

Aufbau und Inbetriebnahme einer Apparatur zur Thermischen Desorptionsspektroskopie von organischen Molekülen

Diplomarbeit

vorgelegt von
Franz Gerhard Nußbacher

durchgeführt am
Institut für Festkörperphysik
der Technischen Universität Graz

unter der Betreuung von
A.o. Univ.-Prof. Dipl.-Ing Dr.techn. Adolf Winkler

Graz, Dezember 2008

Danksagung

Von Anfang an durfte ich in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik erfahren, was freundschaftliche und kollegiale Zusammenarbeit bedeutet. An dieser Stelle möchte ich mich für das gute Arbeitsklima in der Gruppe bedanken. Mein besonderer Dank geht an meinen Betreuer Herrn A.o. Univ.-Prof. Dipl.-Ing, Dr.techn. Adolf Winkler, für die freundliche Aufnahme, die ausgezeichnete Betreuung, und die anregenden Diskussionen.

Die von mir gebaute Anlage ist nur ein kleiner Teil eines Projektes, welches die Erforschung von selbstorganisierenden Monoschichten auf Metallsubstraten zum Ziel hat. In unserem Institut befassen sich Frau DI Johanna Stettner und Herr DI Paul Frank intensiv mit diesem Thema, wodurch es zu einer intensiven Zusammenarbeit kam. Vielen Dank für das ausgezeichnete Teamwork und die vielen kleinen Hilfeleistungen.

Ohne die tatkräftige Unterstützung der mechanischen Werkstätte wäre die Errichtung der Anlage nicht möglich gewesen. Herr Martin Kornschober hat durch seine Erfahrung im Bau von Vakuumkomponenten, und durch seine allgemeine fachliche Kompetenz wesentlich dazu beigetragen, dass unser Projekt so schnell realisiert werden konnte. Herzlichen Dank für die gute Zusammenarbeit.

Was wäre Arbeit ohne den nötigen Ausgleich? Für die stets willkommene Abwechslung und die aufgebrachte Geduld möchte ich mich bei meiner Frau und bei meinen Kindern Thomas, Julia, Daniela und Jakob bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Einleitung	Seite 4
Kapitel2 Grundlagen	7
2.1 Selbstorganisierende Monoschichten	7
2.1.1 Selbstorganisierende Systeme	7
2.1.2 Self Assembled Monolayers	8
2.1.3 SAM's auf Thiolbasis	9
2.1.4 Adsorptionskinetik	12
2.1.5 Kinetik der Physisorption und der Chemisorption	14
2.1.6 Abhängigkeit des Schichtmorphologie von der Bedeckung	16
2.2 Thermodesorptionsspektroskopie	21
2.3 Das Quadrupol-Massenspektrometer	25
2.3.1 Prinzipieller Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers	25
2.3.2 Ionenerzeugung	25
2.3.3 Das Quadrupol-Trennsystem	26
2.3.4 Auflösung des QMS	29
2.3.5 Der Ionendetektor	30
2.3.6 Quantitative Auswertung der Spektren	31
2.3.7 Kenngrößen eines Massenspektrometers	34
2.3.8 Quantitative Gasanalyse und Partialdruckmessung	35
2.4 Augerelektronenspektroskopie	36
2.4.1 Entstehung der Augerelektronen	36
2.4.2 Energieniveaus und Auswirkungen auf das Energiespektrum ..	38

Kapitel 3: Aufbau der Messanlage	Seite 39
3.1 Die Vakuumkammer	41
3.2 Manipulator und Probenhalter	46
3.3 Temperaturregelung und Messwertaufzeichnung	47
3.3.1 Beschaltung des Massenspektrometers und des Netzteils	48
3.3.2 Temperaturmessung (Eigenschaften des K-Typ Thermoelements)	50
3.3.3 Messverstärker	51
3.3.4 Einfluss der Wärmeleiteigenschaften des Probenmaterials auf die Oberflächentemperatur	53
3.4 Probenreinigung durch Argonionenbeschuss	60
3.5 Das Augerspektrometer	62
3.6 Vorrichtung zur Bedampfung mit organischen Molekülen	64
3.7 Messung des Absolutdruckes in der Vakuumkammer	68
3.7.1 Das Kaltkathoden-Ionisationsmanometer (Penning-Prinzip)	68
3.7.2 Das Glühkathoden-Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert-Prinzip)	69

Kapitel 4: Messergebnisse und Diskussion	Seite 70
4.1 11-sulfanylundecanoic acid /	
11-mercaptoundecanoic acid / $C_{11}H_{22}O_2S$	70
4.2 Probenpräparation	74
4.3 TDS von MUA auf polykristalliner Goldfolie	76
4.3.1 Multilagenbereich (MUA auf Goldfolie)	76
4.3.2 Untersuchung der Desorptionsenergie	
(Verdampfungswärme)	79
4.3.3 Aufdampftrate bei verschiedenen Temperaturen der Quelle	84
4.3.4 Feinstruktur des Multilagenbereichs	85
4.3.5 Wachstum der Monolage	88
4.3.6 Zeitliche Veränderung des Monolayers	91
4.3.7 Auswirkung der Proben temperatur während des Aufdampfens ...	92
4.4 Experimente mit Gold(111) auf Glimmer	94
 Kapitel 5 Zusammenfassung	 Seite 97
 Kapitel 6 Literatur	 Seite 99

Kapitel 1: Einleitung

Ein wichtiges Gebiet der zeitgenössischen Forschung ist die Nanotechnologie. Durch die räumliche Einengung der Systeme werden neue, und zum Teil verblüffende Phänomene wirksam. Molekulare Monolagen stellen ein System dar, welches nur in einer Dimension Abmaße im Nanometerbereich hat.

Oberflächen waren seit jeher von großer praktischer Bedeutung, beispielsweise beim Korrosionsschutz, bei der Schmierung, bei katalytischen, oder allgemein bei chemischen Prozessen und vielen anderen technischen Anwendungen. Selbstorganisierte Monoschichten eröffnen neue Möglichkeiten, wenn es darum geht, dünne Schichten und Oberflächen mit konkreten Funktionen und bestimmten Eigenschaften herzustellen.

Im Gleichklang mit den internationalen Bestrebungen, selbstorganisiertes Wachstum zu erforschen, werden auf unserem Institut¹ neben Hexaphenyl hauptsächlich Alkane auf Thiolbasis untersucht. Die Schichten werden sowohl nasschemisch als auch durch PVD im Ultrahochvakuum erzeugt. Die Untersuchung erfolgt an unserem Institut hauptsächlich durch typische oberflächenphysikalische Methoden. Darunter Augerelektronenspektroskopie, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, Rasterkraftmikroskopie, LEED² und thermische Desorptionsspektroskopie.

Die am Institut vorhandenen Vakuumapparaturen werden die meiste Zeit für andere Experimente benötigt, wie beispielsweise Untersuchungen zur Bedeckung von Metalloberflächen mit Kohlenmonoxid. Außerdem besteht die Gefahr, dass organische Moleküle die Vakuumkammern verschmutzen. Es war daher sinnvoll für die Experimente mit organischen Schichten eine eigene Vakuumapparatur zu bauen. Genau das wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit verwirklicht. Die Kammer wurde so konzipiert, dass durch eine große Anzahl von Blindflanschen eine spätere Erweiterung unkompliziert machbar ist. Man bleibt dadurch flexibel in der Wahl der Untersuchungsmethoden.

¹ Forschungsschwerpunkte der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik des Jahres 2008, im Bereich der selbstassemblierenden Monolagen, waren die Materialien Hexaphenyl und MUA

² Low energy electron diffraction.

Als fixer Bestandteil wurde ein Augerelektronenspektrometer, eine Argonionenkanone (Sputter Gun), ein Quadrupolmassenspektrometer und eine Bedampfungseinrichtung integriert. Die Probe selbst ist auf einem Manipulatorarm montiert und kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Eine elektrische Widerstandsheizung und ein Temperatursensor ermöglichen zusammen mit einem Temperaturregelprogramm und der nötigen Elektronik³ die Aufnahme von Thermodesorptionsspektren⁴.

Um die Anlage zu testen und um erste Erfahrungswerte über die Anlage zu sammeln, wurde damit begonnen die organische Substanz 11-mecaptoundecanoic acid (MUA) auf Gold aufzudampfen. Als Probe wurde zunächst Goldfolie verwendet, später wurden auch Experimente mit Gold(111) auf Glimmer durchgeführt. Die Verwendung von MUA hatte den Vorteil, das die Messergebnisse bereits als Teil einer umfassenderen wissenschaftlichen Arbeit verwendet werden konnten.

Ziel der Messungen war es zunächst große Schichtdicken zu erzeugen und so die Eigenschaften des Multilagenmaterials zu untersuchen. Danach wurde damit begonnen Monolagen herzustellen, und versucht aussagekräftige Desorptionsspektren aufzuzeichnen. Nach dem Aufdampfen sind die Moleküle einer Monoschicht zunächst noch relativ ungeordnet, und es setzt ein Prozess der Selbstordnung ein. Besonders interessant war daher die Frage, wie sich die Monolage nach längerer Lagerung verändert.

Wie so oft in der Grundlagenforschung lässt sich nicht abschätzen welche Anwendungen sich aus den Erkenntnissen ergeben. Möglicherweise ist unsere Forschung ein wichtiger Baustein für die Entwicklung zukünftiger Technologien.

³ Im Wesentlichen sind das: der Messverstärker, die Digitalisierung, ein PC-Interface und ein Computer

⁴ Dabei wird die Probe mit einer konstanten Heizrate erwärmt.

Kapitel 2: Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Prinzipien der verwendeten Geräte und Messmethoden erläutert. Die Thermodesorptionsspektroskopie ist das zentrale Messverfahren unserer Anlage, daher wird diese Methode etwas genauer beschrieben. Themen wie Vakuumherzeugung, Vakuummessung, oder Probenreinigung werden aufgrund einer besseren Lesbarkeit in anderen Kapiteln an passender Stelle erläutert. Da die Anlage dazu konzipiert ist selbstorganisierende Molekülschichten (self-assembled monolayers) zu untersuchen wird diesem Thema ein eigener Abschnitt gleich zu Beginn dieses Kapitels gewidmet.

2.1 Selbstorganisierende Monoschichten.

2.1.1 Selbstorganisierende Systeme

Ein selbstorganisierendes System zeichnet sich durch einen Prozess aus, bei dem nur durch Interaktion der Komponenten innerhalb des Systems, somit ohne Steuerung oder Beeinflussung von außen, Ordnung entsteht und erhalten wird. Die Natur ist voll von selbstorganisierenden Prozessen, wie zum Beispiel der Wachstum eines Kristalls, die Mizellbildung von Tensiden in wässriger Lösung, oder die Abläufe innerhalb einer lebenden Zelle¹. Für die Bereiche Physik, Chemie oder Materialwissenschaft sind nahezu ausschließlich die thermodynamisch stabilen Ordnungsprozesse interessant [1].

Auf der molekularen Ebene kommen als verursachende Kräfte nur elektrische oder magnetische Wechselwirkungen in Frage². Obwohl viele Atomkerne magnetische Dipolmomente (Kernspins) besitzen und alle Spezies mit ungepaarten Elektronen³ sogar recht große magnetische Dipolmomente aufweisen (Elektronenspins), kann

¹ Lebende Zellen können nur in grober Näherung als thermodynamisch stabile Systeme betrachtet werden. In lebenden Organismen können durch ständigen Energieumsatz, bedingt durch den Stoffwechsel, auch Nichtgleichgewichtsstrukturen dauerhaft aufrechterhalten werden.

² Generell wechselwirken Teilchen auf Längenskalen größer als 0.1nm miteinander nur elektromagnetisch oder durch Gravitation. Der Energiebeitrag der Gravitation ist um Größenordnungen kleiner als derjenige elektromagnetischer Wechselwirkungen und kann gegenüber der thermischen Energie von Molekülen sicher vernachlässigt werden [1].

³ Nebengruppenmetallionen, Seltenerdionen, Radikale, Triplett- Grundzustandsmoleküle wie Sauerstoff

auch die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung in der Regel für die Strukturbildung vernachlässigt werde [1].

Die Wechselwirkungen, die für eine spontane Strukturbildung verantwortlich sind, sind somit prinzipiell elektrischer Natur¹. Es kommen also Moleküle in Betracht, die elektrische Ladungen tragen (Ionen), ein statisches elektrisches Dipolmoment aufweisen, oder durch die Gegenwart einer Ladung oder eines elektrischen Dipols in ihrer Umgebung polarisiert werden können. Die Polarisation erzeugt einen induzierten Dipol. Solche induzierten Dipole vermitteln sogar eine Wechselwirkung unpolarer Moleküle oder Atome miteinander, weil solche Teilchen nur im zeitlichen Mittel unpolar sind. Wegen der ständigen Bewegung der Elektronen weisen sie ein fluktuierendes Dipolmoment auf, das ein Nachbar teilchen polarisieren kann. Die möglichen Kombinationen des elektrischen Verhaltens von zwei Molekülen führen zu einer Vielzahl möglicher Wechselwirkungen [1]. Die genannten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen faßt man allgemein unter dem Begriff van der Waals-Kräfte zusammen.

Moleküle, die aufgrund der oben erwähnten Prozesse in die richtige räumliche Position gebracht wurden, können durch zusätzliche kovalente oder ionische Bindungen stabilisiert werden. Die Wasserstoffbrückenbindung nimmt eine Sonderstellung ein, weil sich hier elektrische und quantenmechanische Effekte überlagern. Abhängig von der benötigten Genauigkeit kann aber eine Beschreibung von Wasserstoffbrücken mit einem rein elektrostatischen Modell durchaus ausreichend sein [1,2].

2.1.2 Self Assembled Monolayers

Als Selbstorganisierende Monolage (Self Assembled Monolayer, SAM) bezeichnet man eine geordnete monomolekulare Schicht (aus organischen Molekülen) auf einem, in der Regel reaktiven, Trägermaterial. Durch den geordneten Aufbau, zumindest kleiner Bereiche, kann man die Schicht als zweidimensionalen Kristall, bestehend aus organischen Molekülen betrachten.

Denkbar sind Monolagen aus verschiedensten Stoffklassen, praktische Bedeutung haben aber nur wenige erlangt. Am häufigsten werden SAMs verwendet, deren oberflächenaktive Gruppe organische Schwefelverbindungen sind. Als

¹ Allerdings lassen sich Moleküle in hinreichend großen äußeren Magnetfeldern ausrichten, was z. B. bei Flüssigkristallen auch zu makroskopischen Eigenschaftsänderungen führt [1]; diese speziellen Phänomene sind aber nicht Gegenstand weiterer Betrachtungen.

Trägermaterial werden meist die Edelmetalle Gold oder Silber verwendet¹ [3], da diese keine stabilen Oxide bilden, und daher auch unter atmosphärischen Bedingungen gearbeitet werden kann. Die am besten charakterisierte Klasse sind SAMs der organischen Schwefelverbindungen, vor allem der Thiole² und Disulfide³ auf Edelmetallen, da Herstellung und Handhabung sehr einfach sind und durch geeignete Wahl funktioneller Gruppen eine große Variation an Eigenschaften zur Verfügung steht.

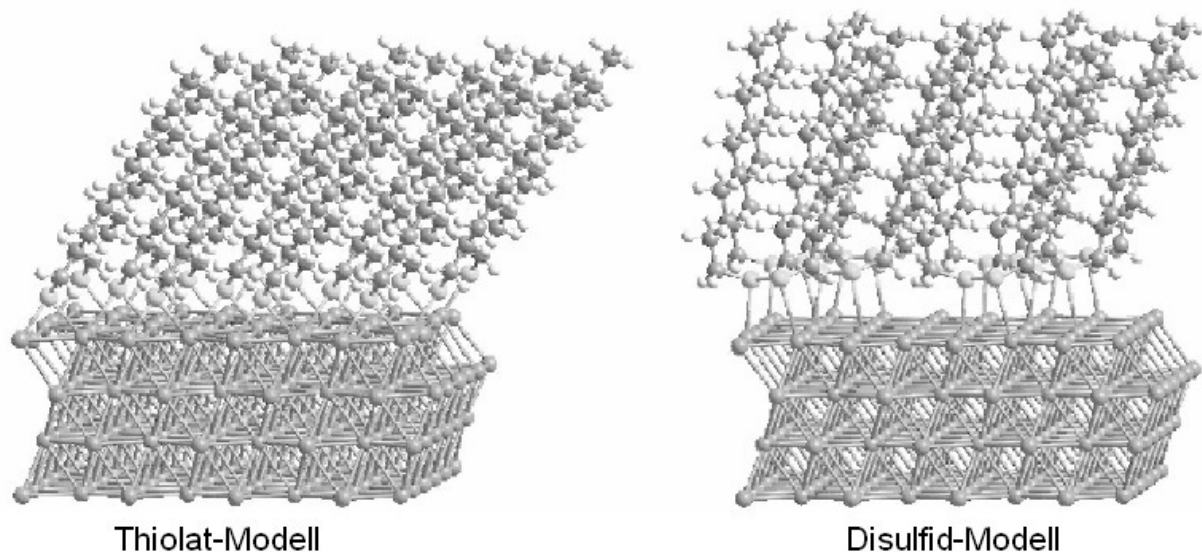


Abbildung 1.1: Computergeneriertes Modell von selbstorganisierenden Monolagen auf einer Gold (111) Oberfläche. Zu sehen sind jeweils: 16 Stk Dekanthiol ($C_{10}H_{21}S$) Ketten und vier atomare Gold-Lagen⁴. Abbildung aus [4]

2.1.3 SAM's auf Thiolbasis

Die in letzter Zeit wahrscheinlich am gründlichsten untersuchten Systeme sind Thiole auf einkristallinen Gold(111)-Oberflächen. Thiole bestehen aus einer Kohlenwasserstoffkette, dem sogenannten Spacer, an dessen Enden sich eine funktionelle Einheit und eine Ankergruppe befinden. Der Schwefel der Ankergruppe geht eine stabile chemische Bindung mit dem Substrat ein. Die Spacer-Einheit begünstigt durch laterale Wechselwirkung den Ordnungsprozess, und erhöht die Stabilität der Schicht. die Länge der Kette beeinflusst die Eigenschaft sich in der Monolage parallel auszurichten. Die oberste Schicht der Monolage wird durch die

¹ Weitere häufige Trägermaterialien: Kupfer, Platin, Quecksilber. Weitere SAMs von Alkylsilanen auf Oberflächen wie SiO_2 , Al_2O_3 , Quarz, Glas, MICA, usw. und SAMs von Fettsäuren auf Al_2O_3 , AgO und Silber. [3]

² Thiole sind Organische Verbindungen mit einer SH-Gruppe (Thiolgruppe).

³ Disulfide sind chemische Verbindung mit einer S_2 -Gruppe. (oft $R-S-S-R'$) [3]

⁴ Die orthorhombische Überzelle enthält $16 (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30$ und vier $c(4 \times 2)$ Einheitszellen.

funktionellen Gruppen gebildet. Durch geeignete Wahl der funktionellen Gruppe („Headgroup“) können somit Oberflächen mit interessanten maßgeschneiderten Eigenschaften produziert werden.

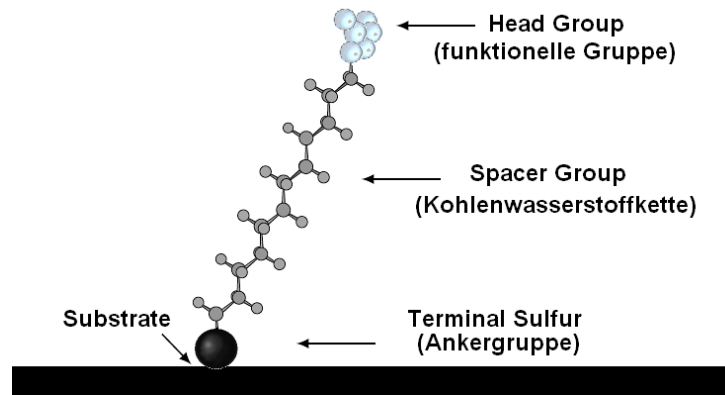


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau eines Alkanthiols.

Für die Entstehung einer Monolage ist eine genügend große Bedeckung notwendig. Wenn die Bedeckung zu klein ist, so legen sich die Moleküle an die Substratoberfläche und ordnen sich häufig streifenförmig an (Striped Phase). Über die Eigenschaften schwach bedeckter Oberflächen wird später diskutiert; zunächst sollen stark bedeckte Oberflächen erörtert werden.

Die Herstellung kann durch Aufdampfen im Ultrahochvakuum oder durch Eintauchen der Oberfläche in eine Lösung erfolgen. Das Aufdampfen in einer UHV-Anlage hat den Vorteil der größeren Reinheit der Umgebung, des weiteren stehen bereits während der Präparation zahlreiche analytische Messmethoden zur Verfügung die nur im Vakuum funktionieren (XPS, Auger, LEED, usw.). Für eine spätere großtechnische Erzeugung von Monoschichten ist dieses Verfahren allerdings ungeeignet. Manche Substanzen beginnen bereits bei Raumtemperatur merklich abzdampfen, dies erschwert die Handhabung des Prozesses. Beispielsweise macht der niedrige Haftkoeffizient bei Raumtemperatur eine Schichtdickenkontrolle mit der Schwingquarzmethode¹ unmöglich. Die meisten Monolagen werden im Labor durch Eintauchen in eine ethanolische Lösung hergestellt (Moleküle in besonders gereinigtem Ethanol gelöst).

¹ Dabei wird die Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes laufend gemessen. Durch Anlagerung von Material verändert sich die Masse des Schwingquarzes und damit seine Resonanzfrequenz. Die genaue Frequenzmessung ermöglicht es Veränderungen im Submonolagenbereich zu messen.

Eine vollständige Bedeckung wird nach kurzer Zeit (Minutenbereich) erreicht, der Ordnungsprozess dauert allerdings Stunden bis Tage¹ [3,5,6,7,8,9]. Im geordneten Zustand stehen die Moleküle auf der Oberfläche, und sind mit dem Schwefelatom stark an das Substrat gebunden. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Orientierung der stehenden Moleküle stark vom Substrat und vom Molekülaufbau abhängen [10,11]. Die Winkel Φ , Θ und Ψ geben die Orientierung innerhalb des SAM relativ zur Substratoberfläche an. Die C-Atome bilden eine Ebene, welche durch Rotation um den Winkel Φ aus der xz-Ebene hervorgeht. Das Molekül ist um den Tiltwinkel Θ gegenüber der Oberflächennormale gekippt, und der Twistwinkel Ψ beschreibt eine innere Drehung der Kette [5].

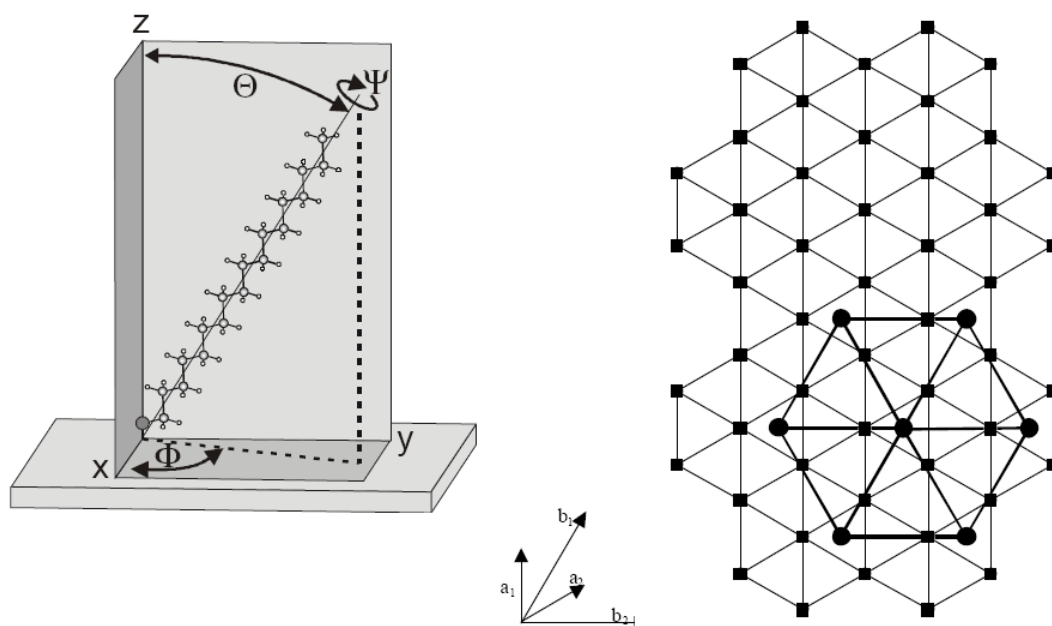


Abbildung 2.3: (Linker Teil der Abbildung aus [3]). Veranschaulichung der Molekülorientierung innerhalb eines SAM

(Rechter Teil der Abbildung aus [5]) Bildung einer Überstruktur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ auf Gold(111). Die eckigen Plätze bilden die Gitterpunkte des Substrats. Die runden Punkte kennzeichnen die Verankerungsstellen der Schwefelatome auf der Oberfläche. Die Vektoren b_1 und b_2 sind jeweils um den Faktor $\sqrt{3}$ länger als die Vektoren (Seitenlängen) der Substrateinheitszelle a_1 und a_2 . Die beiden Gitter sind um 30° gegeneinander verschoben. Man bezeichnet ein derartiges Übergitter daher mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$. Die Schwefelatome befinden sich jeweils zwischen drei Oberflächenatomen².

¹ Das Rückgrat (Kohlenwasserstoffkette, Spacer) der Moleküle kann sich leicht verbiegen oder verdrehen, dies verzögert die parallele Anordnung der Moleküle. Ebenfalls zeitverzögernd wirkt der Übergang von Physisorption zu Chemisorption (Vorher muss die oberflächenaktive Gruppe nahe der Oberfläche sein). Oberflächendiffusion und parallele Ausrichtung der Moleküle ermöglicht schließlich eine wohlgeordnete Monoschicht.

² Diese Plätze bezeichnet man als 3-fold hollow site.

2.1.4 Adsorptionskinetik

Die Geschwindigkeit des Schichtwachstums hängt von der Anzahl der auftreffenden Teilchen pro Zeiteinheit und der Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen haften bleibt, ab.

$$r_{ads} = s \cdot I \quad (\text{Gl 2.1})$$

r_{ads} ... Adsorptionsrate; s ... Haftwahrscheinlichkeit (= sticking coefficient);

I ... Flussdichte der auftreffenden Teilchen.

Die Flussdichte ist gegeben durch:

$$I = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad (\text{Gl 2.2})$$

p ... Partialdruck¹ des Materials das aufgedampft wird;

m ... Molekülmasse;

k ... Boltzmannkonstante

T ... absolute Temperatur.

Die Haftwahrscheinlichkeit hängt von der Anzahl der bereits adsorbierten Teilchen ab. Ein Maß für diese Anzahl ist die Bedeckung Θ .

$$\Theta = \frac{N_{\text{Adatome}}}{N_{\text{Oberflächenplätze}}} \quad (\text{Gl 2.3})$$

Außerdem hängt die Haftwahrscheinlichkeit von der Aktivierungsenergie E_{akt} für die Adsorption und dem Kondensationskoeffizienten² σ ab.

$$s = \sigma \cdot f(\Theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_{akt}}{k \cdot T}\right) \quad (\text{Gl 2.4})$$

$f(\Theta)$ nennt man Bedeckungsfunktion. Die Funktion drückt die Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit vom Bedeckungsgrad aus.

¹ Um Verunreinigungen der Schicht weitgehend zu vermeiden muss ohnehin der Beitrag des Restgases in der Vakuumkammer so gering sein, dass der oben erwähnte Partialdruck praktisch gleich dem Totaldruck ist.

² Allgemein $1 \geq \sigma$; In allen wichtigen Fällen $\sigma=1$

Das einfachste Model stammt von Langmuir. Er hat folgende Annahmen gemacht.

1. An jedem Oberflächenplatz kann sich genau ein Teilchen anlagern.
2. Jeder Oberflächenplatz ist gleichwertig.
3. Es gibt praktisch keine Oberflächendiffusion
4. Auf einem angelagerten Teilchen kann sich kein zweites Teilchen binden, daher gibt es nur maximal eine Monolage.

Unter der Annahme, dass die Aktivierungsenergie sehr klein ist, ist die Wahrscheinlichkeit einer Anlagerung zu Beginn gleich 1 und verringert sich linear mit der Abnahme der freien Plätze.

$$f(\Theta) = 1 - \Theta \quad (\text{Gl 2.5})$$

Die Adsorption von organischen Molekülen weicht stark von diesem Model ab, daher werden im nächsten Abschnitt (2.1.5) zusätzliche Eigenschaften im Schichtwachstum von organischen Substanzen erklärt.

2.1.5 Kinetik der Physisorption und der Chemisorption

Je nach Art und Stärke der Bindung zwischen Adsorbat und Substrat spricht man von Physisorption oder Chemisorption. Ist die Wechselwirkung nur schwach so wird dies als Physisorption bezeichnet. Durch Fluktuationen der Elektronendichte entsteht ein anziehendes Van-der-Waals-Potential. Verringert sich der Abstand zur Oberfläche so wirkt die repulsive Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Substrats und denen des adsorbierten Moleküls. Beide Kräfte zusammen bilden das Lennard-Jones-Potential:

$$W_{pot}(r) = 4\gamma \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{Gl.2.6})$$

(γ , σ ... empirische Konstanten [12])

Ein wichtiges Merkmal ist der relativ flache Potentialverlauf am Minimum und der große Abstand zwischen Oberfläche und Molekül. Typische Werte sind: 10-100 meV und Abstände von 3-10 Å [13].

