 10.Auflage, Berlin, New York, 2004
- [88] G.S. Voronov, G.A. Delone and N.B. Delone, *Multiphoton Ionization of Atoms. II. Ionization of Krypton by Ruby-laser Radiation*, Sov. Phys. JETP **24**, 1122 (1967)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Physik der kondensierten Materie in der Abteilung für Materialwissenschaft der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. K. Schierbaum für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die zahlreichen und fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen und das entgegen gebrachte Vertrauen und die Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit,

Herrn Prof. Dr. M. Getzlaff für die Übernahme des Korreferats,

Herrn Dr. D. Zerulla für die zahlreichen und anregenden Diskussionen,

Herrn Dipl. Phys. Stefan Evers für die erfolgreiche Zusammenarbeit beim Aufbau der Apparaturen und der Durchführung der Experimente sowie der Vermittlung des gern genutzten Pizzaservices bei den Nachtschichten,

Herrn Dipl. Phys. Uwe Mick für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und die technische Unterstützung bei den Messungen und insbesondere für die Entwicklung der Sauerstoffquelle,

Herrn Dr. D. Ostermann, Herrn Dipl. Phys. T. Staudt und Herrn Dr. G. Isfort für die freundschaftliche und kompetente Unterstützung,

Frau K. Lütjens für ihre bereitwillige und unkomplizierte Hilfe in jeder Situation des Institutslebens und die Unterstützung beim Korrekturlesen,

Herrn D. Gherban für die schnelle Lösung sämtlicher Elektronik- und LinuX-Probleme,

Herrn J. van Ommen für die zum Teil sehr schnelle und zuverlässige technische Unterstützung,

meinen Eltern für das entgegengebrachte Vertrauen und die Unterbringung und Verpflegung während der zahlreichen „Klausur-Wochen“ zur Fertigstellung der Arbeit.

Und ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie, meiner Frau Birgit und meinen beiden Töchtern Jana und Lina für ihre Geduld und ihre liebe Unterstützung in allen Lebenslagen bedanken.

Erklärung

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 25.05.2009

(Micha Kölbach)