Eine kovalente Bindung¹ ist weit schwieriger zu verstehen, da diese weitgehend von der Quantenmechanik bestimmt wird. Phillip M. Morse gelang es, ausgehend vom quantenmechanischen harmonischen Oszillator eine empirische Form für ein Kraftfeld zu finden [12]. Heute hat sich die Bezeichnung Morse-Potential durchgesetzt.

$$W_{pot}(r) = D[1 - \exp(c(r - r_0))]^2 + W_{\min} \quad (\text{Gl. 2.7})$$

r ... Abstand der Kerne²; r_0 ... mittlere Bindungslänge; D ... Tiefe der Potentialmulde;

Es ergeben sich gegenüber des Lennard-Jones Potentials einige Unterschiede. Das Potentialminimum ist stärker ausgeprägt und mit einigen eV wesentlich tiefer (dies zeigt sich in experimentellen Beobachtungen) Außerdem liegt das Minimum mit einem Abstand von 1 bis 3 Å wesentlich knapper an der Oberfläche [13].

Oft kommt es vor, dass Moleküle zuerst physisorbieren und erst durch das Verweilen nahe der Oberfläche eine Chemisorption möglich wird. Das Zwischenstadium, also das physisorbierte Molekül wird als molekularer Precursor bezeichnet [13].

¹ Die Bindung könnte auch metallischen oder ionischen Charakter haben. Auch für diese Fälle eignet sich das Morse Potential für die Beschreibung der Chemisorption.

² Ausgangspunkt für das Morsepotential ist die Bindung in einem zweiatomigen Molekül. Die Bindung eines komplizierten Moleküls an einer Oberfläche ist weitaus komplexer, dennoch kann man das Morse Potential als Näherung belassen.

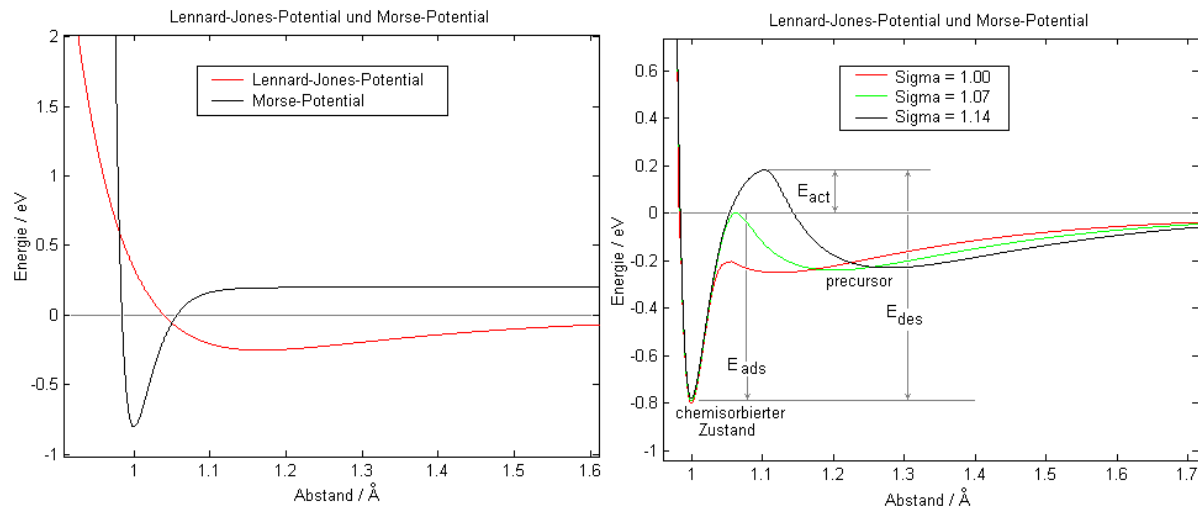


Abbildung 2.4: Linke Seite: Die potentielle Energie als Funktion des Abstandes von der Oberfläche wurde für ein Lennard-Jones-Potential und ein Morse-Potential getrennt aufgetragen. Die Kurven wurden direkt aus den Gleichungen 2.6 und 2.7 errechnet. (Für das Modell wurden folgende Parameter verwendet: $\gamma = 0.25\text{eV}$; $\sigma = 1.04\text{\AA}$; $r_0 = 1\text{\AA}$; $c = 40$; $D = 1\text{eV}$; $W_{\min} = 0.8\text{eV}$.)

Durch Kombination der beiden Modelle erhält man Potentiale wie in der rechten Abbildung. Variiert man einen der Parameter (hier $\sigma = 1.00, 1.07, 1.14$) so erhält man verschiedene Precursor-Zustände. Die schwarze Kurve zeigt den am stärksten ausgeprägten Zustand. In diesem Fall ist die Potentialbarriere höher als das Energienullniveau, man spricht daher von einer aktivierten Barriere.

Die Adsorption, Physisorption und das Eingehen einer chemischen Bindung geschieht nicht wie im ersten Modell von Langmuir unabhängig von den bereits adsorbierten Molekülen. Vielmehr sind folgende Mechanismen zu beachten [14,15,16,17].

- Das Adsorbat ist mobil. Besonders die nur schwach gebundenen Moleküle können leicht auf der Oberfläche wandern (mobiler Precursor).
- Auch auf einer vollständig bedeckten Oberfläche können Moleküle anlagern. Diese sind ebenfalls mobil.
- Es gibt eine Wechselwirkung zwischen Adsorbatmolekülen.
- Die Übergangswahrscheinlichkeit (Physisorption $\rightarrow$ Chemisorption) hängt stark von der Umgebung ab. Beispielsweise kann eine Chemisorption in der Nähe einer Insel aus bereits angelagerten Molekülen begünstigt werden.

All dies erleichtert die Entstehung einer stabilen Monolage. Kisliuk hat die Existenz eines mobilen Precursor-Zustands formuliert [15]. In diesem Zustand befindet sich das Teilchen in der oberflächennahen Region innerhalb einer schwachen Potentialbarriere. Es ist aber noch nicht chemisorbiert und daher auch noch mobil.

Es kann leicht über die Oberfläche diffundieren und so zu einem noch unbesetzten Oberflächenplatz gelangen. Das Potential des Precursors wird sich davon unterscheiden, ob es lokal schon adsorbierte Teilchen gibt, oder ob er direkt mit der freien Oberfläche wechselwirkt. Daher muss man zwischen extrinsischen und intrinsischen Precursoren unterscheiden.

Liegt eine Precursor-Kinetik nach Kisliuk vor, so ist der beobachtete Haftkoeffizient größer als in der Betrachtung nach Langmuir. Da der anfängliche Haftkoeffizient jedoch gleich ist, ändert sich nur die Bedeckungsfunktion [14,17].

$$f(\Theta) = 1 - \Theta \rightarrow f(\Theta) = \frac{1 - \Theta}{1 + \Theta \cdot (K - 1)} \quad (\text{Gl.2.8})$$

K ist eine Konstante. ($K > 0$)

2.1.6 Abhängigkeit der Schichtmorphologie von der Bedeckung

Die Probenpräparation in einer Ultrahochvakuumkammer ermöglicht es zahlreiche Untersuchungsmethoden unproblematisch während der Bedampfung einzusetzen. Poirier und Pylant [18] verwendeten ein Rastertunnelmikroskop (scanning tunneling microscope; STM) um das Wachstum von Mercaptohexanol auf einer Gold(111)-Oberfläche zu studieren. Beginnend mit der reinen Oberfläche wurde die Bedampfung immer wieder gestoppt und die Veränderung der Oberfläche mit dem STM untersucht. Es gelang ihnen Bildserien aufzunehmen die immer das selbe Oberflächenareal, mit einer maximalen Abweichung von $100\text{\AA}$, zeigen (siehe Abbildung 2.5 und Abbildung 2.6).

Gold kristallisiert unter Normalbedingungen zu einem kubisch-flächenzentrierten Gitter. Eine (111)-Oberfläche hat somit eine hexagonale Struktur und besitzt die höchstmögliche Packungsdichte. Bei manchen Metallen bleibt diese Oberfläche unverändert erhalten, bei Gold allerdings kommt es aus energetische Gründen zu einer Rekonstruktion; es bildet sich ein Fischgrätenmuster (Herringbone-Struktur aus [19,20,21]) . Abbildung 2.5A zeigt die gereinigte unbedampfte Goldoberfläche. Man erkennt ein Fischgräten-Muster einer Gold(111)-Oberfläche. Die beiden parallelen Linien auf der rechten Seite kennzeichnen die Periodizität (Ellbogen-Periodizität) der Herringbone-Rekonstruktion. In der linken unteren Ecke ist eine leichte Verunreinigung der Oberfläche ersichtlich (von vorhergehenden Experimenten). Im oben eingesetzten Rechteck sieht man zum Vergleich eine Oberfläche die einer

Dosis von $3L^1$ ausgesetzt war. Die drei Kreise markieren Stellen an denen sich stabile Inseln aus Mercaptohexanol gebildet haben. Die Inseln entstehen in bestimmten Biegungen des Fischgrätenmusters. Die Pfeile zeigen Plätze an denen es zunächst zu keiner Inselbildung kommt (dislocation side).

Abbildung 2.5B zeigt die Oberfläche nach einer Exposition von 200L. Man sieht, dass sich Inseln mit einem Streifenmuster bilden (Zeigefinger). Diese Areale bezeichnet man als gestreifte Phase (striped phase). Solche periodischen Streifenmuster lassen darauf schließen, dass sich die aufgedampften Moleküle regelmäßig anordnen (dazu folgt später eine nähere Beschreibung). Die beiden parallelen Linien zeigen wieder die Periodizität des Herringbone-Musters. Man sieht, die Periodizität wurde komprimiert. Dieser Effekt stammt wahrscheinlich von den unregelmäßig verteilten Molekülen, welche die elektronische Struktur des Goldes beeinflussen und die Oberfläche teilweise abdecken. In Abbildung 2.5C sieht man wie das Fischgrätenmuster bei weiterer Bedampfung (350L) langsam verschwindet. Die Inseln (striped phase) wachsen mit zunehmender Bedeckung. Im oberen Bildbereich, wo die Bedeckung anscheinend größer ist, erscheinen kleine Löcher (dazu mehr in Bild D → nächste Seite).

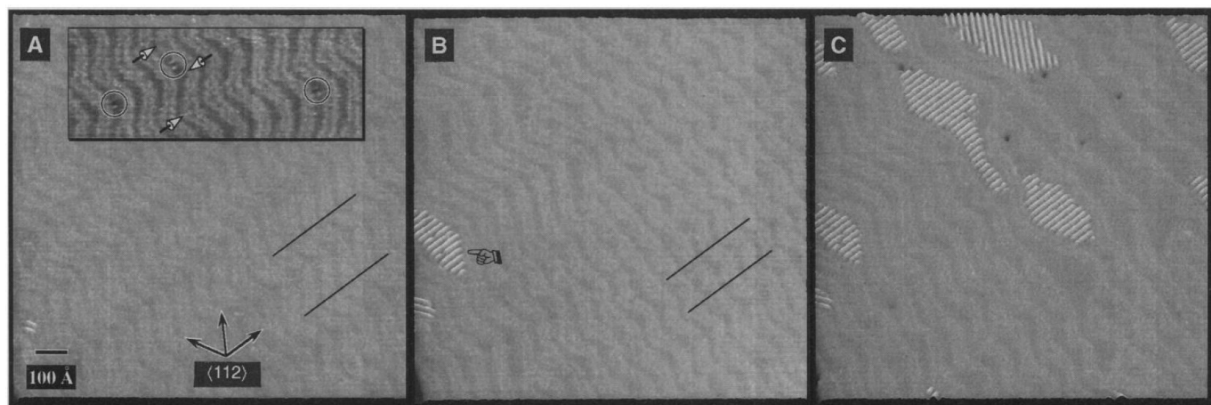


Abbildung 2.5: Wachstum von Mercaptohexanol auf einer Gold(111)-Oberfläche (verschieden stark aufgedampft) [18].

¹ Ein Langmuir (L) ist eine physikalische Einheit einer Materialdosis in der Oberflächenforschung. Die gemeinte Dosis hat die Dimension von Druck mal Zeit. Ist der Haftkoeffizient gleich 1 so entspricht ein Langmuir ungefähr einer Bedeckung von einer Monolage. Im vorliegenden Fall ist der Haftkoeffizient viel kleiner als 1. Die Einheit gehört nicht zu den SI-Einheiten. Umrechnung: $1L = 1\text{Torr} \cdot 1\mu\text{s} = 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$.

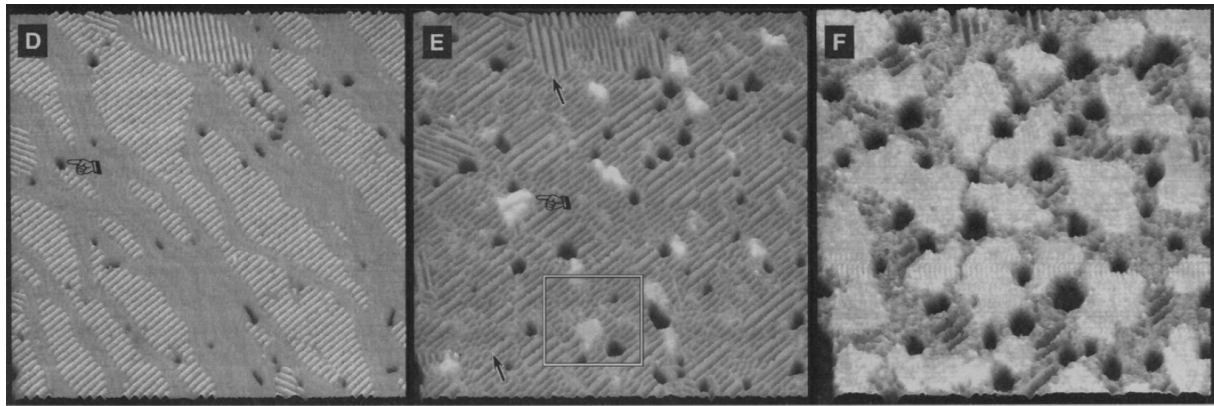


Abbildung 2.6: Wachstum von Mercaptohexanol auf einer Gold(111)-Oberfläche (Fortsetzung von Abbildung 2.5) [18].

Abbildung 2.6D: Das Bild zeigt die Oberfläche nach einer Exposition von 600L. Man erkennt, dass die nun großflächig auftretenden streifenförmigen Phasen hauptsächlich in Richtung des ursprünglichen Fischgrätenmusters orientiert sind. Vorwiegend an den Ellbogen der bereits nicht mehr sichtbaren Herrinbone-Struktur entstehen Vertiefungen mit einer Tiefe von einigen Atomlagen (siehe Zeigefinger am linken Rand).

Abbildung 2.6E: Nach weiterer Bedampfung (nach ca. 1000L) ist die Oberfläche vollständig mit dem Streifenmuster bedeckt und es entsteht nach der Sättigung der ersten Phase eine neue Phase. Man nimmt allgemein an, dass in der ersten Phase (striped phase) die Moleküle liegend auf der Goldoberfläche gebunden sind und sich ab der Sättigungsbedeckung aufstellen (Insel im Bereich des Zeigefingers). Der obere schwarze Pfeil zeigt einen Bereich mit doppelter Periodizität. Auffällig ist, dass genau dieser Bereich nicht parallel zum Fischgrätenmuster ist. Der untere Pfeil zeigt eine Antiphasengrenze¹. Im gekennzeichneten Feld (Rechteck) wurde ein besser aufgelöstes Bild aufgenommen. Dieses Bild ist in Abbildung 2.9 ersichtlich.

Abbildung 2.6F: (Exposition von 2500L) Die zweite Phase wächst weiter. Ebenso sind die Vertiefungen gewachsen. Die Inseln der zweiten Phase wachsen zusammen und beginnen eine durchgehende Schicht zu formen. Bei noch stärkerer Bedeckung kann man annehmen, dass die erste Schicht als durchgehende Lage (wetting layer) aus stehenden Molekülen vorliegt, auf der sich weitere Moleküle anlagern und schließlich eine Multilage bilden. Das nun folgende Schema soll helfen die oben gezeigten Bilder zu interpretieren.

¹ Antiphasen: Die Periodizität ist um eine halbe Periode verschoben. In unserem Fall bedeutet dies, dass Anstelle einer Erhöhung eine Vertiefung vorliegt (Und umgekehrt statt einer Vertiefung eine Erhöhung im Streifenmuster).

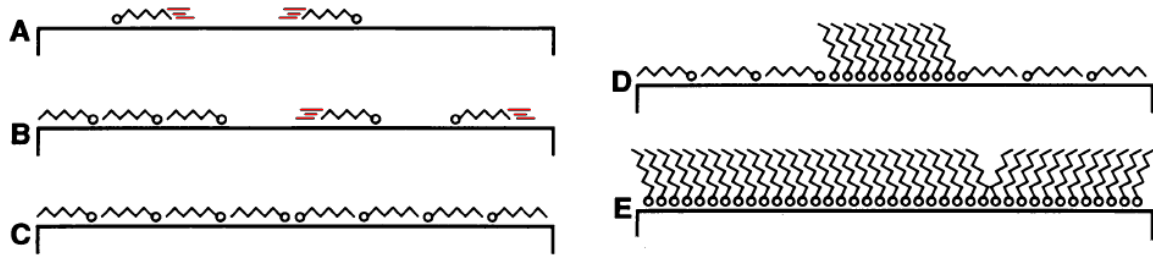


Abbildung 2.7: Schema des Selbstassemblierungsmechanismus von Alkanthiol auf Gold. Aus [18,22].

Der Wachstum der verschiedenen Phasen lässt sich sehr gut durch das Modell des zweidimensionalen Gittergases beschreiben. Im schwach gebundenen Zustand sind die einzelnen Moleküle sehr mobil (angedeutet durch die roten Linien in Abbildung 2.7A und 2.7B). Wenn die Bedeckung einen kritischen Wert übersteigt, so bilden sich Keime der ersten Phase (gestreifte Phase; 2.7B). Im Modell des zweidimensionalen Gases erfolgt das Inselwachstum im Gleichgewicht bei einem konstanten Druck des Gittergases. Durch die chemische Bindung des Schwefels an der Goldoberfläche werden die Moleküle in ihrer Bewegungsfreiheit stark eingeschränkt. Die chemische Reaktionsgleichung lautet (R.. Rest; S... Schwefel):



Im Abbildung 2.7C erreicht die Oberfläche eine Sättigung. Die gesamte Fläche ist mit der gestreiften Phase bedeckt. Wird weiter Material aufgedampft so erfolgt ein druckinduzierter Phasenübergang von der gestreiften Phase zur viel dichter gepackten stehenden Phase (Abbildung 2.7D). Die dicht gepackten Bereiche wachsen bis wiederum die gesamte Oberfläche bedeckt ist (Sättigung Abbildung 2.7E).

Auf der folgenden Seite (Abbildung 2.8 und 2.9) sind die Erkenntnisse von Poirier und Pylant bezüglich des inneren Aufbaues der gestreiften Phase dargelegt. In Abbildung 2.10 ist ein Computermodeill von M. G. Badin [8,23,24,25] ersichtlich in dem die Anordnung von C₁₂-Thioacetat auf Gold (111) dargestellt ist¹.

¹ Man beachte, dass hier ein anderes Molekül untersucht wurde. (C₁₂-Thioacetat statt Alkanethiol)

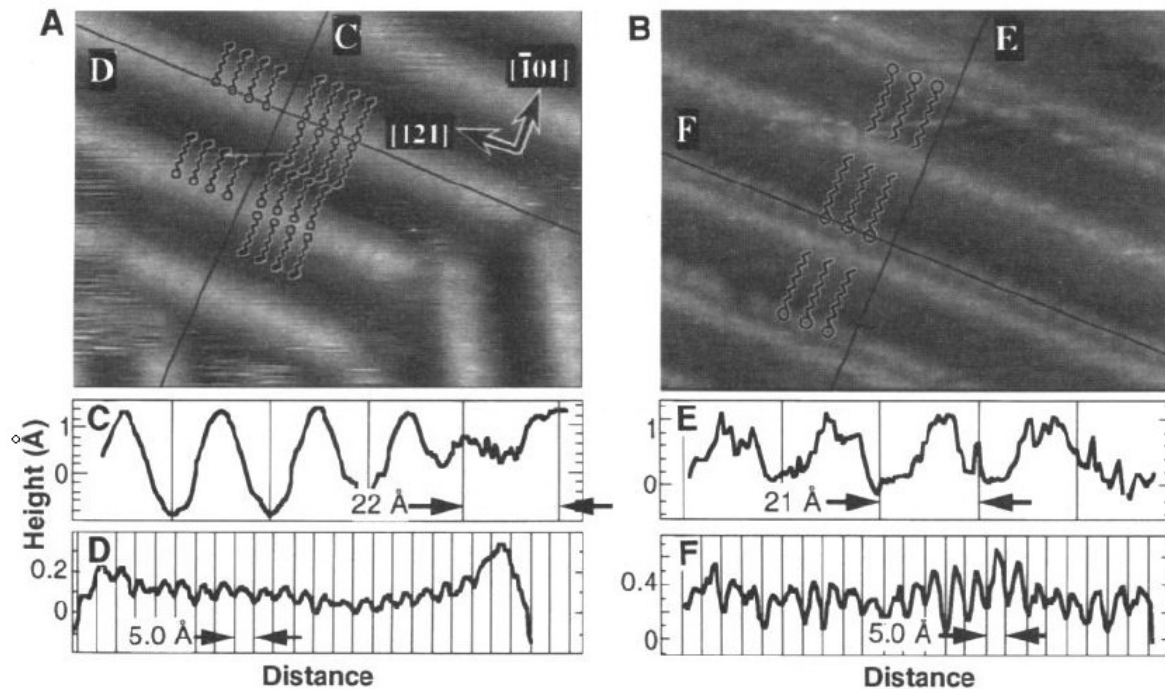


Abbildung 2.8: Molekular aufgelöste Vermessung einer gestreiften Phase von Alkanethiol (Mercaptohexanol) auf Gold(111), mit einem STM im Konstantstrom-Modus [18]. Das linke Bild zeigt eine Oberfläche die in einer Vakuumkammer mit Mercaptohexanol bedampft wurde (1000L). Man nimmt an, dass die Phase durch eine Kopf-zu-Schwanz Anordnung, wie auf der linken Seite eingezeichnet, oder durch eine Kopf-zu-Kopf Anordnung, wie auf der rechten Seite dargestellt, zustande kommt. Die Oberfläche im rechten Bild wurde für 50 Sekunden in eine ethanolische Lösung¹ getaucht. Die Diagramme C bis F zeigen jeweils die Tiefenprofile entlang der in A und B eingezeichneten Linien. Die dabei erhaltenen Profile und Periodizitäten sind konsistent mit dem Modell der liegenden Moleküle.

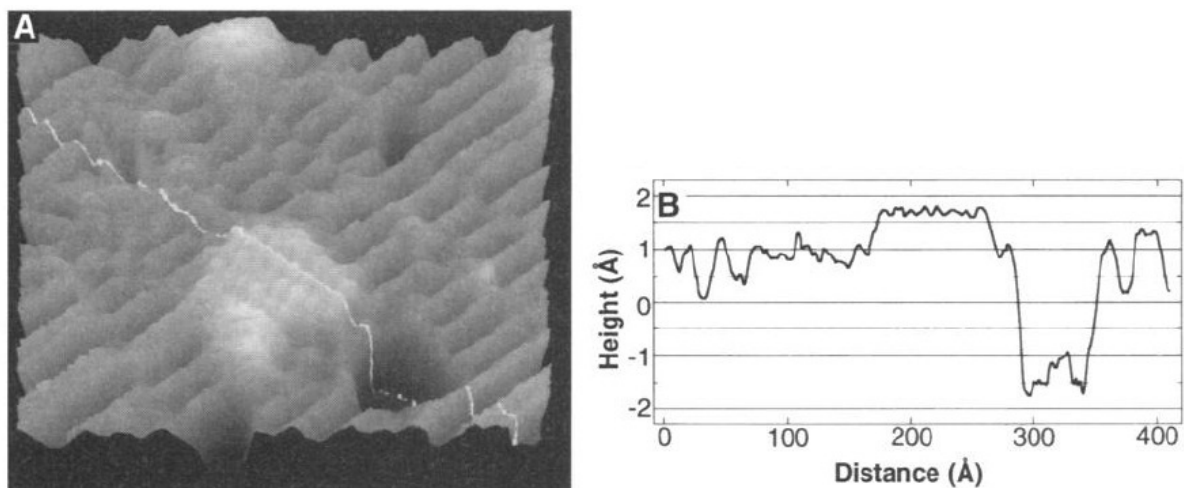


Abbildung 2.9: Molekular aufgelöstes STM-Bild aus dem in Abbildung 2.6E eingezeichneten Rechteck. Entlang der hellen Linie wurde ein Tiefenprofil aufgezeichnet (rechte Seite). Es zeigt, dass die zweite Phase etwa 0.8 Å höher ist als die gestreifte Phase. Das Loch in der Goldoberfläche liegt ca. 2.5 Å unter dem Niveau der „striped phase“.[18]

¹ Decanethiol gelöst in Ethanol (4.5 µMol)

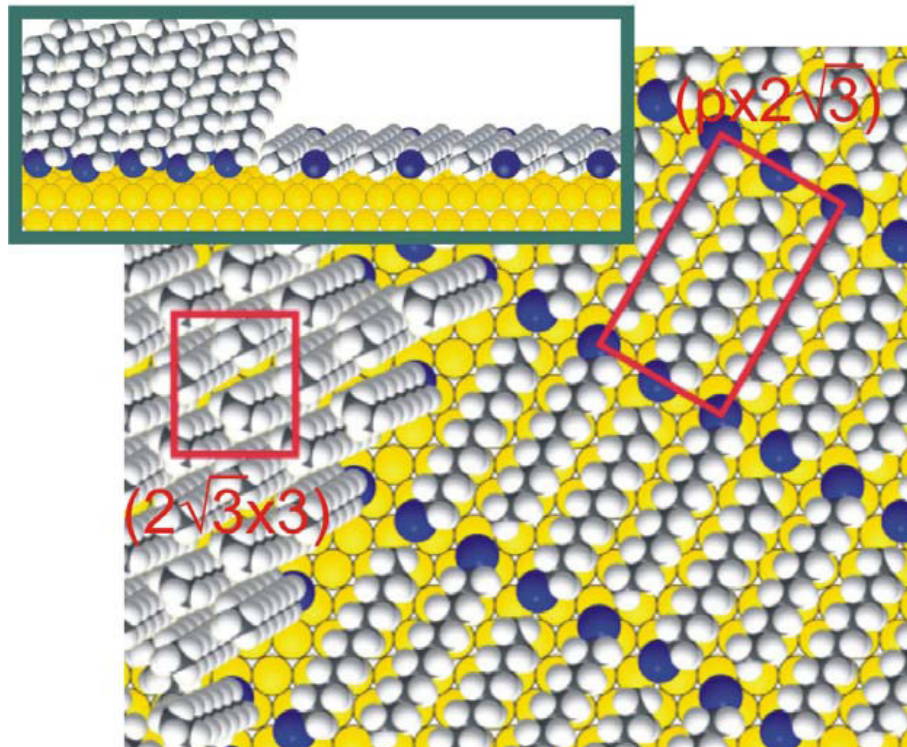


Abbildung 2.10: Modell der Oberflächenlage aus C12-Thioacetat¹ ($C_{12}SAc$) auf Gold(111). Der Großteil der dargestellten Fläche besteht aus flach aneinanderliegenden Molekülen, welche eine jeweils abwechselnde Orientierung aufweisen. In der Mitte hat sich eine Insel aus parallel ausgerichteten stehenden Molekülen gebildet. In oberen Ausschnitt ist die selbe Situation in Seitenansicht dargestellt. Abbildung von A. Bashir [9].

2.2 Thermodesorptionsspektroskopie

Die Thermodesorptionsspektroskopie liefert indirekte Informationen über Adsorbate auf einer Oberfläche. Die Spektren geben Aufschluss über die Aktivierungsenergie der Desorption, über die Ordnung der Desorption, und über die Anzahl der Bindungszustände. Es kann des weiteren der Haftkoeffizient bestimmt werden, und die adsorbierte Menge abgeschätzt werden.

Es gibt grundlegend verschiedene Methoden Thermodesorptionsspektroskopie zu realisieren. Bei der isothermen Desorptionsspektroskopie „isothermal desorption spectroscopy“ (ITDS) wird die Probe möglichst schnell auf eine Solltemperatur erwärmt, und anschließend wird die Temperatur konstant gehalten. Der möglichst schnelle Temperaturanstieg und das Konstanthalten der Temperatur unmittelbar

¹ C12 thioacetate



nach dem Hochheizen lässt Probleme bei der Temperaturregelung erahnen. ITDS wird heute selten angewandt.

Die heute übliche Methode [26] ist die Thermodesorptions Spektroskopie (TDS). Oft wird auch die Bezeichnung TPDS gewählt (TPDS = Temperature Programmed Desorption Spectroscopy). Dabei wird die Probe mit einer konstanten Heizrate¹ erwärmt und der Ionenstrom eines Massenspektrometers in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Unter der Voraussetzung, dass der Druck des Restgases klein genug ist [16,26,27] erhält man eine Beziehung zwischen der Desorptionsrate und dem Druck (Druckanstieg).

$$-A \frac{d\Theta}{dt} = \frac{1}{k_B T} \left(V \frac{dp}{dt} + S \cdot p \right)^2 \quad (\text{Gl. 2.9})$$

A...	Fläche der Probe
$-A \cdot d\Theta / dt$...	Desorptionsrate = $r_{des} := -A \cdot \dot{\Theta}$
Θ ...	Bedeckung ³
V...	Volumen der Kammer
S...	Saugvermögen (pumping speed)
p...	Druck

Ist das Saugvermögen groß genug so kann der linke Term (Gl 2.9) vernachlässigt werden und der Druck ist proportional zur Desorptionsrate ($r_{des} \propto p$). Diese Proportionalität ist eine wichtige Erkenntnis für die Auswertung der Spektren.

Wir betrachten eine idealisierte Monolage bei der die Wahrscheinlichkeit einer Desorption eines Adatoms oder Moleküls unabhängig von der Besetzung der übrigen Oberflächenplätze ist. Es ist sofort einsichtig, dass die Desorptionsrate bei gleichbleibender Temperatur proportional den besetzten Plätzen ist. Die Temperaturabhängigkeit ist wie so oft durch einen Arrhenius-Term⁴ gegeben. Es genügt die Einführung eines konstanten Vorfaktors für folgende Gleichung:

¹ $T = T_0 + \beta \cdot t$ mit: T_0 ... Temperatur zu Beginn; t ... Zeit seit Start; β ... Heizrate.

² $\Delta p = p - p_s$ Unter der Voraussetzung, dass der Druck des Restgases p_s genügend klein ist kann man annehmen, dass $\Delta p = p$

³ Für eine perfekt besetzte Monolage ist $\Theta = 1$; Für eine nichtidealisierte Monolage gilt: $\Theta < 1$.

⁴ Der Arrhenius-Term $\exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Molekül innerhalb einer Molekülschwingung (Schwingungsfrequenz = Versuche pro Sekunde) bei einer vorgegebenen Temperatur desorbiert.

$$r_{des}(T) = \frac{\nu}{\beta} \cdot \Theta \cdot \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Man nennt ν den Präexponentialfaktor. β ist die Heizrate. Die Bedeckung Θ nimmt bei unserer idealisierten Monolage stetig ab: $\Theta = \Theta(t)$. Für dicke Multilagen ist die Desorptionsrate unabhängig von der Anzahl der desorbierten Moleküle, da immer wieder neues Material freigelegt wird. Es gibt auch Fälle, wo sich Atome zu Molekülen vereinen müssen bevor sie desorbieren können (Beispiel: $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$)¹.

Man führt an dieser Stelle einen Exponenten n ein und kann so alle möglichen Fälle durch eine einzige Formel beschreiben (Polanyi-Wigner-Gleichung).

$$r_{des}(T) = \frac{\nu}{\beta} \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Der Exponent n beschreibt die Ordnung der Desorption.

Desorption 0. Ordnung:

Wie man aus der Polanyi-Wigner-Gleichung ablesen kann, ist für den Fall einer Desorption 0.Ordnung die Desorptionrate unabhängig von der Anzahl der verbleibenden Moleküle. Dies kann auftreten, wenn bei einer dicken Molekülschicht die Moleküle nur von der Oberfläche desorbieren können, oder in einer Submonolage die Moleküle nur von einer kleinen Anzahl bevorzugter Plätze desorbieren können. Die verbleibenden Moleküle stellen in beiden Fällen ein Reservoir dar. Ein konsequentes Anwenden des Modells der Desorption nullter Ordnung würde verlangen, dass die Desorptionsrate bis zum letzten Molekül ansteigt, und dann abrupt auf null sinkt. Dies ist nicht plausibel. Man erwartet vielmehr einen Übergang der Desorptionsordnung von Null auf Eins². Im Thermodesorptionsspektrum (Abbildung 2.1 linkes Bild) wäre der Peak nicht scharfkantig wie in der Simulation, sondern es wäre ein glatter Übergang zu sehen.

Gebrochene rationale Desorptionsordnung $0 < n < 1$: Gebrochene rationale Desorptionsordnungen können auftreten, wenn die Moleküle nur von Inselrändern

¹ Dies ist eine Reaktion zweiter Ordnung. Es sind auch Reaktionen höherer Ordnung möglich

² In der nachfolgenden Simulation erfolgt der Übergang von 0.Ordnung auf 1.Ordnung abrupt, wenn die Bedeckung kleiner 1 wird. In der Praxis wird der Übergang stetig erfolgen. [28]

desorbieren $n = \frac{1}{2}$, oder wenn bei 3-d Inseln die Moleküle von allen Flächen desorbieren $n = \frac{2}{3}$ [28].

Desorption 1. Ordnung:

Bei der Desorption erster Ordnung¹ ist die Rate proportional zur Anzahl der verbleibenden Moleküle auf der Oberfläche. Die Desorption der Moleküle erfolgt unabhängig voneinander. Bei der Desorption organischer Moleküle ist dieser Fall häufig anzutreffen.

Desorption höherer Ordnung:

Die Desorption zweiter Ordnung tritt auf, wenn zwei Moleküle oder zwei Atome auf der Oberfläche miteinander reagieren müssen, bevor sie desorbieren. Wichtig ist diese Art der Desorption bei katalytischen Reaktionen, sie spielt bei unseren Messungen keine Rolle.

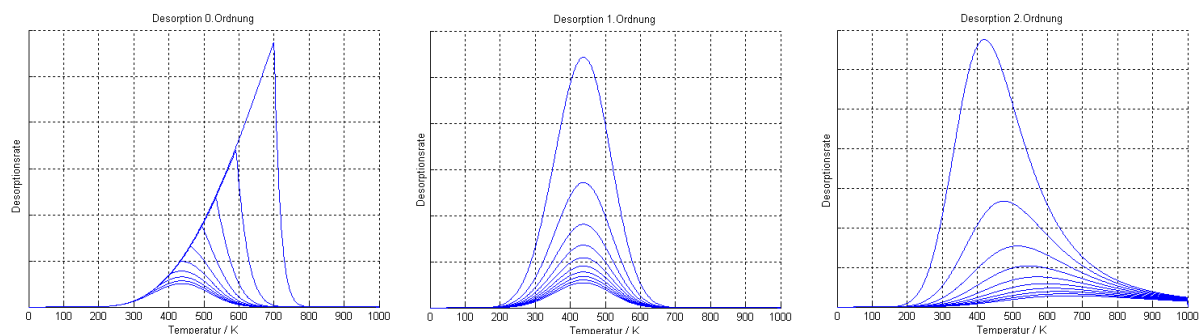


Abbildung 2.1: Desorption verschiedener Ordnung im Vergleich. Die Desorptionsrate ist jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen (bei konstanter Heizrate). Aus der Form einer Kurvenschar geht die Ordnung der Desorption hervor. Besonderes Augenmerk ist dabei auf die Position der Maxima zu legen. Bei der Desorption 0.Ordnung sind die Maxima in der Nähe des gemeinsamen exponentiellen Anstieges; daher verschiebt sich das Maximum bei zunehmender Anfangsbedeckung zu höheren Temperaturen hin. Bei einer Desorption 1.Ordnung bleibt das Maximum konstant, und bei einer Desorption höherer Ordnung verschiebt sich das Maximum im Spektrum nach links (zu niedrigeren Temperaturen). Die Spektren wurden mit Matlab R12 berechnet, wobei folgende Parameter angenommen wurden: $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$; $\beta = 1 \text{ K/s}$; $\Delta E_{\text{des}} = 1.22 \text{ eV}$.

¹ Die Desorptionsenergie lässt sich leicht mit einer Zahlenwertgleichung aus der Position der Maxima berechnen

$$E_{\text{des}} = R \cdot T_{\text{max}} \left(\ln \left(\frac{\nu \cdot T_{\text{max}}}{\beta} \right) - 3,6 \right) \quad \text{bzw.} \quad E_{\text{des}} [\text{cal/mol}] \approx 60 \cdot T_{\text{max}} [\text{K}] \quad [27]$$

2.3 Das Quadrupol-Massenspektrometer

2.3.1 Prinzipieller Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers

Prinzipiell ist ein Quadrupolmassenspektrometer aus drei Einheiten aufgebaut: der Ionenquelle, dem Quadrupol - Trennsystem (Analysator) und dem Ionendetektor. Damit die Anordnung richtig funktioniert muss die mittlere freie Weglänge deutlich größer sein als die Abmaße des Spektrometers [29,30]

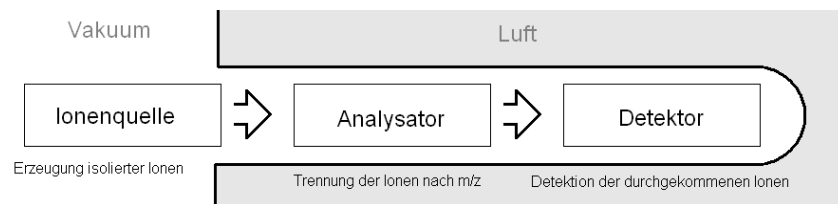


Abbildung 2.2: Prinzip eines Massenspektrometers. Die Pfeile symbolisieren den Ionenstrom.

2.3.2 Ionenerzeugung¹

Die Ionenquelle dient dazu, die vorhandenen Teilchen im Vakuum (Atome, Moleküle) zu ionisieren, denn nur Ionen werden vom Analysator getrennt und am Ausgang detektiert. Heute gibt es sehr viele verschiedene Möglichkeiten das Restgas zu ionisieren, in der Praxis dominiert jedoch die EI - Methode (EI = *electron impact* = Elektronenstoß). Bei dieser Methode werden Elektronen zwischen Katode und Anode beschleunigt. Treffen die Elektronen auf ein Molekül (in der Gasphase) so kommt es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die stark von der kinetischen Stoßenergie abhängt, zu einer Ionisation des Moleküls. Durch ein elektrisches Feld werden die Ionen in Richtung des Analysators beschleunigt. Bei höheren Elektronenenergien werden die meisten Moleküle positiv ionisiert, daher werde ich in allen weiteren Überlegungen davon ausgehen, dass die Ionen positiv geladen sind. Negativ geladene Ionen würden nicht in den Analysator gelangen weil sie vom elektrischen Feld entgegengesetzt beschleunigt werden.

Wichtig für die Auswertung der Spektren ist, dass die Geometrie und die Beschleunigungsspannung große Auswirkungen auf die Signalstärke haben.

¹ Es ist üblich Elektronen mit Hilfe der Thermoemission freizusetzen, und zu beschleunigen. Die dazu notwendigen Filamente reagieren empfindlich auf Sauerstoff, daher darf das QMS nur gestartet werden wenn der Druck klein genug ist.

2.3.3 Das Quadrupol - Trennsystem

Das System besteht aus vier Metallstäben (siehe Abbildung 2.3). Die beiden jeweils gegenüberliegenden Stäbe liegen auf dem gleichen Potential. Zwischen den beiden Stabpaaren wird eine Gleichspannung angelegt, der eine Wechselspannung mit der Frequenz ω überlagert wird.

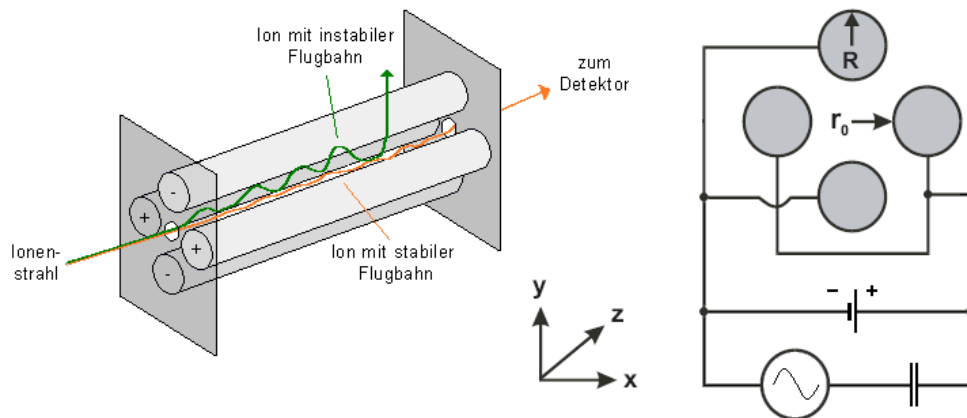


Abbildung 2.3: Das Quadrupol-Trennsystem (3D Schema und symbolischer Schaltplan)

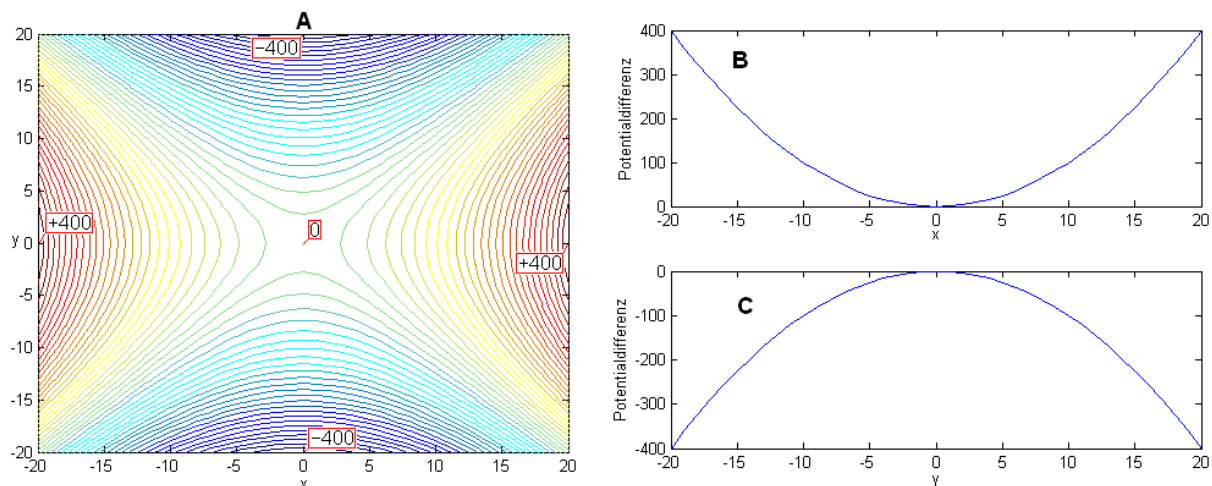


Abbildung 2.4: Potentialverlauf bei reiner Gleichspannung innerhalb des Radius r_0 : (A) in der (X,Y)-Ebene. (B) in X-Richtung. (C) in Y-Richtung. (Berechnet mit MATLAB R12)

Bahnkurve bei reiner Gleichspannung: In der (X,Z)-Ebene wirkt die Kraft des elektrischen Feldes immer in Richtung Zentrum (weil betrachtete Ionen immer positiv geladen sind). Die Ionen werden eine harmonische Schwingung ausführen. In der (Y,Z)-Ebene genügt allerdings eine kleine Abweichung vom Mittelpunkt, und das Ion erfährt eine Beschleunigung die vom Zentrum nach außen gerichtet ist (Eskalation – das Teilchen geht verloren). Dies kann man durch Anlegen einer zusätzlichen Wechselspannung V verhindern, wenn die Wechselspannung eine geeignete Frequenz hat und $V > U$ ist. (U... Gleichspannung).

Bahnkurve bei überlagerter Wechselspannung: Das Potential in Abb. 2.4 ist gegeben durch:

$$\phi(\vec{r}, t) = \phi_0 \cdot \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \quad \text{wobei } \phi \text{ unabhängig von } z \text{ ist.}$$

Die Komponenten des elektrischen Feldes sind daher:

$$E_x = -\phi_0 \frac{2x}{r_0^2} \quad \text{und} \quad E_y = \phi_0 \frac{2y}{r_0^2}$$

Damit die Bewegung in y-Richtung nicht eskaliert muss $\phi_0 = \phi_0(t)$ zumindest zeitweise das Vorzeichen ändern. Dies ist nur erfüllt wenn $V_p > U$. Sei also $\phi_0(t) = U + V \cdot \cos(\omega \cdot t)$. Man kann weiter die Bewegungsgleichung aufstellen:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -e \nabla \phi(\vec{r}, t) \quad \text{wobei } m \text{ die Masse und } e \text{ die elektrische Ladung symbolisiert.}$$

Für die z-Richtung gibt es keine Beschleunigung und für die x- und y-Richtung erhält man:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{2e}{r_0^2 m} x(U + V \cos(\omega \cdot t)) \quad \text{und} \quad \frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{2e}{r_0^2 m} y(U + V \cos(\omega \cdot t))$$

Setzt man nun $\omega \cdot t = 2\xi$ so erhält man mit Hilfe der Kettenregel für die beiden oberen Gleichungen jeweils eine Mathieu'sche Differentialgleichung in der Normalform. Alle Lösungen lassen sich als Linearkombination zweier linear unabhängiger Lösungen in einer Fourierreihe darstellen [29]. Weitere Berechnungen mit den Lösungen der Mathieu'schen Gleichung (unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen) werden zunehmend unhandlich und sind physikalisch wenig einsichtig, da man es mit unendlichen Reihen zu tun hat. Wichtig ist aber die Erkenntnis, dass es zwei Klassen von Lösungen gibt.

1. Stabile Bewegung: die Ionen schwingen mit begrenzter Amplitude in x- und y-Richtung und durchqueren das Quadrupolfeld in z-Richtung, ohne an die Elektroden zu stoßen.
2. Instabile Bewegung: die Schwingungsamplituden in x- oder in y-Richtung wachsen exponentiell an, so dass die Teilchen an den Elektroden anstoßen, ehe sie das Ende des Quadrupols erreichen.

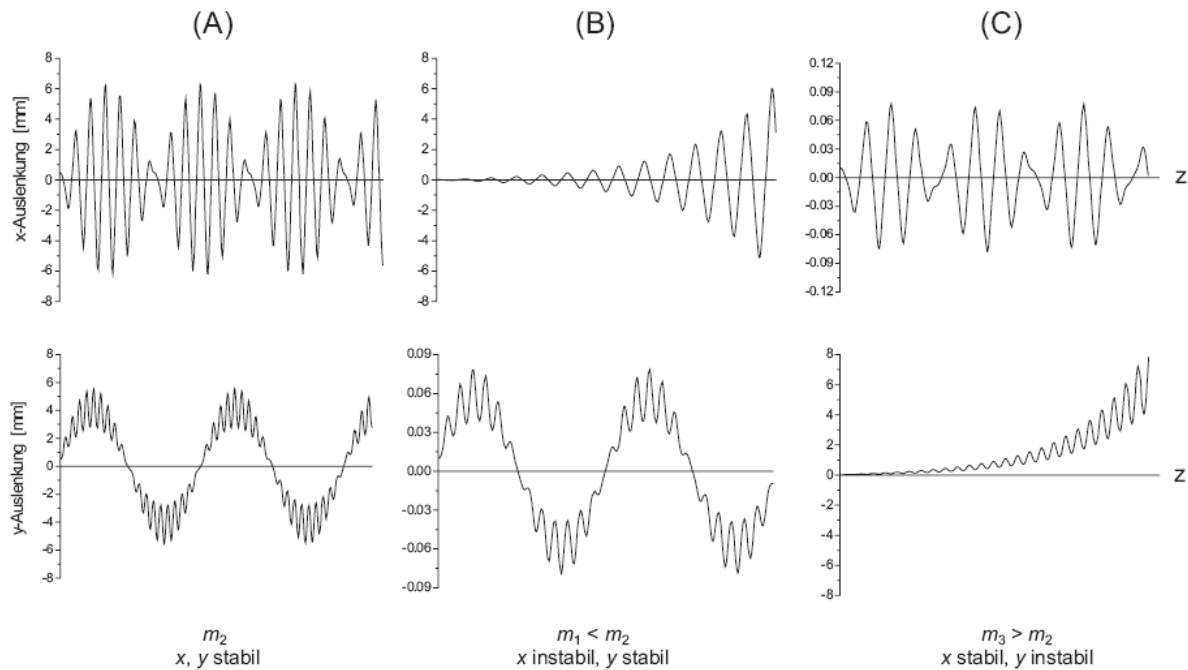


Abbildung 2.5: Bewegungen von Ionen mit verschiedenen Massen (numerische Lösung aus [29]). (A) Die Masse ist so gewählt, dass stabile Schwingungen sowohl in x -Richtung als auch in y -Richtung entstehen. (B) Die Masse ist zu klein für eine stabile Schwingung in x -Richtung. Die Amplitude der Schwingung steigt exponentiell an. (C) Die Masse ist zu groß für eine stabile Bahn in y -Richtung. Das Teilchen driftet ab.

Die exakte mathematische Erklärung des QMS ist keineswegs trivial; alternativ dazu kann man versuchen die Funktion des Trennsystems anschaulich und plausibel zu erklären. Man kann als Gedankenexperiment zunächst die Gleichspannung U und die Wechselspannung V als fix betrachten und dann Ionen mit der gleichen Ladung aber mit verschiedenen Massen in das System einbringen. Was wird geschehen?

- Schwere Massen werden aufgrund ihrer Trägheit unempfindlich gegen das schnell wechselnde Feld. Das schwere Teilchen verspürt das zeitlich gemittelte Potential. Das zeitlich gemittelte Potential der Wechselspannung ist Null, während das zeitlich gemittelte Potential der Gleichspannung wie in Abbildung 2.4 aussieht. Man kann also erwarten, dass die Bahn in der (X,Z) -Ebene (siehe Abbildung 2.5C oben) stabil ist, aber in der (Y,Z) -Ebene eskaliert (siehe Abbildung 2.5 C unten).
- Leichte Teilchen reagieren äußerst schnell auf Änderungen des Feldes. In der (Y,Z) -Ebene wird die Schwingung gedämpft, so dass die Bahn in dieser Ebene stabil bleibt. Man kann erwarten, dass die Schwingung in der (X,Z) -Ebene sehr schnell durch Energiezufuhr zunimmt und die Bahn eskaliert (siehe Abbildung 2.5 B oben).

- Die genaue mathematische Herleitung ergibt, dass es Massen gibt für welche die Flugbahn in beiden Richtungen stabil bleibt (siehe Abbildung 2.5 A).

2.3.4 Auflösung des QMS

Die Breite des Bereiches der stabilen Bahnen bestimmt die Auflösung des Analysators. Die Auflösung R ist definiert als

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad (\text{siehe Abbildung 2.6})$$

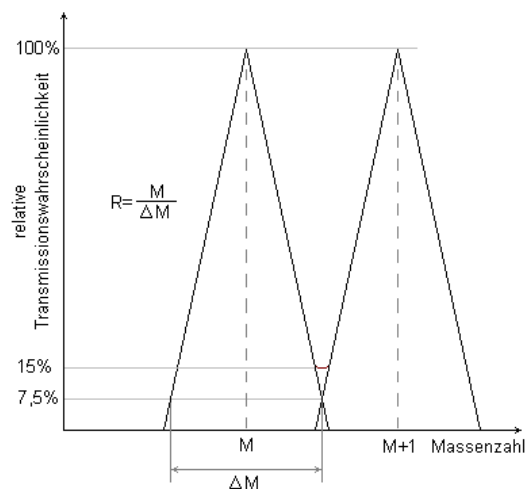


Abbildung 2.6: Auflösung eines Massenspektrometers. Häufig wird auch ein Ausdruck wie »Einheitsauflösung mit 15% Tal« gebraucht. Damit ist gemeint, dass die Talsohle zwischen zwei gleich großen, benachbarten Peak's 15% der Peakhöhe beträgt [30].

Die Auflösung hängt vom Verhältnis $2U/V$ und von der Länge des Trennsystems ab. Um eine Massenaufklärung von einer relativen Atommasse zu erreichen wird das Verhältnis knapp unterhalb von $U/V = 0.1678$ eingestellt.

Sie ist für einen Quadrupolanalysator über dem ganzen Messbereich konstant, wenn das Verhältnis U/V unverändert bleibt. Daher werden die Gleich- und die Wechsellspannung immer gleichzeitig verändert. Man kann die Masse als Funktion von V darstellen [30].

$$\frac{m}{e} \approx M = \frac{V}{14,438 \cdot f^2 \cdot r_0^2} \quad (\text{Gl 2.12})$$

$m...$	Masse des Moleküls in kg
$e...$	Ladung des Moleküls in Coulomb
$M...$	relative Molekülmasse (gerundet auf ganze Zahl z.B. CO ₂ : M=44)
$V...$	Amplitude der Wechselspannung
$f...$	Frequenz der Wechselspannung
$r_0...$	Radius (siehe Abbildung 2.3)

2.3.5 Der Ionendetektor

Die Ionen sind Träger einer elektrischen Ladung und sie können aufgrund dieser Eigenschaft leicht detektiert werden. Es besteht die Möglichkeit die Ionen an einer Metallplatte zu entladen. In der Praxis ist die Metallplatte ein Faradayscher Käfig in dessen Innerem die Entladung stattfindet. Man nennt einen solchen Detektor Faraday-Cup. Die Entladungen verursachen einen Strom, welcher der Ionendichte (Ionen pro Zeiteinheit) proportional ist. Dieser Strom muss elektronisch verstärkt werden. Die Stromstärken in einem QMS oder auch in einem Augerelektronenspektrometer sind allerdings so gering, dass ein Faraday-Cup ungeeignet ist und meist ein Sekundärelektronenvervielfacher eingesetzt wird.

Im Sekundärelektronenvervielfacher geschieht die Verstärkung direkt im Detektor. In der Praxis verwendet man ein Channelplate¹ oder ein Channeltron. Die ankommenden Ionen lösen Elektronen aus einem geeigneten Material. Diese Sekundärelektronen können (beschleunigt durch ein elektrisches Feld) weitere Elektronen freisetzen usw. Der Verstärkungsfaktor ist von der verwendeten Geometrie und von den elektrischen Feldstärken abhängig. Die vielen freigesetzten Elektronen treffen auf eine Anode und verursachen einen Strom der extern gemessen wird. Der Elektronenvervielfacher kann auch im Zählmodus betrieben werden. Dabei wird die Betriebsspannung, und somit die Verstärkung, so erhöht, dass einzelne Teilchen einen messbaren Strompuls erzeugen, und dadurch die Anzahl der auftreffenden Ionen pro Zeiteinheit gemessen werden kann.

¹ Ein Channelplate verwendet man, wenn zusätzlich eine Ortsauflösung oder eine Winkelauflösung gewünscht wird. Beispielsweise wird ein Channelplate in ein Feldionenmikroskop eingebaut um das Bild am Leuchtschirm zu verstärken.

2.3.6 Quantitative Auswertung der Massenspektren

Es gibt einige Mechanismen, welche die Interpretation der Massenspektren erschweren; diese sind:

- Vorkommen verschiedener Isotope
- Möglichkeit der Mehrfachionisation
- Veränderliche Wahrscheinlichkeit der Ionisation
- Entstehung von Bruchstücken
- Schwere Vergleichbarkeit von Daten aus unterschiedlichen Geräten.

Isotope: Von vielen Elementen gibt es verschiedene natürliche Isotope. Die relativen Häufigkeiten müssten auch im Massenspektrum berücksichtigt werden.

Mehrfachionisation: Besonders bei hohen Energien der stoßenden Elektronen entstehen auch mehrfach geladene Ionen mit nicht zu vernachlässigender Wahrscheinlichkeit. Bleibt man mit der Elektronenenergie unter der Schwellenenergie der zweifachen Ionisation so kommen nur einfach geladenen Ionen vor.

Die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung ist von der Molekülart und der Energie der stoßenden Elektronen abhängig. Die Ionenausbeute nimmt bei vielen Gasen bei einer Elektronenenergie zwischen ca. 80 und 110eV ein Maximum an. In der Praxis verwendet man Stickstoff als Referenz. Alle Wahrscheinlichkeiten werden mit der Wahrscheinlichkeit des Stickstoffs verglichen und als relative Ionisationswahrscheinlichkeit angegeben.

Entstehung von Bruchstücken: Bei der Ionisation mit beschleunigten Elektronen kommt es häufig zu einer zusätzlichen Energieanregung der Moleküle. Dies kann innerhalb kurzer Zeit (viel kleiner als die typische Flugzeit im Analysator) zu einer Spaltung des Moleküls führen. Die Fragmente bilden eine charakteristische Bruchstückverteilung. Durch Verringerung der Elektronenenergie kann die Aufspaltung verringert werden. In Abbildung 2.8 sind Massenspektren desselben Gases bei verschiedenen Ionisationsenergien zusehen.

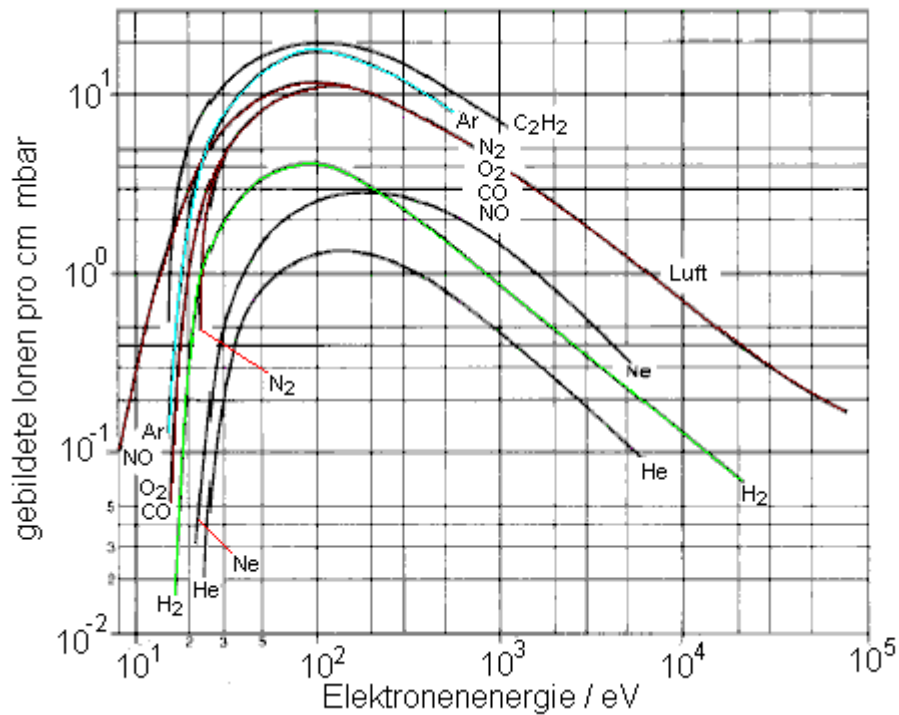


Abbildung 2.7: Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit von der Energie der Stoßelektronen. N₂ dient als Referenzgas [30].

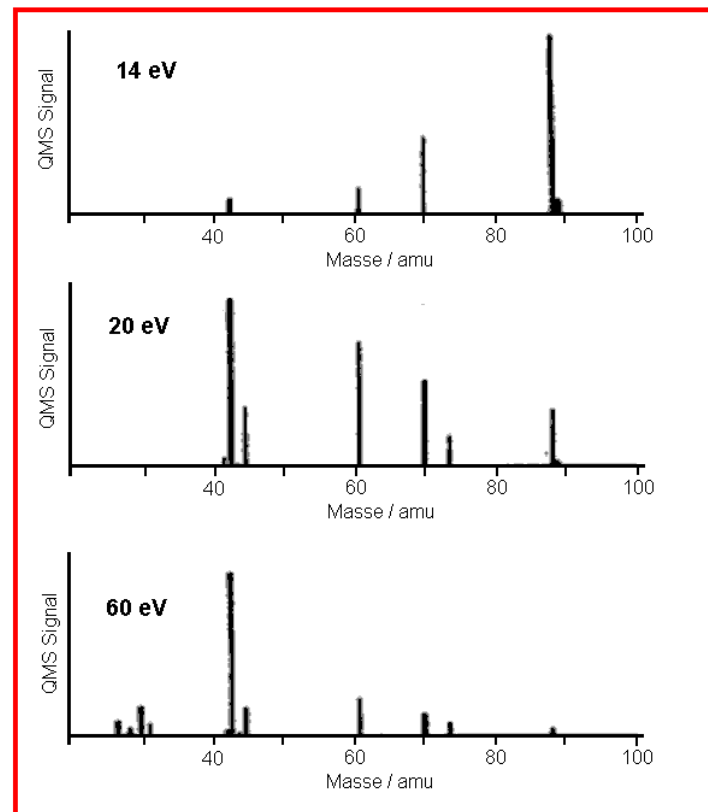


Abbildung 2.8: Massenspektren von Ethyl-Acetat bei unterschiedlicher Ionisierungsenergie. Bei 14eV ist der Molpeak dominierend. Mit zunehmender Elektronen-Energie nimmt der Anteil der Bruchstücke zu. (Hier 20eV und 60eV) Beispiel aus [31]

Ziel ist es häufig, den Peak des ursprünglichen Moleküls zu identifizieren (diesen peak nennt man Molpeak). Wie man in Abbildung 2.8 sieht ist der höchste Peak im Spektrum nicht immer der Molpeak. Manche Molekül-Ionen fragmentieren bereits bei geringer innerer Energie. Zur Identifizierung des Molpeaks kann eine Messung bei niedriger Elektronenenergie vorgenommen werden. Man wählt eine Energie in der Nähe der Ionisationsenergie. Bei organischen Molekülen sind das ca. 7-15eV. Man erhält Molekül-Ionen, die kaum noch fragmentieren können. Insgesamt nimmt die Intensität der Ionen wegen der geringen Ionenausbeute bei geringer Elektronenenergie stark ab [31].

Vergleichbarkeit von Daten aus unterschiedlichen Geräten: Die Spektren sind stark von der Geometrie der Ionenquelle, der Elektronenenergie usw. abhängig. Deshalb können quantitative Ergebnisse von Geräten unterschiedlicher Hersteller nur schwer miteinander verglichen werden.

2.3.7 Kenngrößen eines Massenspektrometers

Linienbreite = Auflösung (siehe Abbildung 2.6)

Massenbereich: Messbereich zwischen kleinster und größter nachweisbarer Masse bei einfach geladenen Ionen

Empfindlichkeit = Ausgangsstrom in Abhängigkeit vom Partialdruck. Einheit: $\left[\frac{A}{mbar} \right]$

$$E = \frac{I}{p_G} \quad (\text{Gl 2.13})$$

Die Ionisationswahrscheinlichkeit ist von der Gasart abhängig. Daher verwendet man als Referenz für die Angabe der Empfindlichkeit Argon oder Stickstoff (muss mit angegeben werden).

Kleinster nachweisbarer Partialdruck. Ein Partialdruck ist nicht mehr nachweisbar, wenn die Rauschamplitude etwa gleich groß ist wie das Messsignal. Durch Umformen der oberen Gleichung (Empfindlichkeit) erhält man mit $\Delta I_R =$ Rauschamplitude

$$p_{\min} = \frac{\Delta I_R}{E} \quad (\text{Gl 2.14})$$

Kleinstes nachweisbares Partialdruckverhältnis (k.n.P.V)

$$\text{Definition: } k.n.P.V = \frac{p_{\min}}{p_{\text{tot}}} \quad \text{Einheit: (ppm)} \quad (\text{Gl 2.15})$$

Linearitätsbereich: Solange die mittlere freie Weglänge viel größer ist als die Länge der Apparatur, ist auch die Abhängigkeit des detektierten Stroms vom Partialdruck linear. Bei höheren Drücken weicht das Verhalten aber schnell ab. Der Bereich in dem die Empfindlichkeit innerhalb angegebener Grenzen konstant bleibt nennt man Linearitätsbereich.

2.3.8 Quantitative Gasanalyse und Partialdruckmessung

Sei nun vorausgesetzt, dass die Ionenquelle mit einer fixen Spannung betrieben wird, und bei dieser Spannung die Stickstoffempfindlichkeit ermittelt worden ist. Der detektierte Strom bei einer bestimmten Masse m ist gegeben durch:

$$I_m = E_{Stickstoff} TF_m \sum_G (rel_IW_G \cdot BF_{G,m} \cdot p_G) \quad (\text{Gl 2.16}) \text{ aus [30]}$$

$I_m \dots$	detektierter Strom bei der Masse m ;
$E_{Stickstoff} \dots$	Stickstoffempfindlichkeit
$TF_m \dots$	Transmissionsfaktor bei Masse m (Transmissionswahrscheinlichkeit des Gerätes)
$G \dots$	Index für die Gasart ($\Rightarrow$ Summe über alle Gase (Molekülarten))
$rel_IW_G \dots$	relative Ionisationswahrscheinlichkeit des Gases G
$BF_{G,m} \dots$	Bruchstückfaktor: Wahrscheinlichkeit von Gas G für Bruchstück der Masse m
$p_G \dots$	Partialdruck des Gases G

Kann man einem Peak eindeutig nur einer Gasart zuordnen so kann man umgekehrt den Partialdruck berechnen [30].

$$p_G = \frac{I_m}{E_{Stickstoff}} \frac{1}{rel_IW_G \cdot BF_{G,m} \cdot TF_m} \quad (\text{Gl 2.17})$$

2.4 Augerelektronenspektroskopie

Die Augerelektronenspektroskopie ist heute ein häufig eingesetztes Verfahren zur Oberflächencharakterisierung. Gegenüber anderen Methoden wie beispielsweise die ebenfalls häufig verwendete Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie hat die Augerelektronenspektroskopie den Vorteil einer hohen Oberflächensensitivität. Die Elektronenausbeute nimmt mit steigender Kernladungszahl ab, besonders sensitiv ist die Methode somit bei leichteren Elementen. Wasserstoff und Helium können allerdings prinzipiell nicht detektiert werden, da diese Atome zu wenig Elektronen haben um den Augerprozess zu ermöglichen.

2.4.1 Entstehung der Augerelektronen

Die Oberfläche wird mit einem Elektronenstrahl beschossen. Die herausgelösten Elektronen hinterlassen Leerstellen in den Energieniveaus. Die Leerstellen werden durch energetisch höherliegende Elektronen besetzt. Bei diesem Vorgang wird die Energie als Photon abgegeben (charakteristische Röntgenstrahlung) oder die Energie wird an ein anderes Elektron des Atoms abgegeben, wobei an diesem Prozess kein Photon beteiligt ist. Das Elektron welches die genannte Energie aufnimmt nennt man Augerelektron. Die kinetische Energie des Augerelektrons hängt davon ab welche Elektronen der Schale beteiligt sind. Man benutzt Indizes um die verschiedenen Übergänge zu unterscheiden. Wird beispielsweise ein Elektron aus der K-Schale herausgeschossen, der freiwerdende Platz durch ein Elektron der L_1 -Schale aufgefüllt und durch die frei werdende Energie ein Elektron der L_2 -Schale emittiert, so nennt man das dabei freigesetzte Augerelektron $KL_1L_{2,3}$ -Elektron. Die Energie dieses Elektrons berechnet sich aus [32,33,34]:

$$E_{K,L_1,L(2,3)} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - \Phi_S \quad (\text{Gl 2.18})$$

- $E_{K,L_1,L(2,3)}$... ist die Energie des Augerelektrons
- E_K ... ist die Bindungsenergie des anfangs aus der K-Schale entfernten Elektrons.
- E_{L_1} ... ist die Bindungsenergie des Elektrons, welches aus der L_1 -Schale in die K-Schale gelangt.
- $E_{L(2,3)}$... Bindungsenergie des emittierten Elektrons
- Φ_S ... Austrittsarbeit

Die Energie der Augerelektronen ist unabhängig von der Energie der eingestrahlichten Teilchen (Elektronen oder Photonen). Will man überprüfen ob ein aufgezeichneter Peak von Augerelektronen stammt so kann man die Messung nochmals mit veränderter Teilchenenergie durchführen. Die Energie der Augerelektronen verschiebt sich dabei nicht!

Wichtig für das Verständnis des Augerprozesses ist die Tatsache, dass insgesamt vier Elektronen (nur bei Elektronenbeschuss sonst drei Elektronen) beteiligt sind. In Abbildung 2.9 sind die vier beteiligten Elektronen deutlich zu sehen.

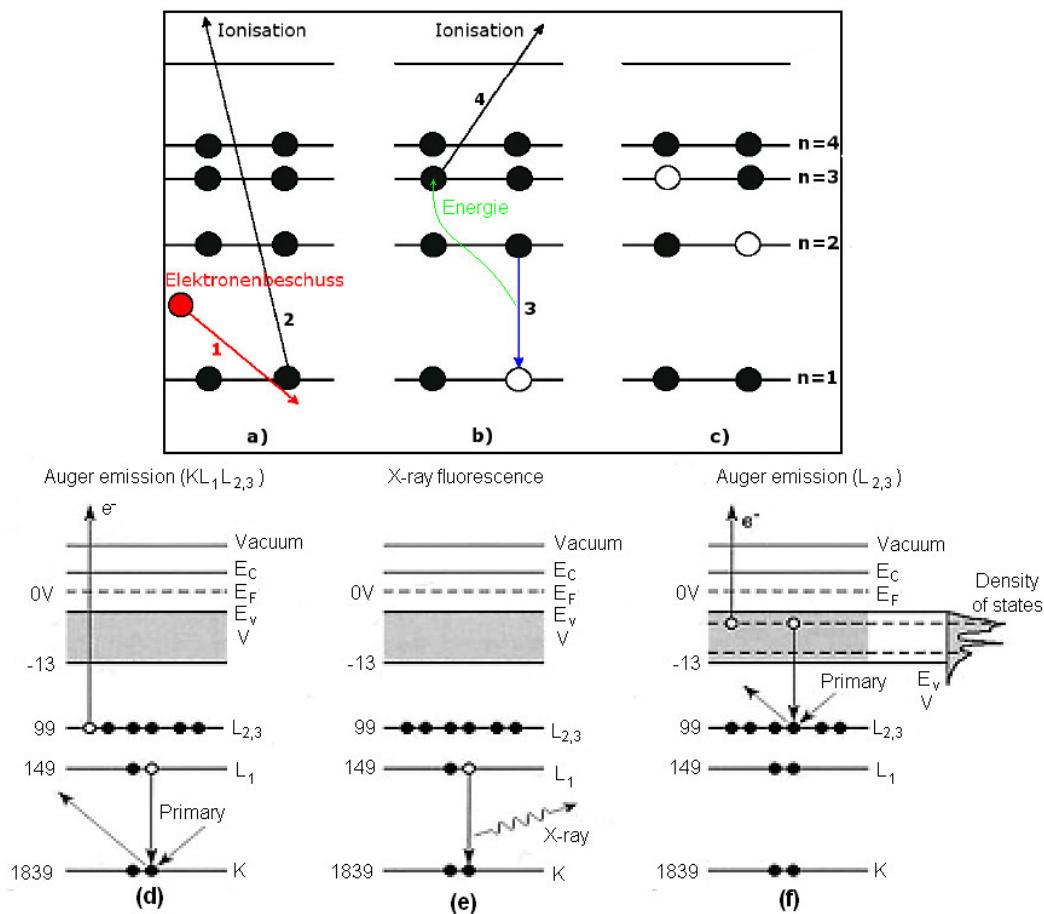


Abbildung 2.9: Oben: Erklärung des Augerprozesses am Einzelatom. (a) Das erste Elektron (1) wird von außen zugeführt (Elektronenkanone). Durch die kinetische Energie des Primärelektrons (1) wird ein Elektron aus dem Atom herausgelöst (2 = Sekundärelektron). Zurück bleibt eine Leerstelle (weil auch das Primärelektron fast immer das Atom verlässt). (b) Die tiefliegende Leerstelle wird durch ein höher liegendes Elektron (3) gefüllt. Dabei wird Energie frei. Die Energie wird beim Augerprozess direkt auf ein anderes Elektron (4) des gleichen Atoms übertragen. Das Elektron (4) entweicht aus dem Atom. (c) Zurück bleiben zwei niederenergetische Leerstellen (die später durch Elektronen aus dem Valenzband aufgefüllt werden)

Auf der unteren Darstellung sind verschiedene elektronische Prozesse im Festkörper zu sehen. (d) Augerprozess wie im oberen Teil. (e) Emission eines Photons. (f) Übergang und Emission eines Augerelektrons aus einem Leitungsband [32].

2.4.2 Energieniveaus und Auswirkungen auf das Energiespektrum

Für das Wasserstoffatom liefert die (exakte) Lösung der Schrödingergleichung diskrete Energieniveaus. Die Energie hängt nur von der Hauptquantenzahl ab (K,L,M,N,...). Bei Mehrelektronensystemen kommt es zu einer Aufhebung der Energieentartung. Die Aufhebung ist eine Folge der etwas anderen kinetischen Energie in der Relativitätstheorie, der Spin-Bahn-Kopplung und einem Effekt, der durch den Darwin-Term beschrieben wird. Äußere magnetische oder elektrische Felder bewirken eine weitere Aufspaltung und Verschiebung der Energie. In Festkörpern werden die Energieniveaus der äußeren Elektronen derart aufgespalten, dass Energiebänder entstehen können (Bändermodell). Chemische Bindungen verändern ebenfalls die äußersten Elektronenschalen am meisten (Molekülorbitale usw.). Für die Analyse eines Festkörpers bzw. einer Oberfläche ist es sinnvoll zunächst die beteiligten Elemente zu ermitteln. Dazu untersucht man jenen Teil des Energiespektrums mit den Energien der charakteristische Strahlung der kernnahen Elektronen (core level electrons). Es gibt umfangreiche Tabellen (z.B. Auger-Atlas [33]) durch die man Peaks im Energiespektrum den Elementen und Energieniveaus zuordnen kann.

Wegen des sehr schlechten Signal- zu Rauschverhältnisses wird ein Lock-In-Verstärker benötigt. Der Verstärker wird im Differentialmodus betrieben, wobei die Analysatorspannung moduliert wird. Das modulierte Signal dient als Referenz für den Lock-In-Verstärker, wobei noch eine beliebige Phasenverschiebung eingestellt werden kann.

Kapitel 3 : Aufbau der Messanlage

Die Vakuumkammer der Messapparatur wurde so konzipiert, dass alle verwendeten Komponenten leicht austauschbar sind, dadurch wird es möglich die Anlage zu einem späteren Zeitpunkt unkompliziert zu erweitern und somit andere, als die derzeit eingebauten, Messmethoden zu verwenden. Die Kammer selbst besteht aus zwei übereinander angeordneten Doppelkreuzen. Am unteren Ende wird eine Turbomolekularpumpe angebracht und am oberen Ende befindet sich der Probenmanipulator mit einigen elektrischen Durchführungen. Daher stehen für den Anbau verschiedener Baugruppen zwei Ebenen mit jeweils vier CF160-Flanschen zur Verfügung.

CF-UHV-Flanschbauteile sind Verbindungselemente für die Ultrahochvakuumtechnik nach ISO 3669 (Pneurop 6606). Der genormte CF-Flansch entspricht dem „ConFlat®-Flansch“ der Firma VARIAN. Es gibt Nennweiten von DN6 bis DN250. Ein Flansch DN160 hat einen Innendurchmesser von 150.5mm, der Rohrdurchmesser (außen) beträgt 154.5mm und der Flansch hat einen Außendurchmesser von 203mm. Die CF-Verbindung wird durch das Schneidkantenprofil im Flansch und einer Kupferdichtscheibe abgedichtet. Die Kupferdichtscheibe wird in die Flanschausdrehung eingelegt und zentriert dabei das Flanschpaar. Beim Verschrauben der Flansche werden die Schneidkanten der Flansche zur Abdichtung tief in die weiche Dichtscheibe gedrückt, wobei das Kupfer verformt, nach außen „wegfließt“ und an die äußere Flanschausdrehung gepresst und begrenzt wird.

In der oberen Ebene befindet sich die frei drehbare Probe. Komponenten, die einen direkten Sichtkontakt mit der Probenoberfläche benötigen müssen in der oberen Ebene platziert werden. Die untere Ebene steht für andere Anbauten, wie beispielsweise eine Druckmessung oder eine Restgasanalyse, zur Verfügung. Optional kann der Hub des Manipulators in z-Richtung erhöht werden, so dass beide Ebenen für die direkte Beobachtung verwendbar wären. Dies kann aber nur durch einen Umbau in der mechanischen Werkstätte bewerkstelligt werden. Dazu muss die mechanische Führung und der Vakuumbalg verlängert werden.

Zur Erreichung und Aufrechterhaltung des niedrigen Druckbereiches bei UHV-Anlagen wird im Vakuumsystem eine sehr geringe Gasabgaberate der Oberflächen benötigt. Sie wird erreicht durch die Auswahl geeigneter Werkstoffe und durch eine adäquate Reinigung der Komponenten vor dem Zusammenbau.

Die hohen Anforderungen in der Vakuumtechnologie beschränken die Palette der verwendbaren Materialien. Gasdichtheit der Kammerwände sind eine Selbstverständlichkeit (keine Poren, dichtes Gefüge, möglichst wenig Diffusion durch das Material). Alle verwendeten Werkstoffe dürfen nur einen geringen Dampfdruck erzeugen. Die Materialien dürfen praktisch nicht ausdampfen. Es darf keine Fremdgaseinschlüsse geben (In vielen Materialien sind Gasmoleküle in Poren oder auch in Zwischengitterplätzen und molekularen Hohlräumen eingeschlossen, der Gaseinschluss ist wesentlich vom Herstellungsprozess abhängig). Saubere Oberflächen mit möglichst wenig effektiver Fläche und einer geringen chemischen Reaktivität werden vorausgesetzt.

Unsere Vakuumkammer besteht vollständig aus Edelstahl, nur in der oberen Ebene wurde ein spezielles Sichtfenster eingebaut (Spezifikation der Hersteller für UHV). In der Anlage wurden Kupferteile und keramische Isolatoren verwendet. Die flexible Isolierung für die Heizstromversorgung besteht aus einem Schlauch aus Silikatfasern.

3.1 Die Vakuumkammer

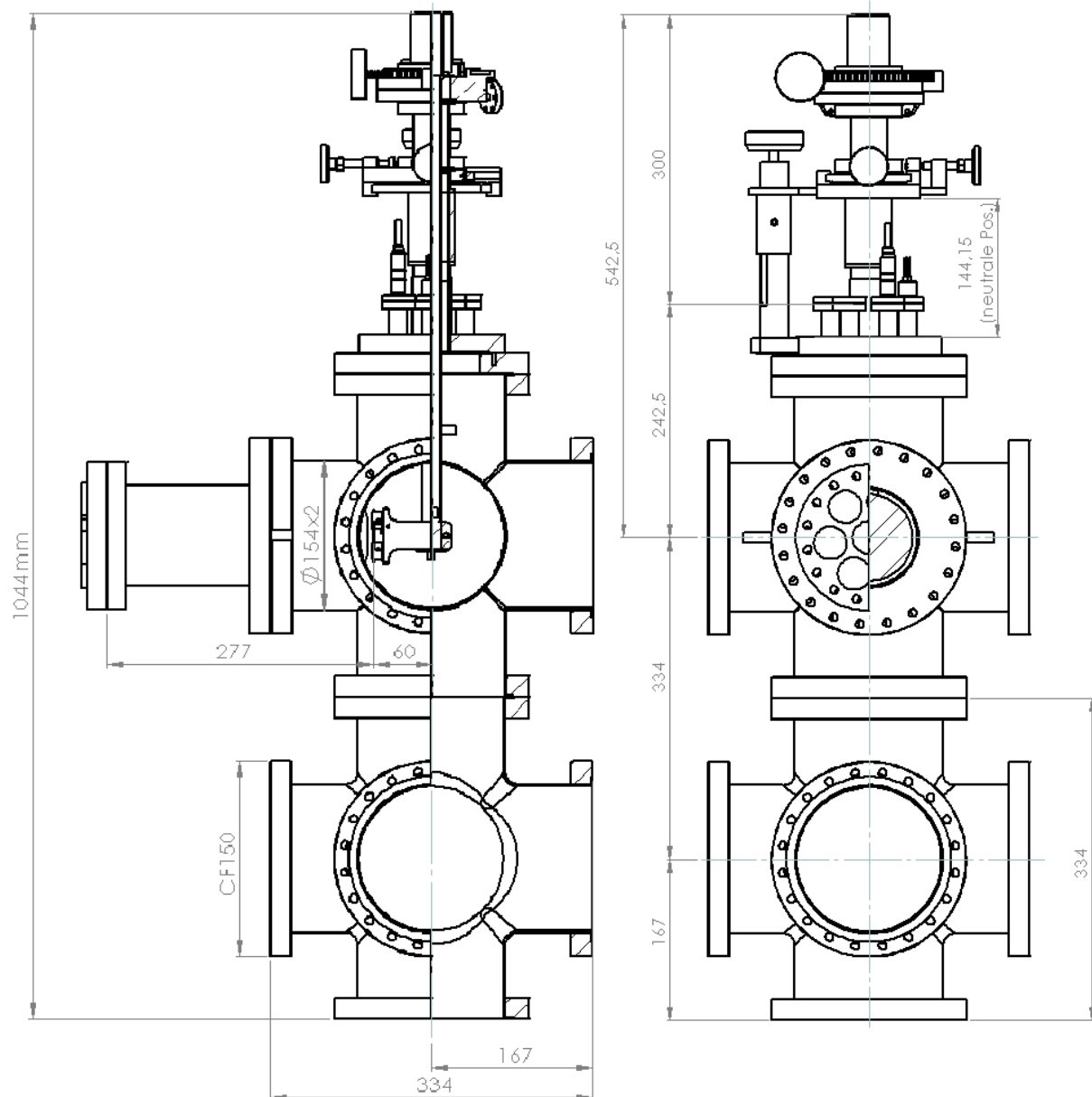


Abbildung 3.1: Übersichtsplan Vakuumkammer. Im oberen Drittel sieht man den Manipulator. Der Probenhalter ist mit einem langen Rohr am Manipulator¹ befestigt. Im Seitenriss sieht man den Probenhalter in der Position, die zur Aufnahme eines Auger-Spektrums eingenommen wird. Mit Ausnahme des Platzes für das Auger-Spektrometer sind alle Flansche im offenen Zustand gezeichnet. Im Seitenriss ist ein Schnitt durch die gesamte Kammer, und im Aufriss ist eine Schnittdarstellung des Auger-Spektrometers zu sehen. Die Zeichnungen wurden von Martin Kornschöber zur Verfügung gestellt.

¹ Der Manipulator befindet sich in der Zeichnung in Neutralposition.

Am unteren Ende sind ein weiteres reduziertes Doppelkreuz mit einem Kühlfinger, ein CF160-Zwischenstück, ein Plattenventil und eine Turbomolekularpumpe montiert. Wir verwenden eine TMU 521 Turbomolekularpumpe¹ der Firma „Pfeiffer Vacuum“, sie hat ein Saugvermögen (für N₂) von 520l/s und erreicht mit einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe einen Enddruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar². Die Pumpe muss mit Wasser gekühlt werden, wobei der Wasserbedarf bei einer maximalen Kühlwassertemperatur von 25°C 100l/h beträgt. Zwischen der Turbopumpe und der Drehschieberpumpe wurde ein Zeolith-Molekularfilter³ eingebaut um das Eindringen von Pumpenöldampf in die Vakuumkammer zu verhindern. Als Vorvakuumpumpe wurde eine zweistufige D25B-Drehschieberpumpe der Firma Leybold Vakuum GmbH verwendet.

Der Durchführung des frei drehbaren Manipulatorarms ist konstruktionsbedingt undicht. Daher sind zwei Hohlräume in die Drehplattform integriert, die separat gepumpt werden müssen. Wir verwenden dazu einen Pumpstand⁴ von Pfeiffer Vacuum, der aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe aufgebaut ist. (siehe Abbildung 3.2)

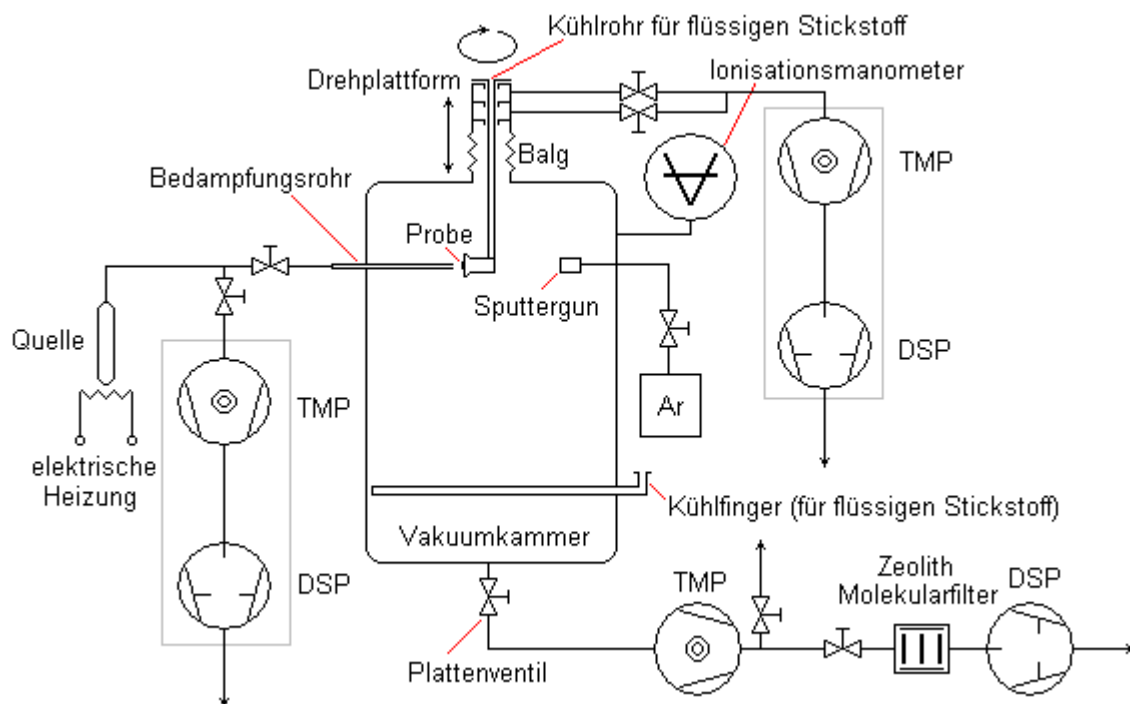


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Vakuumkammer mit allen für das Vakuum relevanten Bauteile. TMP... Turbomolekularpumpe; DSP... Drehschieberpumpe

¹ TMU 521 DN160 CF-F, 3P Model Nummer: PM P02 845 (Dazu Elektronikteil TC 600 mit Heizungsband)

² Herstellerangabe

³ Pfeiffer Vacuum ZFO 025 Modell Nummer PK Z70 006 V891-1997

⁴ TMH 071P (DN40 ISO-KF 3P) mit einem Saugvermögen (für N₂) von 33l/s in Kombination mit einer Drehschieberpumpe

Ein weiterer Pumpstand wurde dazu verwendet die Quellschleife zu evakuieren (Abbildung 3.2 links von der Kammer). In einer äußerlich dichten Vakuumkammer werden ständig angelagert Moleküle von den Wänden desorbiert. Dieser Materialfluss beschränkt die Qualität des Vakuums, daher ist es nötig die Kammerwände auszuheizen¹. Die Kammer ist so beschaffen, dass alle temperaturempfindlichen Teile abgebaut werden können. Alle verbleibenden Teile werden thermisch isoliert, und anschließend mittels elektrischer Widerstandsheizung² für ca. 24h auf 160°C erwärmt. Die Turbomolekularpumpe verfügt über eine systeminterne Heizung, welche während dieser Zeit ebenfalls eingeschaltet wird.

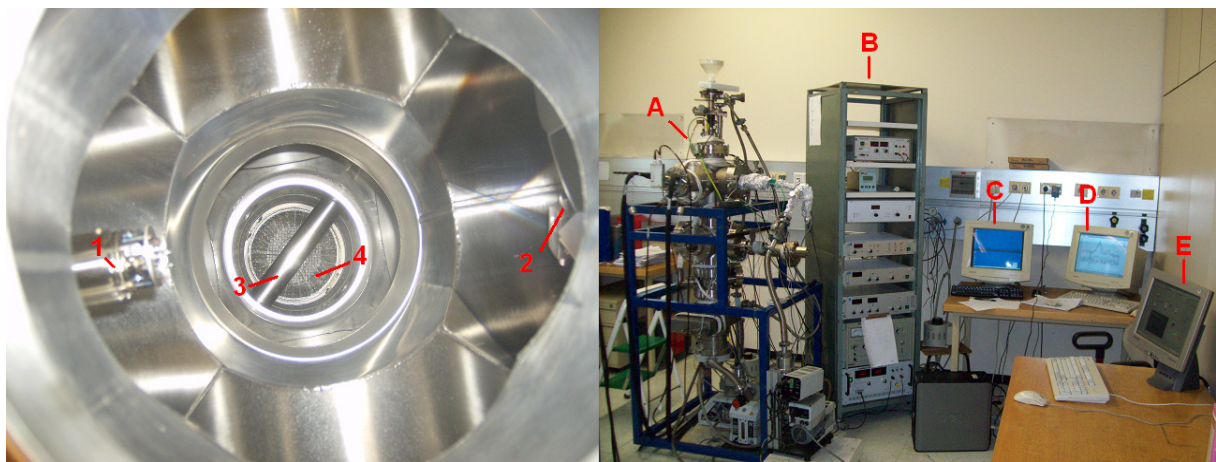


Abbildung 3.3: Links: Das Innere der Vakuumkammer von oben fotografiert. Der Innenraum der Vakuumkammer hat ein Volumen von ca. 30 l. Der Probenhalter wurde ausgebaut. Auf der oberen Ebene sieht man das QMS (1) und die Blende der Bedampfungsquelle (2). Weiter unten erkennt man ein Kühlrohr (3), welches schräg in die Kammer ragt. Darunter befindet sich die Turbomolekularpumpe (4), man erkennt die Turboflügel und ein darüber liegendes Schutzgitter. Das Gitter soll die Pumpe vor einer Beschädigung durch eventuell hinabfallende Kleinteile schützen. Im rechten Bild sieht man die gesamte Anlage. Neben der Vakuumkammer (A) befindet sich ein Schrank (B) für die Unterbringung aller notwendigen elektronischen Geräte. Daneben gibt es einen Computerarbeitsplatz. Der ganz rechte Computer (E) übernimmt die Regelung der Proben temperatur. Der mittlere Computer (D) dient der Messwertaufzeichnung bei der Aufnahme von Desorptionsspektren. Der linke Computer (C) zeichnet die Augerspektren auf.

¹ Erwärmung erst zulässig nachdem relativ gutes Vakuum vorliegt. Die Pumpen bleiben dabei dauernd eingeschaltet.

² Dazu werden Heizschlangen um die Kammer gewickelt, und mit der Kammer gemeinsam thermisch isoliert. Die Heizschlangen werden an einen Regeltransformator angeschlossen. Dadurch kann die gewünschte Temperatur am Regeltrafo eingestellt werden.

Hinweise zur Belüftung der Kammer

Die Turbomolekularpumpe arbeitet bei einer Frequenz von 800Hz, das entspricht 48000 Umdrehungen pro Minute. Bei einem Durchmesser von 160mm bewegen sich die Flügelspitzen mit ca. 400m/s oder 1447km/h. Diese Geschwindigkeit ist nur im Vakuum erreichbar. Bei einem plötzlichen Lufteinbruch kommt es zu einer mechanischen Zerstörung der Pumpe.

Schaltet man die Stromversorgung der Turbopumpe aus, so verringert sich die Drehzahl nur sehr langsam. Die Reibung der Lager ist sehr gering, und die Reibung des Restgases bei guten Vakuumbedingungen ist nahezu vernachlässigbar. Die Turbopumpe läuft unter solchen Bedingungen nach Stunden noch mit relativ hoher Drehzahl. Will man die Vakuumkammer öffnen so hat sich folgende Vorgehensweise bewährt:

- Ventil zwischen Turbopumpe und Drehschieberpumpe schließen.
- Turbopumpe abschalten.
- Die Belüftungsschraube (siehe Abbildung 3.4) langsam aufdrehen, bis ein leichtes Zischen vernehmbar ist.
- Durch den Lufteintritt hört man nun die Rotation der Turbopumpe deutlich. Wenn sich die Rotationsgeschwindigkeit nicht merklich verlangsamt, so kann das Belüftungsventil vorsichtig weiter geöffnet werden, bis sich eine wahrnehmbare Verlangsamung einstellt. Die Umdrehungszahl ist am Bedienfeld der Pumpe ablesbar, auch die tiefer werdende Frequenz des Pumpengeräusches ist ein Zeichen der Verlangsamung.
- Nach kurzer Wartezeit¹ darf das Belüftungsventil langsam weiter geöffnet werden bis im Inneren der Kammer Normaldruck herrscht.
- Soll die Anlage für längere Zeit stillgelegt werden so kann man nun auch die Drehschieberpumpe abschalten.
- Um die Pumpe vor eventuell herabfallenden Teilen zu schützen sollte vor dem Öffnen der Vakuumkammer das Plattenventil geschlossen werden. (Durch Hantieren in der Kammer können Schrauben, Werkzeug oder andere Kleinteile auf die Pumpe stürzen.)
- Die Kammer kann jetzt geöffnet werden.

¹ Am Bedienungsfeld der Turbopumpe wird die Rotationsgeschwindigkeit angezeigt. Man sollte solange warten bis die Pumpe auf ca. 50 Umdrehungen pro Sekunde abgebremst wurde.

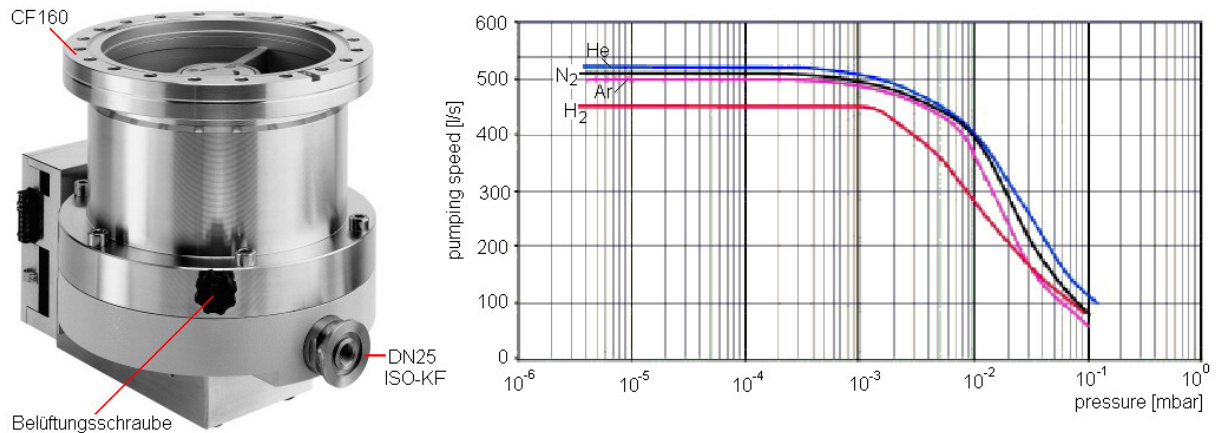


Abbildung 3.4: Links: Turbomolekularpumpe. Rechts: Abhängigkeit des Saugvermögens verschiedener Gase vom Druck. Die Turbopumpe benötigt eine zweistufige Drehschieberpumpe als Vorpumpe.

Hinweise zur Evakuierung der Vakuumkammer

- Belüftungsventil und Ventil V2¹ schließen, Plattenventil öffnen.
- Drehschieberpumpe starten
- Ventil (V2) öffnen und einige Minuten warten. Man erkennt am Geräusch der Drehschieberpumpe ob sich der Druck in der Kammer erwartungsgemäß verringert (Das Pumpengeräusch wird mit zunehmenden Unterdruck deutlich leiser). Ein längeranhaltendes lautes Pumpengeräusch ist ein Hinweis auf ein großes Leck.
- Nach wenigen Minuten kann die Turbomolekularpumpe starten. Das Beschleunigen des Turbos erfolgt vollautomatisch und dauert ca. 4 Minuten. Nach 4 Minuten muss die Betriebsdrehzahl von 800 Hz erreicht werden, ansonsten registriert die elektronische Überwachung eine Überlastung der Pumpe und schaltet mit einer Fehlermeldung ab. Solch eine automatische Abschaltung ist ein Hinweis auf ein Leck.
- Am nächsten Tag kann mit dem Ausheizen begonnen werden. Dabei wird die Kammer für 24h auf 160°C erwärmt (siehe oben).
- Abkühlen der Kammer auf Raumtemperatur abwarten. Der Druck sollte jetzt in den 10⁻¹⁰mbar Bereich gefallen sein.
- Einkühlen mit flüssigem Stickstoff²

¹ V2 ist das Ventil zwischen dem Zeolithfilter und der Turbopumpe

² Bei bestimmten Experimenten wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

3.2 Manipulator und Probenhalter

Durch den Probenmanipulator kann die Probe in alle drei Raumrichtungen verschoben, und zusätzlich um bis zu 360° gedreht¹ werden. Es gibt zwar ein Sichtfenster in der Kammer, dennoch ist es schwierig die Probe vor den einzelnen Geräten passend zu platzieren. Aus diesem Grunde ist der Manipulator mit entsprechenden Skalen ausgestattet und wichtige Positionen wurden vorher bei geöffneter Kammer vermessen. Daraus ergaben sich folgende Koordinaten:

Gerät	Winkel	x	y	z
Augerspektrometer	316°	zentriert	zentriert	51mm
Verdampferquelle	47°	zentriert	zentriert	47mm
Sputter Gun	122°	zentriert	zentriert	51mm
QMS	160°	zentriert	zentriert	51mm

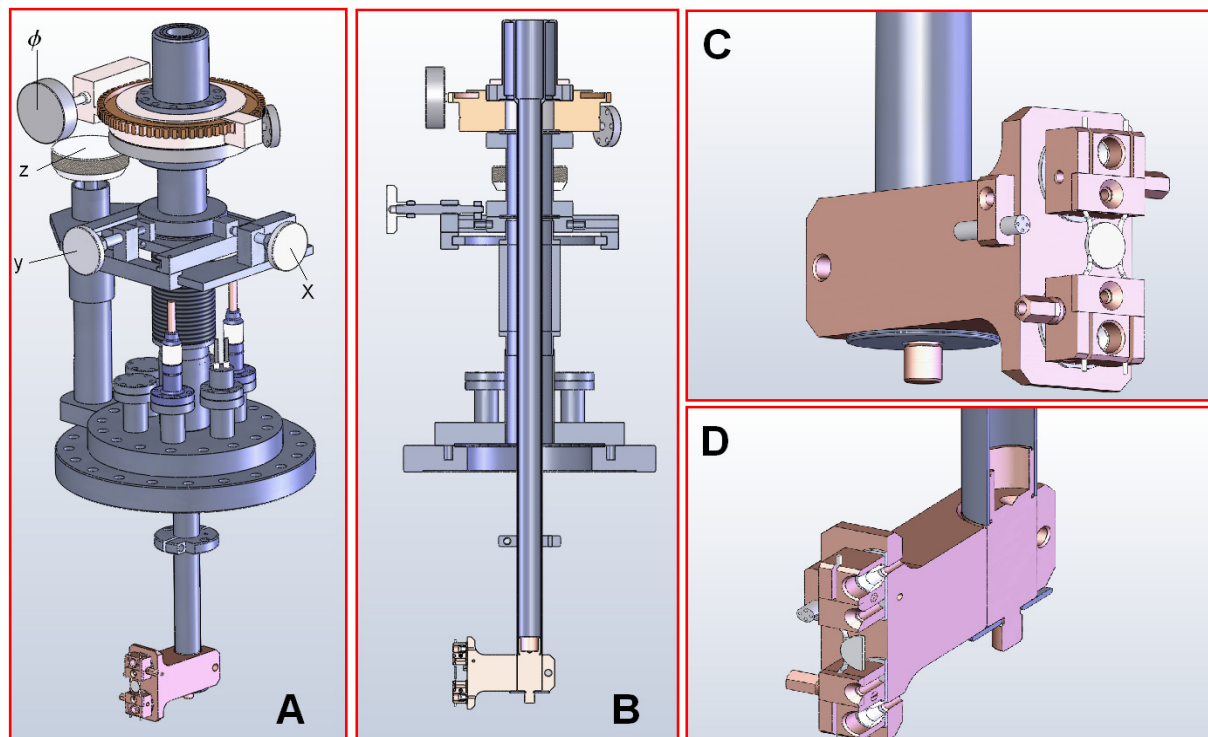


Abbildung 3.5: (A): Schematische Darstellung des Probenmanipulators mit angebaute Probenhalter. Mit x , y , z und ϕ werden die Stellschrauben für die Koordinatenachsen beschrieben. (B): Schnittdarstellung des Manipulators. Man sieht deutlich das Kühlrohr, welches während der Experimente mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird. (C): Der Probenhalter wird am unteren Ende des Kühlrohres befestigt. (D): Schnitt durch den Probenhalter und das Kühlrohr. Durch den massiven Kupferblock kommt es zu einer raschen Wärmeableitung von der Probe. Die Zeichnungen wurden von Martin Kornschöber zur Verfügung gestellt.

¹ Der Probenhalter könnte sich theoretisch mehrmals um die zentrale Achse drehen. Dabei würden aber die angeschlossenen Kabel für die elektrische Heizung und die Temperaturmessung unnötig belastet werden. Um dies zu verhindern wurde eine Begrenzungsschraube eingebaut, die den Drehbereich auf ca. 350° einschränkt.

3.3 Temperaturregelung und Messwertaufzeichnung

Für aussagekräftige Desorptionsspektren ist es wichtig die aktuelle Temperatur an der Oberfläche möglichst genau zu messen, und den Heizstrom so zu regeln, dass ein gut definierter linearer Anstieg der Temperatur erfolgt. Geheizt wird die Probe dabei über eine ohmsche Widerstandsheizung, wobei die Heizdrähte zugleich als Aufhängung des Probenplättchens fungieren. Will man die Probe kühlen so erfolgt der Wärmetransport ebenfalls über die Heizdrähte. Um die Wärmedehnung der Heizdrähte und des Probenhalters zu kompensieren werden die Drähte zweimal um ca. 90° gebogen. Die Stromquelle für die Widerstandsheizung ist außerhalb der Vakuumkammer montiert, daher wurden zwei elektrische Durchführungen an der Kammer angebaut. Innerhalb der Vakuumkammer wurden die Drähte an das Kühlrohr des Manipulators montiert um einen störenden Wärmestrom von den Durchführungen zum Probenhalter zu unterbinden¹.

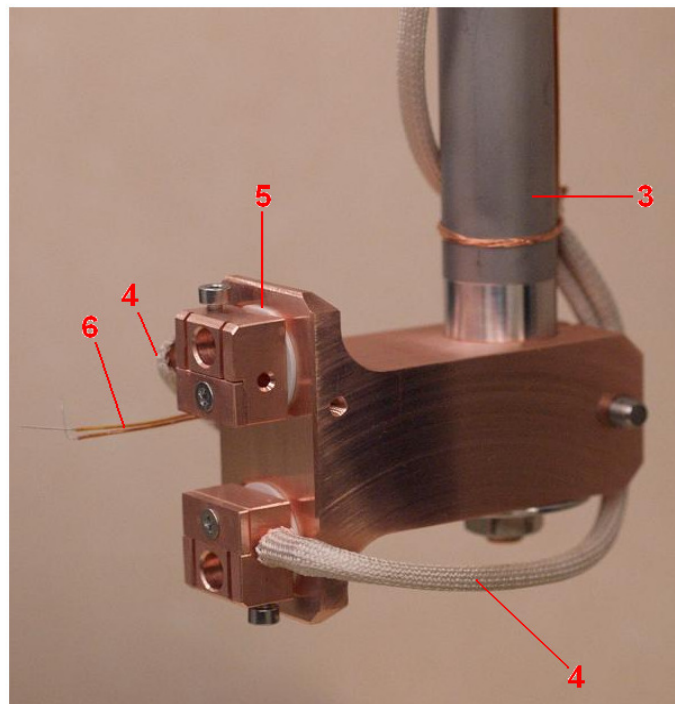
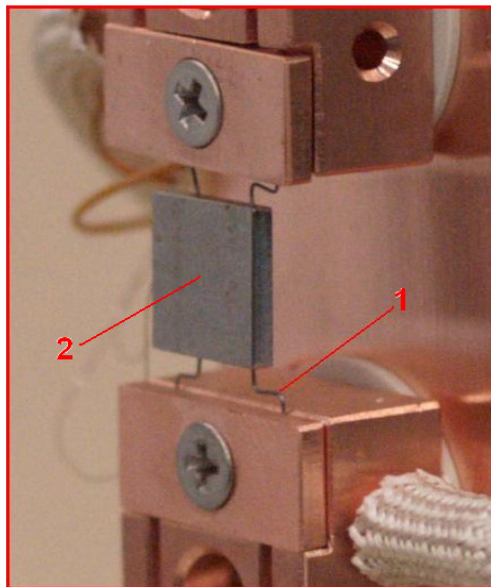


Abbildung 3.6: (Links) Fertig montierter Probenhalter mit ohmscher Widerstandsheizung. (Rechts) Es fehlt das Edelstahlplättchen, es ist noch nicht mit dem deutlich sichtbaren Thermoelement verschweißt. (1) Gebogene Heizdrähte Tantal 0,2mm. (2) Der eigentliche Probenhalter ist ein Edelstahlplättchen an dessen Rückseite die Heizdrähte und das Thermoelement angeschweißt werden. Das Kühlrohr (3) kann von außen mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden. (4) Zuleitung für die ohmsche Widerstandsheizung. Die Leitung besteht aus einer 16x4x0.1 Kupferlitze 6mm² und einer separaten Hochtemperatur-Isolation (GLS-Schlauch 31C1E Firma Loos-Graz). (5) Keramikisolation. (6) Thermoelement.

¹ Die Drähte werden durch den Kontakt mit dem Rohr gekühlt.

3.3.1 Beschaltung des Massenspektrometers und des Netzteils

Die eigentliche Regelung der Temperatur übernimmt ein Computer. Die Temperatur der Probe wird mit einem NiCr-Ni-Thermoelement gemessen. Die Thermospannung wird mit einem temperaturkompensierten Thermoelementverstärker in eine temperaturlineare Spannung (0-10V) konvertiert. Der vom Computer berechnete Sollwert für die Netzteilspannung entspricht eine Ausgangsspannung der I/O-Karte zwischen 0 und 10V. Mit dieser Spannung wird der Analogeingang des Netzgerätes gespeist. Im Netzgerät befindet sich ein interner Regelkreis, der die Ausgangsspannung bei wechselnder Belastung der Sollspannung angleicht. Der schematische Aufbau der Mess- und Regeleinheit ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die konvertierte und verstärkte Thermospannung wird an das QMS weitergeleitet. Das QMS verfügt über einen Analogeingang zur Erfassung externer Daten. Die Temperaturwerte werden im QMS digitalisiert und zusammen mit der jeweiligen Zählrate an einen zweiten Computer gesendet. In diesem Computer erfolgt die Aufzeichnung und Auswertung der Spektren. Die beiden Spannungseingänge des QMS sind durch die Installation eines Auger-Spektrometers bereits besetzt. Man muss daher je nach Betriebsmode (Auger oder TDS) die Stecker am QMS tauschen. In Abbildung 3.8 ist die Pin-Belegung der verwendeten Stecker dargestellt.

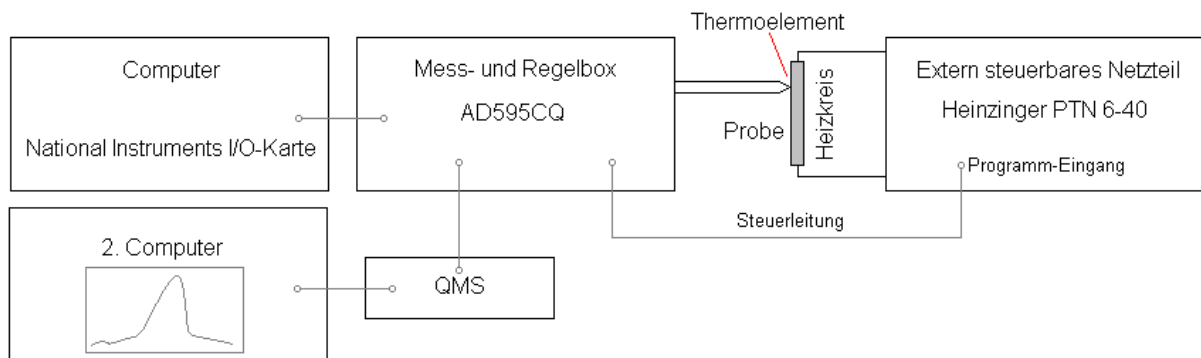


Abbildung 3.7: Temperaturregelung und Messwertaufnahme mit Hilfe des Computers.

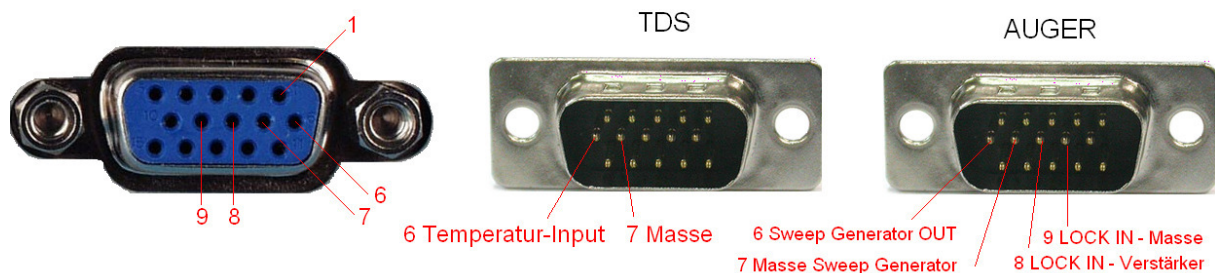


Abbildung 3.8: Links: Pinbelegung des Analogeingangs des QMS. Die Pins 6 und 8 sind Eingänge einer Analogschnittstelle, wobei die Pins 7 und 9 die dazugehörigen Masseanschlüsse sind. Rechts: Steckerbelegung für TDS und Augerspektrometer (Fa. Varian).

Das Netzteil PTN 6-40 erlaubt es einen Sollstrom und eine Sollspannung extern vorzugeben. Dies erfolgt über die Analogschnittstelle, wenn der Betriebsmode-Schalter in die Stellung „extern“ gebracht wird. (Im Handbuch auch als Programm-Eingang bezeichnet).

Die interne Beschaltung dieser Schnittstelle ist in der folgenden Abbildung 3.9 dargestellt. Wir haben uns dazu entschieden die Heizspannung mit der I/O-Karte des Computers zu variieren. Der Heizstrom ergibt sich aus dem ohmschen Gesetz. Mit einem Potentiometer wurde allerdings der maximale Strom bei externer Steuerung auf 10.5A begrenzt. Die externe Beschaltung ist in Abbildung 3.10 ersichtlich.

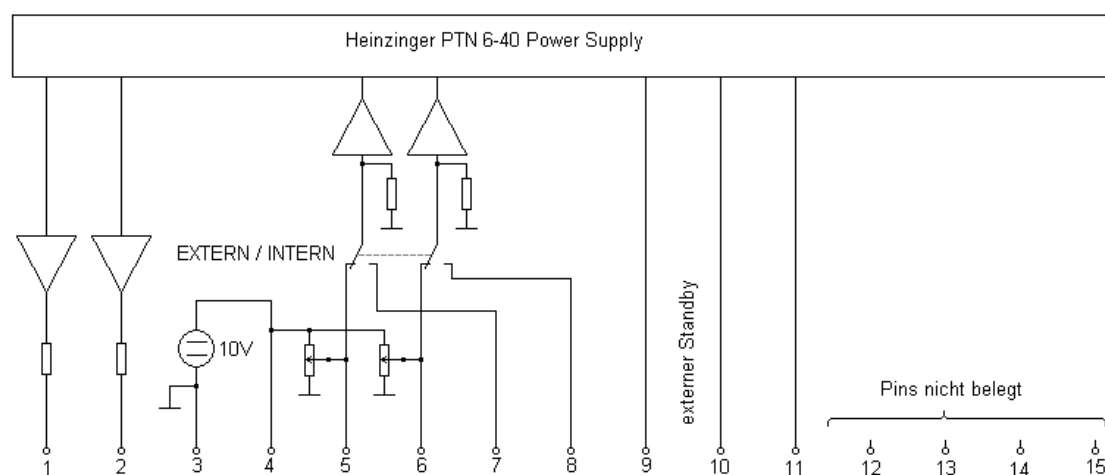


Abbildung 3.9: Interne Beschaltung der Analogschnittstelle. (1) Ausgang des Strommonitors. 0-10V Ausgangsspannung entsprechen linear einem Strom von 0 bis Nennstrom. (2) Ausgang des Spannungsmonitors 0-10V entsprechen 0- U_{Nenn} . (3) Masse. (4) 10V Referenzspannung. (5) Interne Stromeinstellung (6) Interne Spannungseinstellung (7) Eingang externe Stromeinstellung 0-10V entspricht 0-40A (8) Eingang externe Spannungseinstellung 0-10V entspricht 0-6V. (9 und 10) Externer Kontakt für Standby-Modus. (11) Steuerausgang für Trackingbetrieb¹.

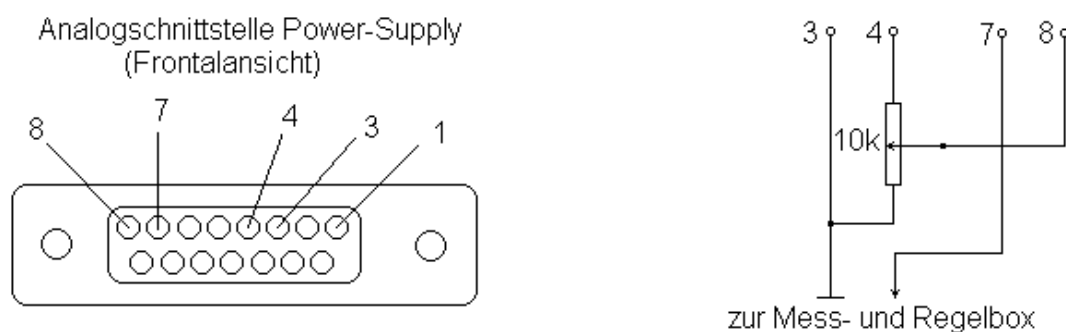


Abbildung 3.10: Externe Beschaltung der Analogschnittstelle.

¹ Synchronisation ermöglicht Serienschaltung zweier Netzteile.

3.3.2 Temperaturmessung (Eigenschaften des K-Typ Thermoelements)

Auf der Rückseite des Edelstahlplättchens wurde ein K-Typ Thermoelement angeheftet (Punktschweißverfahren). Es besteht daher eine direkte elektrische Verbindung zum Heizkreis. Um eine Verfälschung der Temperaturmessung zu vermeiden ist es wichtig, dass der gesamte Heizkreis potentialfrei bleibt. Die verwendete Spannungsversorgung erfüllt diese Bedingung; natürlich ist darauf zu achten das kein Kontakt des Heizstromkreises mit der Gerätemasse (=Erdpotential) zustande kommt. Am Probenhalter selbst wurden zu diesem Zweck zwei Keramikisolatoren eingebaut (Abbildung 3.6 Teil 5).

K-Typ Thermopaare bestehen aus zwei verschiedenen Nickellegierungen¹, daher ist im deutschen Sprachraum die Bezeichnung NiCr-Ni- Thermoelement üblich. Der große Vorteil des K-Typ Thermoelementes ist der relativ große Temperaturbereich von ca. -200°C bis 1370°C , wobei im Temperaturbereich zwischen 0°C und 900°C der Seebeck-Koeffizient bei über $40\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ liegt. Es besteht leider nur lokal ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und Thermospannung (siehe Abbildung 3.11).

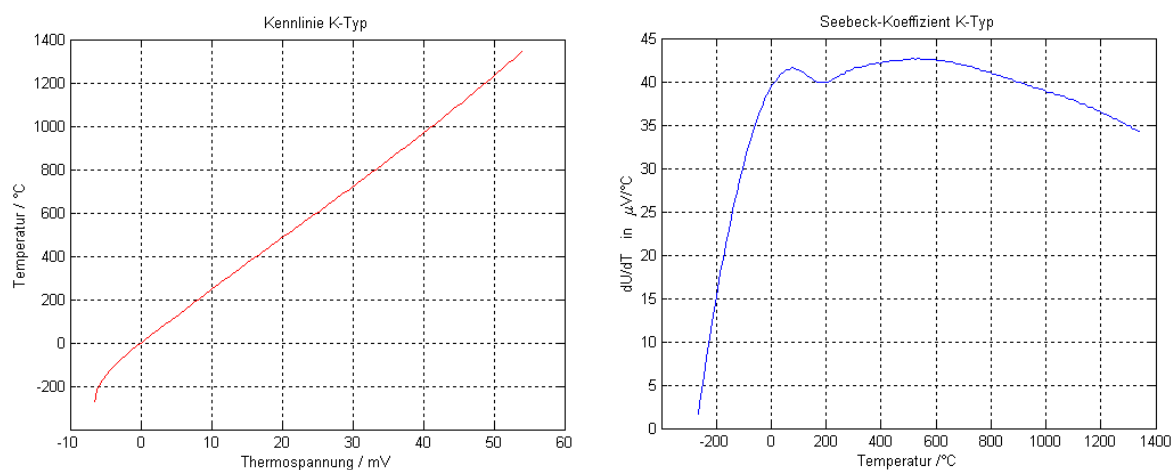


Abbildung 3.11: (links) Kennlinie der Thermospannung, (rechts) Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur. (Daten aus: International Standard IEC 584)

¹ Als Alumel bezeichnet man den negativen Draht, er besteht zu ca. 95% aus Nickel, 1 bis 3% Mangan, 1 bis 2,5% Aluminium, 1 bis 1,5 % Silizium und ca. 0,5% aus Kobalt. Der positive Thermodraht wird als Chromel bezeichnet, er besteht aus 89 bis 90% Nickel, 9 bis 9,5% Chrom, und kleinen Mengen an Eisen und Silizium. Die genaue Legierungszusammensetzung variiert zwischen den Herstellern, es ist daher wichtig nicht Drähte von verschiedenen Herstellern gemeinsam zu verwenden.

3.3.3 Messverstärker

Wie bei allen Thermoelementen liegt die Thermospannung des K-Typs im μV -Bereich, was einen geeigneten Messverstärker notwendig macht. Wir haben uns für den Thermoelementverstärker AD595CQ von „Analog Devices®“ entschieden. Der Verstärker verfügt über eine Vergleichsstellenkompensation, das bedeutet ein sonst benötigter physikalischer Referenzpunkt¹ (Eisbad) kann entfallen. Die aktuelle Temperatur im Bauteil wird mit einer internen Messbrücke gemessen, somit dient der Verstärker selbst als Referenzpunkt. Jedes Bauteil wird bei der Herstellung mittels Lasertrimmung² kalibriert. Der Chip konvertiert die Thermospannung eines K-Typ-Paares in eine temperaturlineare Spannung von $10\text{mV}/^\circ\text{C}$ ³ wobei der Spannungsnullpunkt bei Null $^\circ\text{C}$ liegt.

Sehr nützlich ist auch die Überwachung des Schleifenwiderstandes des Thermoelementes. Bei Kontaktproblemen oder Kabelbruch wird der TTL-Ausgang zwischen den Pins 12 und 13 aktiviert. Mit Hilfe eines pull-up-Widerstandes (an +5V) kann so ein logisches Signal an die Computermesskarte geschickt werden⁴.

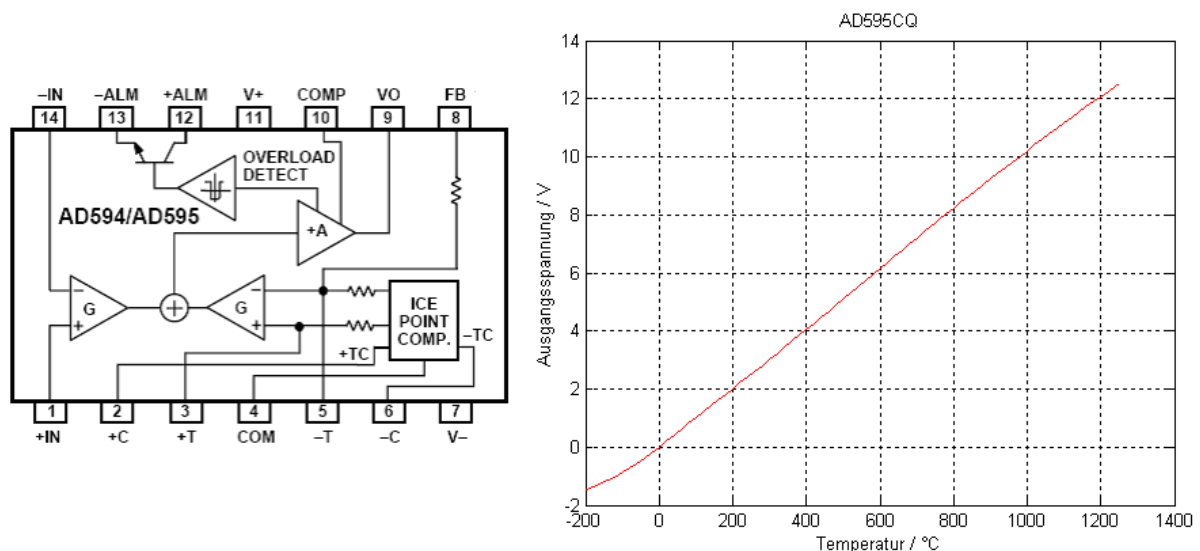


Abbildung 3.12: (links) Blockdiagramm des Messverstärkers AD595CQ. [35] (rechts) Abhängigkeit der Ausgangsspannung von der Temperatur des Thermoelementes. Die Linearitätsabweichung im unteren Temperaturbereich ist für unsere Anwendung nicht relevant.

¹ Für genaue Messungen verwendet man ein Eis-Wasser-Gemisch als Referenzpunkt. Hier dient allerdings der Chip selbst als Temperaturreferenz, er hat eine Temperatur in der Nähe der Raumtemperatur. (Das alles wird durch die interne Elektronik berücksichtigt)

² Mit dem Laser werden am offenen Chip Widerstandsleiterbahnen bearbeitet, dadurch können Widerstandswerte für eine genaue Kalibrierung dauerhaft verändert werden. Erst nach der Kalibrierung wird der Chip in das Gehäuse eingegossen.

³ Die Kennlinie aus Abbildung 3.11 wird dabei weitgehend linearisiert.

⁴ Im Störfall kann durch einen sofortigen Abbruch des Regelprogramms eine Überhitzung des Drahtes verhindert werden.

Der Messverstärker benötigt Versorgungsspannungen von +15V und –15V. An der I/O-Karte sind allerdings nur +5V verfügbar, daher benötigen wir einen DC/DC-Konverter. Wir verwenden dafür den DCP020515DP-Konverter von Burr-Brown®. Der interne Oszillator dieses Bauteils arbeitet mit einer Frequenz von 800kHz [36]. Um Störungen des Messverstärkers zu vermeiden empfiehlt es sich einen RC-Tiefpaß zu verwenden. Für eine von uns gewählte Grenzfrequenz von 200kHz erhält man aus:

$$f_g = \frac{1}{2\pi \cdot R \cdot C} \quad R = 3\Omega; \quad C_{\min} \approx 0.3\mu F \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Da die Ausgangsspannung ohne Belastung bis auf 22V ansteigt wurden zwei Zenerdioden eingebaut. Die gesamte Schaltung wurde mit dem Messverstärker und einer Schnittstellenkarte in ein Aluminiumgehäuse eingebaut (Abschirmung).

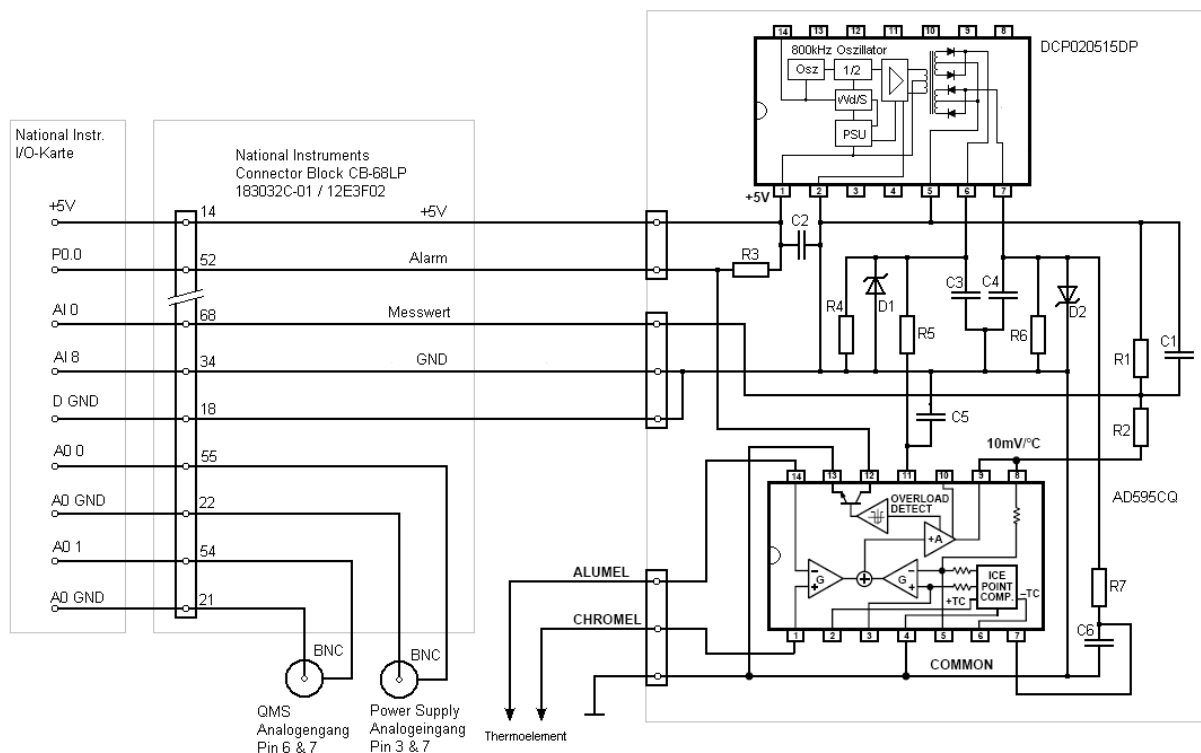


Abbildung 3.13: Anschlussplan der Mess- und Regelbox. Es sollen folgende Bauteile verwendet werden: D1 und D2 ... Zenerdioden mit einer Durchbruchspannung von 16V; R1... 20k; R2, R3, R4, R6 ... 10k; R5, R7... 3Ω; C1 ... 0.45μF (Der Kondensator C1 beeinflusst die Dämpfung des Messsignals, daher soll die tatsächliche Kapazität nicht zu stark vom Sollwert 0.45μF abweichen.) Die übrigen Kondensatoren werden mit Gleichspannung betrieben, daher genügt es hier eine Mindestkapazität anzugeben [36]. C2... >15μF; C3,C4...>2.2μF; C5,C6...>0.3μF.

¹ Wenn man einen maximalen Spannungsabfall von 0.5V zulassen möchte. Der Konverter liefert ohnehin eine höhere Spannung als die Nennspannung von +/- 15V

3.3.4 Einfluss der Wärmeleiteigenschaften des Probematerials auf die Oberflächentemperatur.

Da die Temperatur an der Hinterseite des Edelstahlplättchens (siehe Abbildung 3.6) gemessen wird, stellt sich die Frage ob die gemessene Temperatur der Temperatur an der Probenoberfläche entspricht. Bei der Verwendung von reinen Metallproben dürfte die Differenz, aufgrund der guten Wärmeübertragung, so gering sein, dass sie vernachlässigt werden kann. Häufig verwendet man aber mit Gold bedampften Glimmer. Glimmer kann im Vergleich zu Metallen die Wärme nur schlecht leiten ($\lambda = 0,71 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; bei 25°C), daher erscheint es sinnvoll die Temperaturdifferenz zu untersuchen [37,38,39,40,41].

In einer ersten Näherung kann man die Temperaturverteilung im Gleichgewichtszustand betrachten. Dabei spielt die Geschwindigkeit der Temperaturänderung und somit die Wärmekapazität der Materialien keine Rolle. Da sich die Probe im Vakuum befindet, kann die Temperatur der dünnen Goldschicht sich nur durch Wärmeübertragung innerhalb der Glimmerschicht, oder durch Energieaustausch mittels Strahlung ändern. Der Wärmestrom I durch die Glimmerschicht ist gegeben durch:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \lambda \frac{A}{x} \cdot \Delta T \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Q ist die Wärmemenge (Energie), t die Zeit. Der Wärmestrom I hat somit die Dimension einer Leistung. λ ist der materialspezifische Wärmeleitwert (in $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), er wird vorläufig als Konstante betrachtet (somit unabhängig von der Temperatur). Der Term A/x berücksichtigt die Abmaße der Anordnung (A ... Fläche, x ... Dicke des Glimmerplättchens). ΔT steht für den Temperaturunterschied zwischen Goldschicht und Edelstahlplättchen [37,38].

Die Kammerwände haben gewöhnlich Raumtemperatur (ca. 25°C oder 298°K). Daher ist die Goldoberfläche einer ständigen Wärmestrahlung ausgesetzt, was sich aber nur bei sehr niedrigen Probentemperaturen merklich auswirkt. Die Strahlungsleistung P lässt sich quantifizieren durch:

$$P_{\text{absorption}} = e \cdot \sigma \cdot A \cdot T_0^4 \quad (\text{Gl 3.3})$$

Die Größe e ist der Absorptionsgrad, er liegt je nach Oberflächenbeschaffenheit zwischen 0 und 1. Der Faktor σ ist die Stefan-Boltzmann-Konstante¹. T_0 steht für die Temperatur der Umgebung, und A ist die absorbierende Fläche.

Die erwärmte Goldfläche strahlt mit einer Leistung, die von der Temperatur der Goldschicht T abhängt :

$$P_{\text{emission}} = e \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Für die gesamte Energiebilanz erhält man somit:

$$P_{\text{emission}} = I + P_{\text{adsorption}} \quad \rightarrow \quad \underbrace{e \cdot \sigma}_{\alpha} \cdot (T^4 - T_0^4) = \underbrace{\frac{\lambda}{x}}_{\beta} (T_1 - T) \quad (\text{Gl. 3.5}) \quad \rightarrow$$

$$\alpha T^4 + \beta T = \alpha T_0^4 + \beta T_1 \quad (\text{Gl. 3.6})$$

α und β sind hier definierte Parameter welche nur der vereinfachten Schreibweise dienen.

T_0 ... Temperatur der Umgebung.

T_1 ... Temperatur des Edelstahlplättchens.

T ... Temperatur der Goldoberfläche

Setzt man für die Parameter vernünftige Werte² ein, so kann man die Abhängigkeit der Goldschichttemperatur von der Temperatur des Heizplättchens darstellen. Dabei geht es nur um eine qualitative Betrachtung, da einige Angaben nur schlecht abgeschätzt werden können. Die Ergebnisse einer Modellberechnung sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

¹ $\sigma = 5.6703 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ aus [37]

² Für den Emissionsgrad wurde der Wert 0,03 eingesetzt, da es sich um eine polierte Metalloberfläche handelt. Der Parameter β wurde variiert. (Die Wärmeleitfähigkeit ist sicherlich kleiner als die des reinen Glimmers, da ein undefinierter kleiner Spalt zwischen Heizplättchen und Glimmerplättchen besteht. Auch die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes und die genaue Dicke und Art des Glimmers ist nicht bekannt)

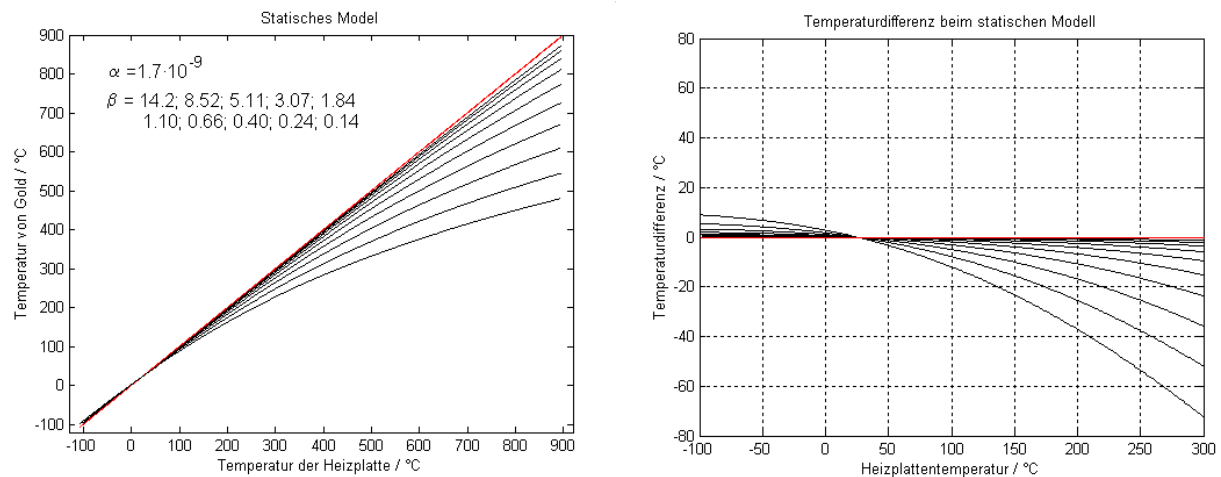


Abbildung 3.14: Beispiele für die Temperaturabweichung zwischen der Goldoberfläche und der gemessenen Temperatur am Heizplättchen. Der Parameter α wird fix gelassen, während sich der Parameter β jeweils um den Faktor 0.6 verringert. Man erkennt, dass unterhalb der Raumtemperatur die Oberflächentemperatur höher ist als die gemessene Temperatur, die Abweichung ist allerdings aufgrund der relativ kühlen Umgebung gering. Besonders auffällig ist die Abweichung jedoch wenn die Probe auf höhere Temperaturen geheizt werden soll, dann ist die Goldoberfläche deutlich kühler als die Temperatur am Messpunkt.

Im oben verwendeten statischen Modell bleibt der Einfluss der Heizrate unberücksichtigt, dies macht dann Sinn wenn die Erwärmung so langsam erfolgt, dass sich das System nahezu im Gleichgewicht befindet. In diesem Fall spielt auch der Einfluss der Wärmekapazität keine Rolle.

Im dynamischen Fall sind aber die Wärmekapazität der verwendeten Materialien von Bedeutung, wobei der Beitrag des aufgedampften Goldes vernachlässigbar erscheint. Für das folgende Modell werden folgende Annahmen gemacht:

- Der Wärmetransport in Mica erfolgt homogen. Der Schichtaufbau von Glimmer bewirkt eine ausgesprochene Abhängigkeit des Wärmeleitvermögens von der Richtung. Da in unserem Modell der Transport ausschließlich in x-Richtung erfolgt kann dies vernachlässigt werden.
- Es gibt keinen Spalt und Wärmeübertragung zwischen Heizplättchen und Mica wird nicht behindert. Im realen Experiment ist ein nicht zu vermeidender Spalt zwischen Heizplatte und Probe ein entscheidender Unsicherheitsfaktor. Auch erfolgt durch einen ungleichförmigen Spalt die Wärmeübertragung auf verschiedenen Punkten der Oberfläche unterschiedlich.

- Randeffekte sollen vernachlässigt werden. Am Rand der Probe erwartet man Temperaturabfall bei höheren Probentemperaturen.
- Die Verdampfungswärme der organischen Moleküle bewirkt keine Temperaturänderung. In unseren Experimenten werden so geringe Materialmengen aufgebracht, dass durch das Verdampfen keine Temperaturänderung nachweisbar ist. Man kann abschätzen, dass zum Verdampfen einer Monolage MUA eine Energie von ca. $2 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ nötig ist.
- Die organische Schicht verändert den Emissionskoeffizienten der Oberfläche nicht. Die Fähigkeit zur Absorption und Emission von Wärmestrahlung hängt stark von der Oberflächenbeschaffenheit ab. Die aufgetragenen Schichten sind allerdings so dünn, dass die Auswirkungen auf die Strahlungseigenschaften der Probe äußerst gering sind.
- Die Wärmekapazität¹ der verwendeten Materialien ist nicht temperaturabhängig.
- Die Wärmeleitfähigkeit¹ der verwendeten Materialien ist nicht von der Temperatur abhängig.

¹ Die Wärmekapazität und vor allem die Wärmeleitfähigkeit hängen allerdings stark von der Temperatur ab.

Die Temperatur eines Massestücks ändert sich durch Wärmezufuhr in Abhängigkeit von seiner spezifischen Wärmekapazität c und seiner Masse m :

$$dQ = c \cdot m \cdot dT \quad (\text{Gl.3.7})$$

Erfolgt die Wärmezufuhr durch Wärmeleitung so erhält man aus Gl 3.2 und Gl 3.5:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\beta \cdot \Delta T}{c \cdot m} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Für unser Model soll die Glimmerschicht in dünne Subschichten (Index $n=1\dots z$) zerteilt werden. Die Temperatur dieser Subschicht n zum Zeitpunkt t ergibt sich aus:

$$T_n(t) = T_n(t-dt) + \frac{\beta}{c \cdot m_{sub}} \cdot (T_{n-1}(t-dt) - T_n(t-dt)) \cdot dt + \frac{\beta}{c \cdot m_{sub}} \cdot (T_{n+1}(t-dt) - T_n(t-dt)) \cdot dt$$

$$T_1(t) = T_1(t-dt) + \frac{\beta}{c \cdot m_{sub}} \cdot (T_0(t-dt) - T_1(t-dt)) \cdot dt + \frac{\beta}{c \cdot m_{sub}} \cdot (T_2(t-dt) - T_1(t-dt)) \cdot dt^1$$

$T_0(t)$ repräsentiert die Temperatur der Heizplatte und ist durch das gewählte Heizprogramm vorgegeben. Gewöhnlich wird mit einer konstanten Heizrate von 1K/s gearbeitet.

Der Übergang zur Goldschicht und der Energieaustausch durch Wärmestrahlung wird leicht abgewandelt berechnet:

$$T_z(t) = T_z(t-dt) + \frac{\beta}{c \cdot m_{sub}} \cdot (T_{z-1}(t-dt) - T_z(t-dt)) \cdot dt + \frac{\beta}{c \cdot m_{sub}} \cdot (T_G(t-dt) - T_z(t-dt)) \cdot dt$$

$$T_G(t) = T_G(t-dt) + \frac{\beta}{c_G \cdot m_G} \cdot (T_z(t-dt) - T_G(t-dt)) \cdot dt + \frac{\alpha}{c_G \cdot m_G} (T_G(t-dt)^4 - T_U(t-dt)^4) \cdot dt$$

T_G ...steht für die Temperatur der Goldoberfläche.

T_U ...ist die Temperatur der Umgebung (für die Wechselwirkung der Strahlung)

$c_G \cdot m_G$... An dieser Stelle müsste die Masse und die spezifische Wärme von Gold stehen. In unserem Modell ist die Goldschicht allerdings so dünn, das man die letzte Subschicht als goldbedampften Glimmer betrachten kann und somit die gleichen Werte wie für die reinen Glimmer Schichten annehmen kann.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind auf der folgenden Seite in Abbildung 3.15 ersichtlich. Bevor das virtuelle Heizprogramm starten konnte, wurde in der Simulation gewartet bis sich ein Gleichgewichtszustand des Systems eingestellt hat. Wobei die Heizplatte konstant auf -100°C und Umgebung auf 25°C eingestellt war.

¹ Die gesonderte Berechnung des Wärmeübergangs von T_0 auf T_1 ergibt sich aus dem Aufbau des Algorithmus und hat sonst keine Bedeutung

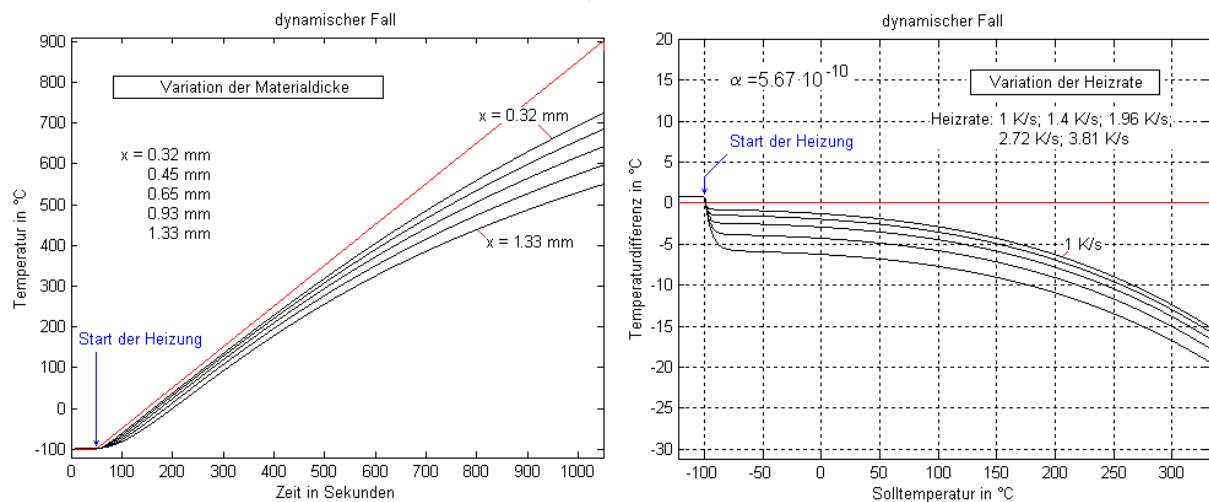


Abbildung 3.15: Berechnung der Oberflächentemperatur einer goldbedampften Glimmerprobe in Abhängigkeit von der Temperatur der Heizplatte. Die Umgebung war ständig auf 25°C. Zu Beginn der Simulation wurde allen beteiligten Schichten eine Temperatur von –100°C zugewiesen. Anschließend wurde gewartet, bis sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt, dies ist in der Temperaturerhöhung (schwarze Linie ist über roter Linie) zu Beginn des Heizvorganges ersichtlich. Auf der linken Seite wurde die zeitliche Entwicklung des Systems aufgezeichnet. Die rote Linie zeigt die Temperatur der Heizplatte. Die schwarzen Linien zeigen die Temperatur der Goldoberfläche bei verschiedenen Werten für die Materialdicke. (von Glimmer - Veränderung jeweils um den Faktor 0.7) Man erkennt, dass sich mit zunehmender Materialstärke die Temperaturdifferenz wie in statischen Fall im oberen Temperaturbereich erhöht. Zusätzlich erkennt man eine Temperaturabweichung die bereits bei tiefen Temperaturen auftritt und über den ganzen Bereich gleich bleibt. Diese Abweichung lässt sich durch eine Zeitverzögerung, bedingt durch die Wärmeübertragung, veranschaulichen.

Auf der rechten Seite wurde das virtuelle Experiment bei verschiedenen Heizraten wiederholt, wobei alle anderen Parameter unverändert blieben. Auf der Abszisse wurde die Temperatur der Heizplatte aufgetragen, denn wegen der unterschiedlich schnellen Erwärmung wäre eine zeitliche Achse nicht sinnvoll. Man erkennt, dass sich die Veränderung Heizrate in einer nahezu konstanten Abweichung äußert, die von einer Abweichung überlagert ist, die unabhängig von der Rate ist und bereits von der statischen Berechnung her bekannt ist (siehe Abbildung 3.14).

Zusammenfassend kann man zwei Temperaturabweichungen unterscheiden.

- Eine Abweichung die sich auch im thermischen Gleichgewicht ergibt und von der Temperaturstrahlung der Umgebung abhängt.
- Eine Abweichung die sich nur in der dynamischen Betrachtung bemerkbar macht und mit einer Zeitverzögerung, bedingt durch die Temperaturleitungsmechanismen, veranschaulicht werden kann.

Vereinfacht könnte man dies in Gleichung 3.6 durch Anfügen einer empirischen

Konstante berücksichtigen. $\alpha T^4 + \beta T = \alpha T_0^4 + \beta T_1 - C_{\text{empirisch}}$ (Gl. 3.10)

Oben wurde der Wärmewiderstand und die Wärmekapazität als unabhängig von der Temperatur angenommen. Ein Blick in die Literatur zeigt aber, dass dies nicht der Fall ist. Das Computermodell kann daher nur annähernd die wirklichen Verhältnisse widerspiegeln. Für eine genauere Untersuchung wäre es interessant ein zweites Thermoelement direkt an der Oberfläche anzubringen und beide Temperaturen gleichzeitig aufzuzeichnen.

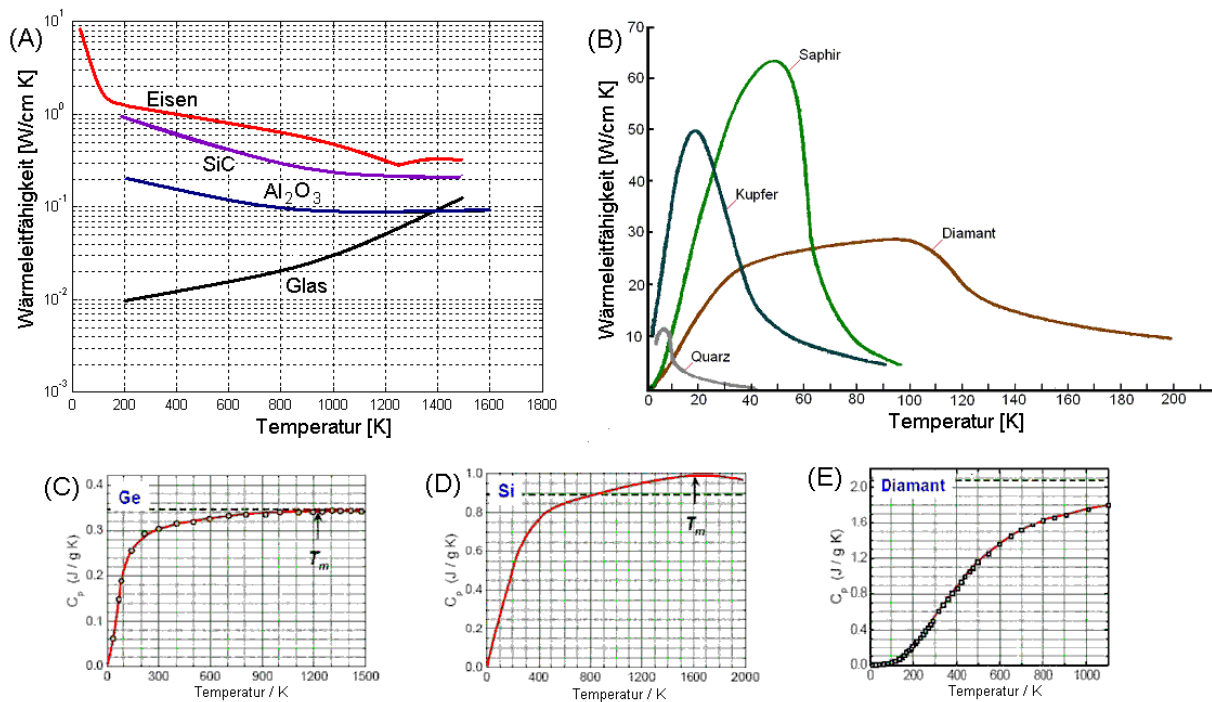


Abbildung 3.16: (A und B) Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Materialien von der Temperatur [39,40]. (C, D und E) Abhängigkeit der Spezifische Wärme C_p der Materialien Silizium, Germanium und Diamant von der Temperatur. T_m markiert jeweils die Schmelztemperaturen [42]. Die roten Linien stehen für berechnete Werte, die Kreise und Quadrate markieren gemessene Werte. Die strichlierte Linie zeigt den Dulong Petit Wert¹. Für Materialien aus der Mica-Gruppe konnten keine adäquaten Daten gefunden werden, der komplizierte Aufbau von Glimmer lässt aber eine signifikante Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit erahnen.

¹ Das Dulong Petit Gesetz besagt, dass die Wärmekapazität von Festkörpern die aus einer Atomsorte zusammengesetzt ist einen konstanten Wert hat. Dieser Wert entspricht dem dreifachen der universellen Gaskonstante. Um den Dulong Petit Wert in J/mol K zu erhalten muß mit den Molmassen multipliziert werden: Si (28,08 g/mol), Ge (72,61 g/mol) Diamant (12 g/mol). Der Dulong Petit Wert für C_v (strichlierte Linie) beträgt für Si (0,882 J/g K), Ge (0,343 J/g K) Diamant (2,075 J/g K), was in guter Übereinstimmung mit 3R ist [41]. Da wir es mit einem Festkörper zu tun haben ist die Unterscheidung zwischen C_p und C_v unbedeutend.

3.4 Probenreinigung durch Argonionenbeschuss

Bei diesem Prozess werden Argonatome ionisiert und anschließend in einem starken elektrischen Feld beschleunigt. Die so beschleunigten Ionen treffen auf die Probe und können hier Atome von der Oberfläche entfernen (herausschießen).

Unsere Probenoberfläche muss vor jedem Experiment gereinigt werden. Dazu verwenden wir eine Argonionenkanone. Argongas wird in die Kammer der Sputter-Gun eingelassen. Die Argonatome werden durch Elektronenbeschuss¹ ionisiert und anschließend in einem elektrischen Feld beschleunigt. An der Vorderseite befindet sich ein Loch durch das die beschleunigten Ionen austreten können. Die Probe wird vor der Reinigung in Richtung des Loches gedreht. Dadurch, dass das Argongas direkt in die Kammer der Sputter-Gun eingelassen wird, herrscht dort ein höherer Druck als in der übrigen Vakuumkammer. Der Verbrauch an Argongas wird dadurch deutlich verringert.

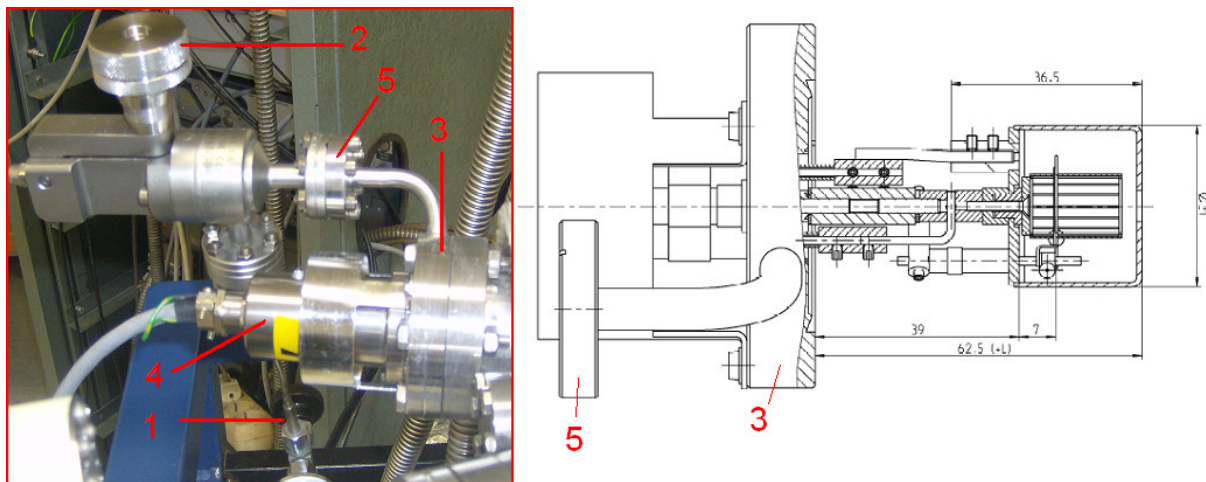


Abbildung 3.17: Links: Foto der betriebsbereiten Ionenkanone, mit angeschlossenem Dosierventil und darunter liegend eingebauter Gasflasche. Rechts: Schnittzeichnung der Ionenkanone. (1) kennzeichnet das Eckventil der Argongasflasche. (2) ist das Dosierventil. Die Kanone wird durch den genormten CF-Flansch (3) an die Vakuumkammer angebaut. (4) kennzeichnet den elektrischen Anschluss (Stecker). (5) ist der Flansch für den Gasanschluss.

In Abbildung 3.17 sieht man den Aufbau der Ionenkanone. Auf der linken Seite ist auch der elektrische Anschluss zu sehen. Der gezeigte Stecker lässt sich durch verdrehen in vier verschiedenen Positionen anstecken. Der Stecker besitzt keinen

¹ Die Elektronen werden aus einem Filament emittiert und in einem elektrischen Feld beschleunigt.

Schutz um ein verdrehtes Anstecken zu verhindern¹. Um sicherzustellen, dass der Stecker in der richtigen Position steht, muss man die Lage der drei Sicherungsschrauben überprüfen. Die Schrauben passen nur in einer Position in die dafür vorgesehenen Löcher des Flansches (Abbildung 3.17 Teil 3).

In Abbildung 3.18 sieht man alle elektrischen Bedienelemente des Gerätes. Um die Ionenkanone zu starten genügt es den Wahlschalter auf den „Operate“-Modus² zu drehen und die gewünschte Beschleunigungsspannung einzustellen. Mit dem in Abbildung 3.17 dargestellten Dosierventil wird Argon in die Kammer eingelassen bis sich ein gewünschter Gleichgewichtsdruck eingestellt hat. Sollte dabei die Lampe „HV-Fail“ aufleuchten so ist eine Gasentladung gezündet worden. Als Gegenmaßnahme muss die Spannung reduziert werden. Ich habe bei meinen Versuchen mit einer Beschleunigungsspannung von 1kV bei einem Argondruck von ca. 10^{-5} mbar gearbeitet.

Durch den Ionenbeschuss wird die Ordnung des Kristallgitters der Probe erheblich gestört. Um die Defekte auszuheilen wurde die Probe während des Sputterns auf 900°C erwärmt, und danach noch ca. eine Minute auf dieser Temperatur gehalten.

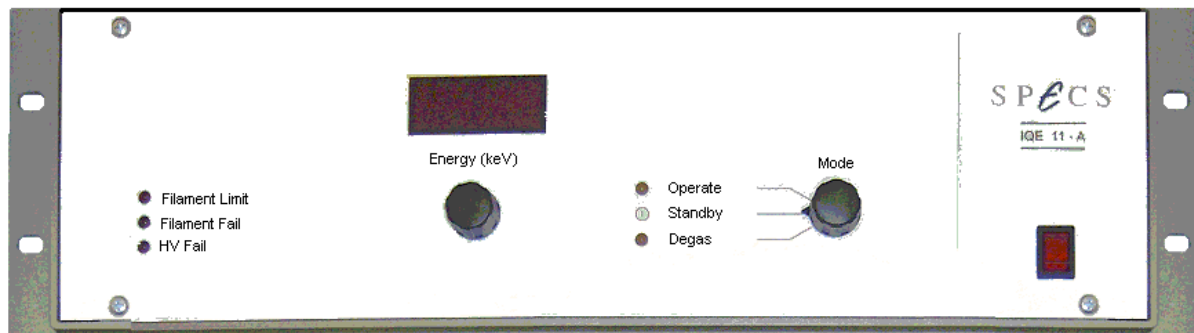


Abbildung 3.18: Energieversorgung und elektronische Steuerung der Sputter-Gun. Die LEDs auf der linken Seite zeigen Fehler an. In der Mitte befindet sich eine Anzeige für die Beschleunigungsspannung, diese wird durch das darunter angebrachte Potentiometer eingestellt. Rechts davon befindet sich der Wahlschalter für den Betriebsmodus. Ganz rechts sieht man den Hauptschalter.

¹ Der Stecker hat vier Pole, daher gibt es vier mögliche Positionen in denen der Stecker einrastet.

² Der „Degas“-Modus dient zur Reinigung der Ionenkanone.

3.5 Das Augerelektronenspektrometer

Es gibt nur wenige Methoden mit denen man Oberflächenverunreinigungen im Submonolagenbereich nachweisen kann. In unserer Anlage verwenden wir dafür ein Augerspektrometer. Zunächst war ein Gerät der Firma Varian eingebaut, dabei mussten das analoge Augersignal und der dazugehörige Spannungswert für die Elektronenenergie im QMS digitalisiert werden (siehe Steckerbelegung in Abbildung 3.8). Die Datenaufzeichnung und Weiterverarbeitung wurde vom selben Computer bewerkstelligt, der für die Aufnahme der Thermodesorptionsspektren verwendet wird. Nach technischen Problemen mit dem Spektrometer wurde das Varian-Gerät durch ein neues System der Firma Staib-Instruments ersetzt.



Abbildung 3.20: System der Firma Staib Instruments. Links: Vakuumkammer mit angebautes Augerspektrometer. Die Einheit besteht aus einer Elektronenkanone, einem Zylinderanalysator und einem Sekundärelektronenvervielfacher. Am Flansch des SEV ist eine Elektronikbox angebaut. Rechts: Energieversorgung, Steuerung und Signalverarbeitung des Augerspektrometers. Ganz oben ist die Versorgung des SEV angebracht. In der Mitte befindet sich die Steuereinheit des Zylinderanalysators, und unten ist die Versorgung der Elektronenkanone ersichtlich. Das System wird ergänzt durch einen Computer für die Datenaufzeichnung und Steuerung aller Komponenten.

Die ersten Experimente mit dem neuen Augerspektrometer wurden von Frau Johanna Stettner durchgeführt. Sie hat dabei folgende Einstellungen¹ verwendet:

	Modulation	dE/E	step width	dwel time
Normalmodus	6.0	3.0	0.1-0.2	50-100ms
hochauflöster Modus	2.0-3.0	≤ 3.0	0.1-0.2	50-100ms

¹ Die Elektronenkanone wurde dabei mit einer Spannung von 3kV und einem Strom von 1.45A betrieben. Der Sekundärelektronenvervielfacher wurde mit einer Spannung von 1.45kV bis maximal 1.8kV versorgt.

In der folgenden Abbildung 3.21 sieht man zwei Spektren die man als Vergleich für spätere Messungen heranziehen kann. Beide Spektren wurden mit dem Staib-System aufgenommen.

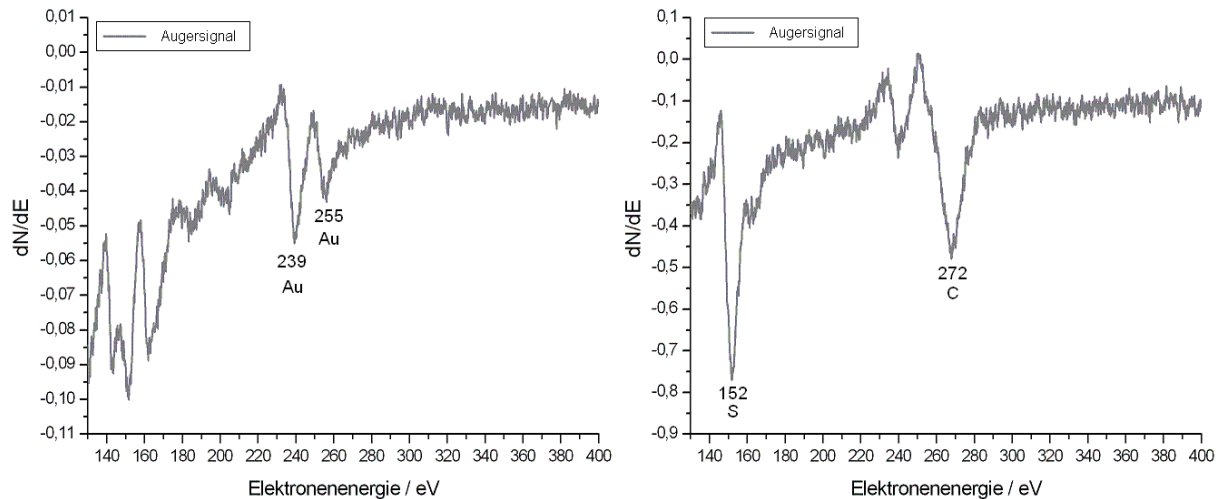


Abbildung 3.21: Auf der linken Seite sieht man ein Augerspektrum einer gereinigten Goldfolie. Die eingezeichneten Elektronenenergien beziehen sich auf die Referenzspektren aus [33]. Auf der rechten Seite sieht man ein Spektrum einer Goldfolie, welche mit MUA bedampft wurde¹.

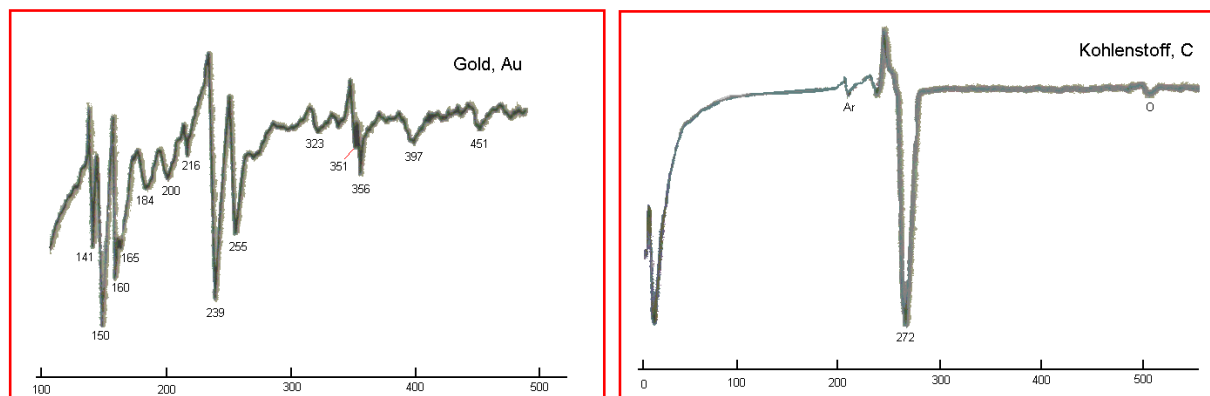


Abbildung 3.22: Zum Vergleich sieht man die Referenzspektren aus dem „Auger-Atlas“ [33]. Links: reines Gold. Rechts: Kohlenstoff.

Organische Moleküle bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Nachdem Wasserstoff keine Augerelektronen emittieren kann sieht das Spektrum² von organischen Stoffen fast so aus, wie jenes von reinem Kohlenstoff.

¹ Die Schicht ist mehrere Monolagen dick.

² MUA besteht neben Wasserstoff und Kohlenstoff aus Schwefel und Sauerstoff. Sauerstoff erzeugt erst über 500eV einen deutlichen Peak, dieser liegt außerhalb des aufgezeichneten Bereichs.

3.6 Vorrichtung zur Bedampfung mit organischen Molekülen¹

Häufig wird das Aufdampfmaterial direkt in die Vakuumkammer eingebaut und durch Energiezufuhr zum Verdampfen gebracht. Als Energiequelle verwendet man meist eine elektrische Heizung, aber auch andere Methoden, wie beispielsweise die Elektronenstrahlheizung sind üblich. Bei der Auswahl des Verfahrens müssen wir auf die besonderen Eigenschaften von organischen Substanzen eingehen. Viele organische Materialien haben bei Raumtemperatur einen relevanten Dampfdruck. Die Pumpen der Vakuumkammer sind ständig in Betrieb, so dass sich kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand² des Dampfes über der Substanz einstellen kann. Die Folge ist ein ständiger Materialverlust. Da wir prinzipiell die Möglichkeit haben wollen, mit verschiedensten organischen Verbindungen zu experimentieren, war es wichtig die Quellkammer durch ein Ventil von der Vakuumkammer zu trennen. Der Einbau eines weiteren Ventils soll die Möglichkeit eröffnen, die Quellkammer unabhängig von der Hauptkammer zu evakuieren. Dazu muss am zweiten Ventil (als V2 bezeichnet) ein Pumpstand, bestehend aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbopumpe, angeschlossen werden.

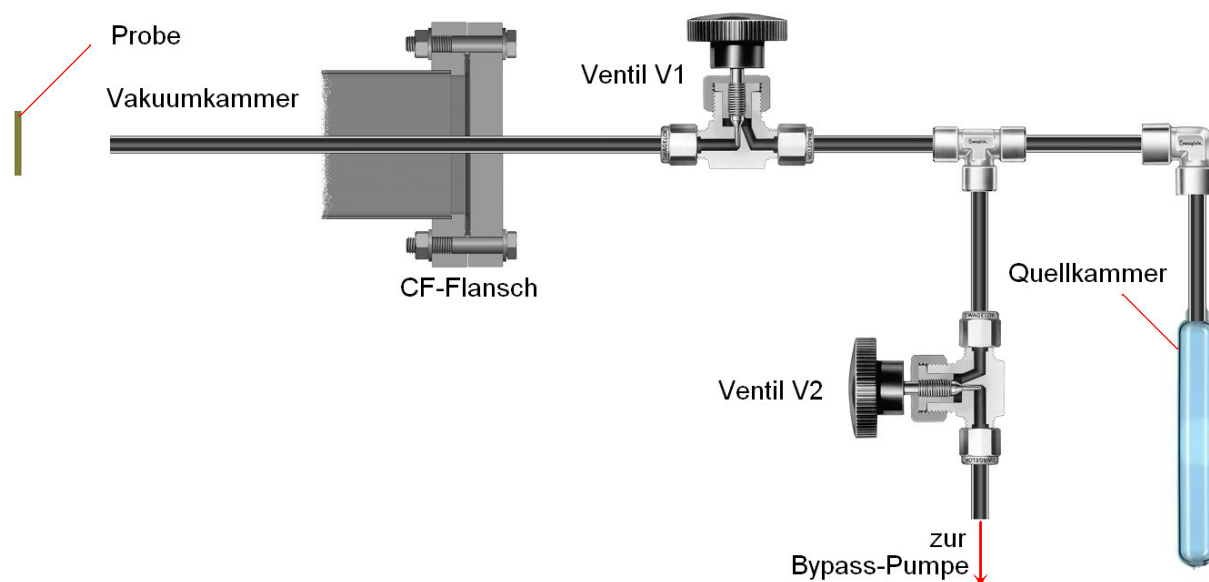


Abbildung 3.23: Schematischer Aufbau der Bedampfungseinrichtung. Um alle außerhalb der Vakuumkammer liegenden Rohre wurden elektrische Heizdrähte gewickelt und mit Aluminiumfolie isoliert. Wichtig war auch, dass der CF-Flansch ebenfalls geheizt wird. Ansonsten würden organische Moleküle an der durch den Flansch gekühlten Stelle des Rohres kondensieren und schließlich das Rohr verstopfen. Das Rohrstück innerhalb der Vakuumkammer wurde separat geheizt.

¹ Wird häufig einfach als Quelle bezeichnet.

² Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der durch das Saugvermögen und die Abdampftrate gegeben ist.

Da sich die Quellkammer außerhalb der Vakuumkammer befindet, kann das Aufdampfmaterial, auch während des Betriebes der Hauptkammer, ausgetauscht oder nachgefüllt werden.

Das gesamte System, bestehend aus den Ventilen und Rohrleitungen und der eigentlichen gläsernen Quellkammer, muss beheizt werden. Im Inneren der Vakuumkammer befindet sich ein ca. 20cm langes 1/8" Edelstahlrohr, welches separat geheizt wird. Um dieses Rohr wurde ein isolierter Widerstandsdraht gewickelt, dessen Enden an einem Durchführungsflansch befestigt sind. Der Draht kann so von außen mit einem Netzgerät geheizt werden. Während der Versuche mit MUA wurde der Heizstrom auf ca. 1.6A bis 2.5A eingestellt¹. Am Netzgerät kann man durch Einstellung der maximalen Spannung und des maximalen Stroms einen dieser zwei Werte begrenzen. In der Praxis ist es besser die Spannung zu begrenzen, da die Temperatur mit dieser Einstellung stabiler bleibt. Der Grund dafür ist die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes² von der Temperatur. Bei Metallen erhöht sich der Widerstand bei höherer Temperatur. Wird nun der Strom fixiert, so erhöht sich die Heizleistung wenn sich die Drahttemperatur erhöht. Dieser Vorgang wirkt einer Stabilisierung der Temperatur entgegen. Wird allerdings die Spannung begrenzt, so verringert sich die Heizleistung bei steigender Temperatur, da durch die Widerstandszunahme ein geringerer Strom fließt. Die genaue Einstellung erfolgt durch eine Kontrolle der Rohrtemperatur. Dazu ist am vorderen Teil³ der Röhre ein Temperatursensor in Form eines NiCr-Ni-Thermoelementes angebracht. Mit Hilfe einer elektrischen Durchföhrung kann mit einem Messgerät die Temperatur des Rohres abgelesen werden. Die Rohre, Verbindungsteile und Ventile außerhalb der Vakuumkammer sind ebenfalls mit einem Heizdraht umwickelt und zusätzlich mit Aluminiumfolie isoliert. Dabei wurde darauf geachtet, dass an keiner Stelle dieses Bereiches die Temperatur merklich geringer ist, da an solchen Stellen organisches Material kondensiert und dadurch Verstopfungen entstehen können. Die Stelle an der das Rohr mit den CF-Flansch verschweißt ist, ist besonders gefährdet. Daher muss die Heizung den Flansch mit einbeziehen.

¹ Man beobachtet zwar den Strom stellt aber dazu die maximale Spannung ein. (Auf ca. 1.6V-2.2V)

² Metalle haben immer einen positiven Temperaturkoeffizienten, da eine Erhöhung der Temperatur die Ordnung des Gitters stört und somit den Elektronentransport erschwert. (Der Temperaturkoeffizient ist eine Funktion der Temperatur. Diese Funktion ist nicht linear aber immer positiv.)

³ Damit ist das Ende gemeint, welches zur Probe zeigt.

Die eigentliche Quellkammer wird durch einen separaten Stromkreis geheizt. Durch die Verwendung von insgesamt drei unabhängiger Heizungen kann die Temperatur in den verschiedenen Regionen separat eingestellt werden¹.

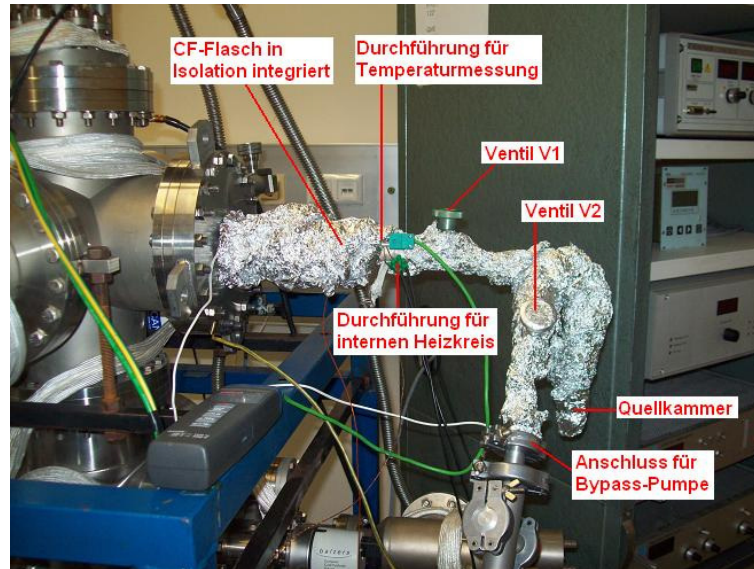


Abbildung 3.24: Foto der Bedampfungseinrichtung

Die Verdampfungsrate einer Quelle ist gegeben durch die Hertz-Knudsen Gleichung.

$$\frac{dN}{A \cdot dt} = \frac{p_v - p_h}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad (\text{Gl 3.11})$$

$\frac{dN}{A \cdot dt} = \Phi$... Verdampfungsrate = Teilchen pro Zeit und pro Emissionsfläche.

p_v ... Dampfdruck des Materials (ist eine Funktion der Temperatur!)

p_h ... Hydrostatischer Druck des Materials (Partialdruck der verdampften Moleküle).

m ... Molekülmasse

k ... Boltzmannkonstante $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

T ... absolute Temperatur

Der hydrostatische Druck ist bei Metallen praktisch Null, bei organischen Materialien ist das nicht unbedingt der Fall. Dennoch nehme ich an, dass durch die gute Saugleistung der Turbopumpe und die Adsorption an den gekühlten Teilen² der hydrostatische Druck relativ klein gehalten werden kann. In der Praxis hängt die Abdampftrate auch stark von der Geometrie der Vorrichtung ab, man führt daher

¹ Zur Temperaturkontrolle sind an einer Rohrleitung und am Glasgefäß jeweils ein Thermoelement angebracht.

² Das Kühlrohr, der Probenhalter und der unten liegende Kühlfinger werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

einen Parameter α ein, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Unter Vernachlässigung des hydrostatischen Drucks kann man Gleichung 3.11 somit ersetzen durch:

$$\frac{dN}{A \cdot dt} = \alpha \cdot \frac{p_v}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad (\text{Gl.3.12})$$

Für eine Knudsenzelle nimmt der Parameter α den Wert 1 an. Unsere Bedampfungseinrichtung ist ähnlich aufgebaut, lediglich die Länge der Rohrleitung und das Ventil V1 behindern den Materialtransport von der Quellkammer in die Vakuumkammer. Wie bereits oben erwähnt ist der Dampfdruck eine Funktion der Temperatur. Für thermisch aktivierte Prozesse gilt die Arrhenius-Gleichung:

$$p_v = C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{k \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 3.13})$$

Durch einsetzen in Gleichung 3.12 erhält man:

$$\Phi = \frac{dN}{A \cdot dt} = \frac{C}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{k \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 3.14})$$

Im nächsten Kapitel werden diese Gleichungen dazu benutzt um abzuschätzen, wie die abgedampfte Menge pro Zeiteinheit von der Quelltemperatur abhängt [32].

3.7 Messung des Absolutdruckes in der Vakuumkammer

Es ist möglich an die Steuereinheit der Turbomolekularpumpe ein geeignetes Vakuummeter anzuschließen. Die Steuereinheit fungiert dann als Messwertumformer und Anzeige. Das dabei verwendete Vakuummeter ist ein Kaltkathoden-Ionisationsmanometer. Zusätzlich wurde ein Glühkathoden-Ionisationsmanometer in die Vakuumkammer integriert.

3.7.1 Das Kaltkathoden-Ionisationsmanometer (Penning-Prinzip)

Das IKR270 Penning-Vakuummeter der Firma Pfeiffer Vacuum arbeitet in einem Druckbereich von 10^{-2} mbar bis 5×10^{-11} mbar. Da für den Betrieb keine Filamente benötigt werden, wird die Messröhre durch Inbetriebnahme bei zu hohem Druck nicht zerstört. Dennoch sollte das Gerät oberhalb von 10^{-2} mbar nicht betrieben werden, um Verschmutzungen zu vermeiden.

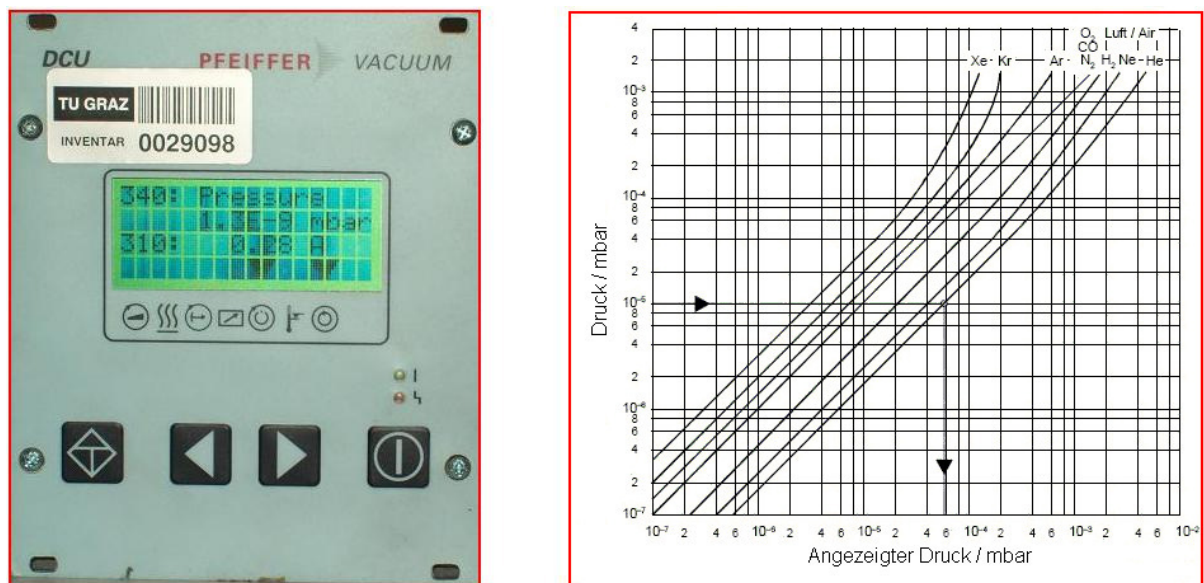


Abbildung 3.25: Links: Steuereinheit der Turbomolekularpumpe. Durch Wahl der Funktion 340 wird am Display der Absolutdruck, welcher mit dem Kaltkathoden-Ionisationsmanometer gemessen wird, angezeigt. Zum Zeitpunkt der Aufnahme betrug der Druck 1.3×10^{-9} mbar. Auf der rechten Seite wird der angezeigte Druck in Abhängigkeit vom tatsächlichen Druck dargestellt. Man sieht, dass der Zusammenhang unterhalb von ca. 10^{-4} mbar linear verläuft. Darüber gibt es deutliche Abweichungen von der Linearität. Wie bei allen indirekten Druckmessmethoden besteht eine große Gasartabhängigkeit. Abbildung aus [43]

Die Messröhre kann mit einer Spannung von 14.5V bis 30.0V betrieben werden. In Abbildung 3.26 ist der Anschlussplan dargestellt. Am Pin 2 wird der Messwert übertragen. Die Spannung kann Werte zwischen 1.96V und 8.6V annehmen, wobei sich die Spannung logarithmisch mit dem Druck ändert (0.8V pro Dekade).

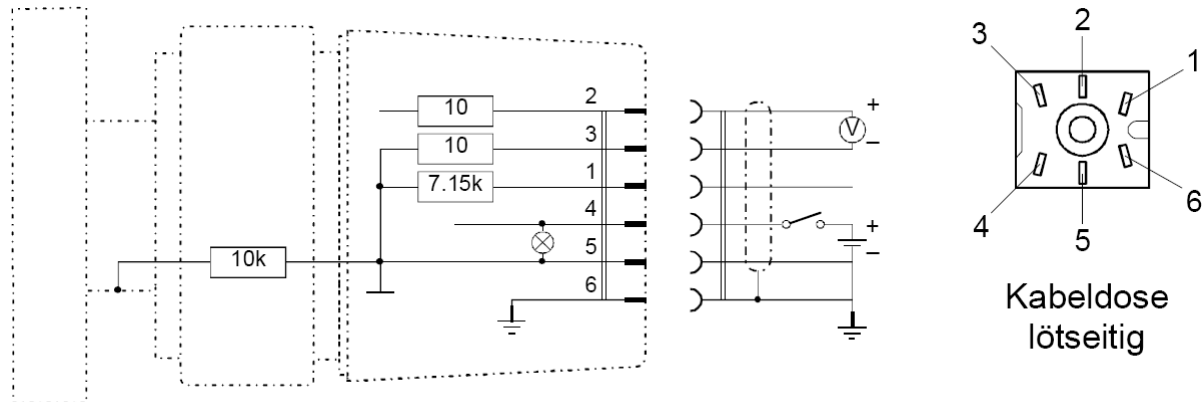


Abbildung 3.26: Pinbelegung des Kaltkathodenmanometers der Fa. Pfeiffer Vacuum. Pin 1: Identifikation (die Elektronikeinheit erkennt anhand des Widerstandes welches Gerät angeschlossen ist); Pin 2: Signalausgang: Das Messsignal hängt logarithmisch vom Druck ab. Pin 3: Signalerde. Pin 4: Speisung (Energieversorgung). Pin 5: Speisungserde. Pin 6: Abschirmung. Eine LED zwischen 4 und 5 zeigt an, dass die Versorgungsspannung angeschlossen ist. [43]

3.7.1 Das Glühkathoden-Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert-Prinzip)¹

Im unteren Druckbereich gibt es zusätzlich die Möglichkeit mit einem Glühkathoden-Ionisationsmanometer zu messen. Dazu wird ein System der Firma Leybold verwendet. Das System besteht aus einem mikroprozessorgesteuerten Vakuummeter Ionivac IM520 und einem Ionivac-Sensor IE 414.



Abbildung 3.27: Links: Mikroprozessorgesteuertes Vakuummeter IONIVAC IM520. Rechts: IONIVAC-Sensor IE414.

¹ Der Sensor darf erst eingeschaltet werden wenn sichergestellt ist, dass der Druck des Restgases so gering ist, dass davon keine Gefährdung für das Filament ausgehen kann. (Druck geringer als 10^{-3} mbar)

Kapitel 4: Messergebnisse und Diskussion

Mit der neuen Ultrahochvakuumapparatur soll Thermische Desorptionsspektroskopie an funktionalisierten thiolbasierten Alkanen an Goldoberflächen durchgeführt werden. Die nachfolgenden Messungen dienen dazu erste Erfahrungen mit der Apparatur zu machen um so eine Grundlage für weitere wissenschaftliche Arbeiten zu bilden. Als Substrat wurde dabei handelsübliche polykristalline Goldfolie und goldbeschichteter Glimmer (Gold on mica) verwendet.

4.1 11-sulfanylundecanoic acid / 11-mercaptoundecanoic acid / $C_{11}H_{22}O_2S$

In unseren Versuchen wurde 11-Mercaptoundecansäure (11-mercaptoundecanoic acid, kurz MUA, wird häufig auch als 11-sulfanylundecanoic acid bezeichnet) im Ultrahochvakuum durch PVD (physical vapor deposition) aufgebracht. Unser Ziel ist es neben der Charakterisierung der Multilage auch die Herstellung und Untersuchung einer selbstassemblierenden Monolage (SAM¹) von MUA auf Gold. Wegen der leichten Durchführbarkeit werden geordnete Monolagen normalerweise aus einer flüssigen Lösung gewonnen. Die Adsorption aus der Dampfphase hat aber den Vorteil der größeren Sauberkeit oder allgemein der besseren Kontrolle der Umgebung. Die sofortige Verfügbarkeit der nur im UHV anwendbaren analytischen Methoden ermöglicht darüber hinaus auch Untersuchungen während des Herstellungsprozesses. Durch eine kontrollierte Dosierung lässt sich die Geschwindigkeit des Wachstums über weite Zeiträume steuern, wodurch die Kinetik des Adsorptionsprozesses selbst der Untersuchung zugänglich wird [5].

Die Eigenschaften des verwendeten Moleküls soll in den folgenden Zeilen kurz erklärt werden. Die große Klasse der Thiole stellt eine intensiv untersuchte Gruppe von selbstassemblierungsfähigen Molekülen dar. Allen Thiolen gemein ist die Summenformel $HS-R-RE$, wobei die SH-Gruppe, auch Thio- oder Mercapto-Gruppe genannt, namensgebend ist [44]. Besteht der organische Rest R aus einer Alkylkette

¹ Als Selbstorganisierte Monolage (Self-Assembled Monolayer, SAM) bezeichnet man geordnete Ansammlungen von Molekülen auf einer bestimmten, meist reaktiven Oberfläche. Diese Strukturen bilden sich spontan [3].

und die funktionelle Endgruppe RE aus einer Carboxygruppe (COOH), so spricht man von einer Mercaptosäure, die durch die Summenformel $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ beschrieben werden kann. Der Index n gibt die Anzahl der Alkylgruppen CH_2 an und bestimmt so die Länge der Alkylkette. Das MUA- Molekül besteht aus zehn Alkylgruppen und hat somit die Summenformel $(\text{HS}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH})$. In Abbildung 4.1 wird das Molekül schematisch dargestellt.

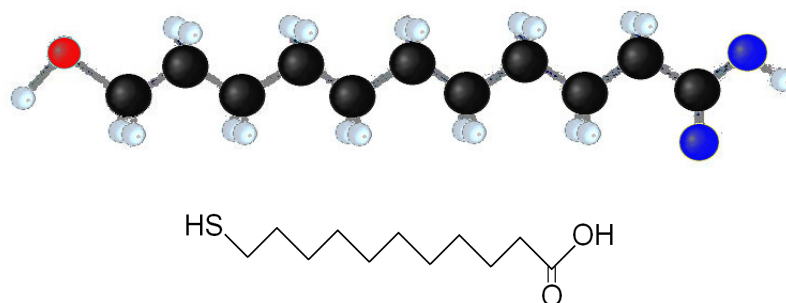


Abbildung 4.1 : Schematische Struktur der 11-Mercaptoundecansäure. Von links: Thio- oder Mercapto-Gruppe, Alkylkette, Carboxygruppe.

Die Masse eines MUA-Moleküls ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$) beträgt 218amu^1 . Im Quadrupol Massenspektrometer werden die Moleküle aufgrund der Ionisation größtenteils zerbrochen, wodurch verschiedene kleinere Massen beobachtet werden. Für unseren Messaufbau wurde daher ein Bruchstückmuster (cracking pattern) von MUA aufgenommen, um daraus die relevanten Massen für die Thermodesorptionsspektren auszuwählen. Abbildung 4.2 zeigt das aufgenommene Übersichtsspektrum. Man könnte das MUA dafür direkt von der Quelle in das Massenspektrometer verdampfen, allerdings hat sich gezeigt dass das Material in der Quelle nicht ausreichend rein² ist und das Bruchstückmuster dadurch beträchtlich verfälscht wird. Wir haben daher eine ausreichend³ dicke Multilage auf der Probe erzeugt und diese anschließend in das Massenspektrometer verdampft. Da ein Quadrupol-Massenspektrometer die verschiedenen Massen zeitversetzt detektiert, muss dabei sichergestellt sein, dass die Verdampfungsrate während der Messung zeitlich konstant bleibt.

¹ amu=Atom Mass Unit. Eine atomare Masseneinheit entspricht dem zwölften Teil der Masse eines Nuklids C-12, dies entspricht einer Masse von $1,66054 \cdot 10^{-23}\text{kg}$. Die Masse eines beliebigen Moleküls ausgedrückt in amu wird immer auf eine ganze Zahl gerundet.

² Es wurde hauptsächlich Wasser beobachtet. Es handelt sich wahrscheinlich um Kristallwasser – Kristallwasser (Hydratwasser) kommt in vielen kristallinen Festkörpern vor, es ist meist nur locker gebunden und entweicht beim Erhitzen.

³ Eine Wechselwirkung zwischen Substrat und den Molekülen muss ausgeschlossen werden, damit möglichst nur unbeschädigte Moleküle in den Ionisationsraum des Massenspektrometers gelangen.

Aus der Herz-Knudsen Gleichung ergibt sich eine unveränderte Verdampfungsrate bei konstanter Temperatur solange die Schicht genügend dick ist¹. Es wird daher bei konstanter Temperatur verdampft.

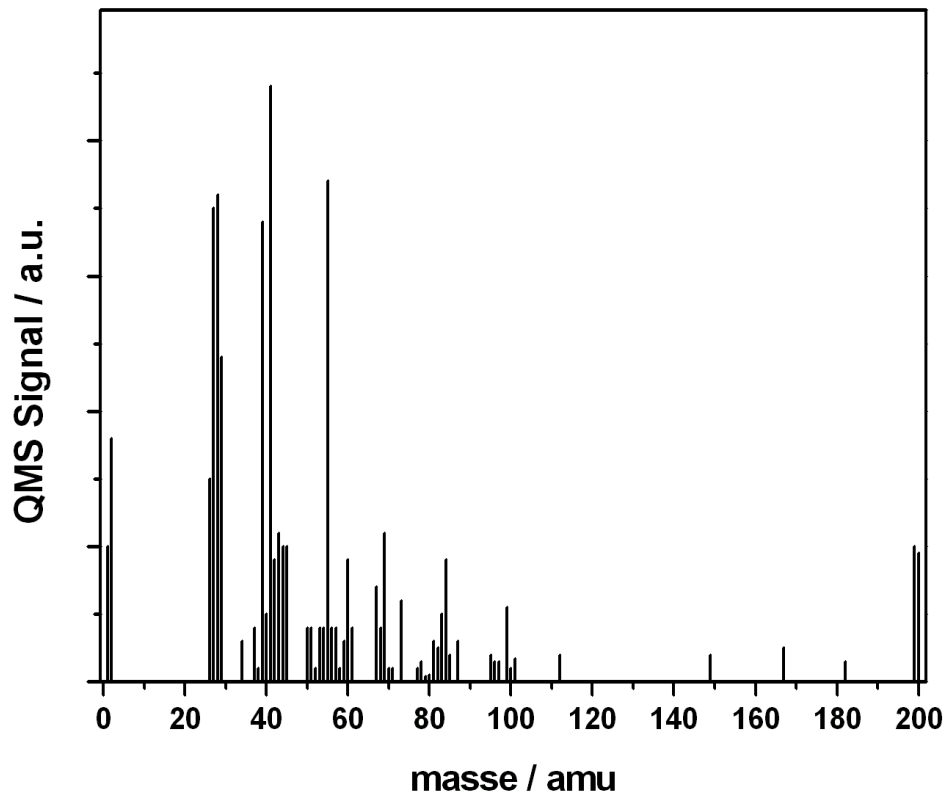


Abbildung 4.2: „Cracking pattern“ von MUA im verwendeten Balzers Prisma QME 200 Massenspektrometer.

Das Bruchstückmuster zeigt typische Pakete $C_iH_j^2$ die von der Alkankette kommen. Stellvertretend für diese Pakete wurden einige signalintensive Massen aufgezeichnet. Für die thermische Desorption wurden die unten angegebenen Massen ausgewählt wobei wir angenommen haben, dass die jeweiligen Massen hauptsächlich durch die in Klammer angegebenen Moleküle bzw. Bruchstücke verursacht werden. Bei den Messungen mit goldbedecktem Glimmer wurden andere Massen aufgezeichnet um die Daten besser mit den Experimenten von Johanna Stettner [45] vergleichen zu können. Frau Stettner hat zahlreiche Proben (Gold on mica) nasschemisch mit MUA bedeckt und damit Thermodesorptionsspektroskopie

¹ Desorption 0. Ordnung

² Es wurden hauptsächlich CH_x , C_2H_x , C_3H_x und C_4H_x beobachtet. In Richtung der schwereren Bruchstücke nimmt die Signalintensität stark ab. (z.B. wurden kaum C_9H_x Stücke detektiert)

betrieben. Konkret wurde die Masse 182amu durch die Masse 185amu ersetzt, zusätzlich zur Masse 34amu (H_2S) wurden die Massen 33amu (HS) und 32amu (Schwefel oder O_2) aufgenommen. Des weiteren wurde die Masse 2amu (Wasserstoff) anstatt der Masse 18amu (Wasser) aufgezeichnet.

Manchmal befindet sich die maximale Intensität eines Massenpeaks im Spektrum nicht genau an der angegebenen Masse, daher wurde das Spektrum auf derartige Abweichungen hin überprüft, und eine entsprechende Korrektur bei der Aufnahme der Thermodesorptionsspektren vorgenommen. So wurde beispielsweise anstatt der Masse 197 die Masse 197,1 eingestellt aber in der Auswertung als Masse 197 bezeichnet. Die von uns normalerweise verwendeten Massen sind in den folgenden Zeilen aufgelistet:

- 199amu (Repräsentiert das ganze Molekül mit kleinen Abspaltungen.)¹
- 197amu (Diese Masse repräsentiert das ganze Molekül mit kleinen Abspaltungen - wobei auch ein Sauerstoffatom fehlen kann. Es könnten aber auch Goldatome desorbieren [46].)
- 182amu (MUA wobei die Mercaptogruppe $-\text{SH}$ oder beide Sauerstoffatome fehlen.)
- 167amu (MUA bei dem die Carboxygruppe $-\text{COOH}$ fehlt.)
- 55amu (C_4H_7)
- 45amu (COOH)
- 41amu (C_3H_5)
- 34amu (H_2S)
- 27amu (C_2H_3)
- 18amu (Wasser)

¹ Die Masse des Moleküls ($m=218$) konnte nicht gemessen werden, da das QMS nur den Bereich 0-200 erfassen kann.

Für eine starke Bindung zwischen MUA und Gold sorgt die Affinität des Schwefels zum Gold, wobei das Wasserstoffatom sich vom Schwefel löst. Ausgehend vom freien Molekül physisorbiert dieses zuerst an der Goldoberfläche, wobei es ein lokales Energieminimum erreicht (Precursor). Dann spaltet die S-H-Bindung. Die dazu erforderliche Energie entspricht der Höhe der Barriere. Es erfolgt die Chemisorption¹ unter Ausbildung der Au-S Bindung. Gleichzeitig diffundiert der nur schwach an die Oberfläche gebundene Wasserstoff, dimerisiert² mit einem anderen Wasserstoffatom und desorbiert [5,9]. Um sich die möglichen Anordnungen des Moleküls auf einer Goldoberfläche in sinnvoller Art anschaulich zu machen muss man bedenken, dass sich derart langkettige Moleküle leicht verbiegen und dadurch ungeordnet zusätzliche Bindungen eingehen können.

4.2 Probenpräparation

Die verwendeten Proben wurden vor dem Einbau in die Vakuumkammer mechanisch und chemisch gereinigt³. Die Erzeugung von Ultrahochvakuum in der Kammer erfordert eine mehrtägige Prozedur, wobei die Kammer für ca. 24h bei 120°-150°C ausgeheizt wird. Vor jedem Experiment wird die Probe auf 900°C aufgeheizt und anschließend für ca. 10min mit Argon gesputtert. Die Probentemperatur wird dabei auf 900°C gehalten um die Kristallfehler die durch das Sputtern entstehen durch Diffusion von Goldatomen zu heilen. Das Sputtern selbst wird gewöhnlich mit folgenden Einstellungen durchgeführt:

Beschleunigungsspannung	1kV
Argon -Druck	10 ⁻⁵ mbar
Dauer	10min
Probentemperatur	900°C

¹ $\text{R-S-H} + \text{Au} \leftrightarrow \text{R-S-Au} + \text{H}$

² $2 \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2$

³ Reinigen mit Piranha-Lösung ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ auch Peroxomonoschwefelsäure, Peroxoschwefelsäure, Peroxy-Monoschwefelsäure oder Carosche Säure genannt) und spülen mit Aceton.

Durch das Aufheizen vor dem Sputtern soll verhindert werden, dass durch Impulsübertragung möglicherweise Fremdatome in die Goldfolie implantiert werden¹, und es soll verhindert werden, dass die verbleibende Schicht zu dick ist um vollständig durch das Sputtern entfernt zu werden. Nach dem Abkühlen wurde immer sofort² mit dem Aufdampfen begonnen. Verstreicht zwischen Sputtern und Aufdampfen zu viel Zeit, so besteht die Gefahr, dass die Oberfläche neuerlich verschmutzt. Es muss in solch einem Fall neuerlich gesputtert werden.

Die Heizung der Rohre sowie die Heizung der Quelle bleiben dauerhaft eingeschaltet. Wenn die Heizleistung verändert wird, so muss man warten, bis sich wieder ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Dies dauert gewöhnlich ca. 30min³.

Mit den Rohren werden auch die Ventile geheizt. Diese Maßnahme wurde notwendig nachdem organisches Material in den Ventilen kondensiert war. Die Wärmeisolierung wurde so gestaltet, dass in den Rohren und Ventilen annähernd die gleichen Temperaturen herrschen⁴.

Die Standardmethode für die Schichtdickenmessung, die Schwingquarzmikrowaage (microbalance) ist für unsere Experimente leider nicht geeignet, da der Haftkoeffizient von MUA bei Raumtemperatur entscheidend kleiner als eins ist. Um den Haftkoeffizienten zu verbessern müsste man den Schwingquarz kühlen - die Messmethode ist allerdings stark temperaturabhängig – somit ist eine Kühlung des Quarzes ausgeschlossen.

¹ Die vergleichsweise niedrige Ionenenergie von max. 2kV macht eine Implantierung von Fremdatomen zusätzlich unwahrscheinlich. Am wahrscheinlichsten dürften Argonionen implantiert werden

² Die Probe ist ca. nach 15min ausreichend abgekühlt um mit dem Experiment beginnen zu können. Die Probe wurde während des Aufdampfens meist auf einer Temperatur von 200K gehalten. Unter dieser Temperatur würde sich Wasser an der Oberfläche anlagern. 200K ist zugleich die Starttemperatur für die Aufnahme eines DT-Spektrums.

³ Die Temperatur wird mit einem Thermoelement außen am Glasbehälter gemessen. Durch die Wartezeit kann man annehmen, dass auch im Inneren der Quelle die gleiche Temperatur herrscht.

⁴ Beim Öffnen und Schließen der Ventile muss die Isolierung immer kurz entfernt werden. Die Ventile sind dementsprechend heiß und können daher nur mit einem Handschuh oder einem Stofflappen bedient werden.

Bevor das Ventil, welches die Probenkammer und die Quelle trennt, geöffnet wird muss zunächst der Druck in der Quellschleife verringert werden; dies geschieht mit einer Bypass-Pumpe. Diese Maßnahme ist notwendig, da ansonsten die aufgedampfte Menge nur schwer zu kontrollieren ist. Ohne Bypass-Pumpe steigt der Druck in der Probenkammer unmittelbar nach dem Öffnen des Ventils stark an und geht dann asymptotisch gegen einen stabilen Wert. Praktisch wird dieser Wert nach einigen Minuten erreicht. Um die aufgedampfte Menge abschätzen zu können ist es sinnvoll den Prozess so zu gestalten, dass die Aufdampfrate konstant bleibt – obwohl die Temperatur der Quelle konstant bleibt ist dies ohne Bypass-Pumpe offensichtlich nicht der Fall. Die Dauer der Exposition soll proportional zur aufgebrauchten Menge, zur Schichtdicke bzw. zur Bedeckung sein. Um den Prozess möglichst reproduzierbar durchzuführen läuft die Bypass-Pumpe¹ im Dauerbetrieb. Das Ventil zwischen Quellraum und Bypass-Pumpe wird ca. fünf Minuten vor dem Aufdampfbeginn geöffnet. Um nun die Probe zu bedampfen wird das Bypass-Ventil geschlossen und fast zeitgleich das Ventil in die Probenkammer geöffnet. Nach der Exposition bleiben beide Ventile geschlossen, dies soll einen unnötigen Materialverlust verhindern. Ansonsten würde der MUA-Dampf im Glasbehälter ständig abgepumpt werden. Besonders bei hoch geheizter Quelle konnte, bei lange geöffnetem Bypass-Ventil, ein deutlicher Materialschwund beobachtet werden.

4.3 TDS von MUA auf polykristalliner Goldfolie

Bei allen aufgenommenen Thermodesorptionsspektren (von MUA auf Goldfolie) wurde linear mit einer Rate von 1K/s geheizt.

4.3.1 Multilagenbereich (MUA auf Goldfolie)

Zunächst interessieren wir uns für die Eigenschaften von MUA ohne einen Einfluss der Goldoberfläche. Daher wurden in den ersten Messreihen große Mengen MUA aufgedampft – die Quelle wurde dazu auf 120°C geheizt. Das Wachstum der Multilage in Abhängigkeit von der Bedampfungsdauer wird in Abbildung 4.3 gezeigt.

¹ Die Bypass-Pumpe besteht aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe.

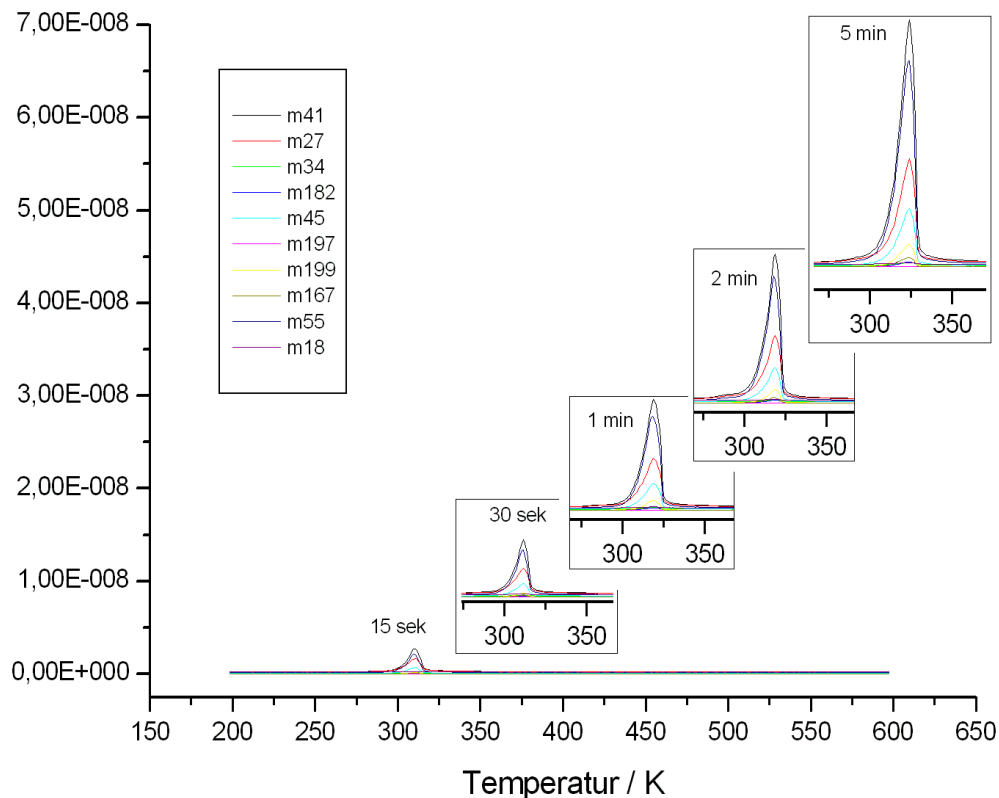


Abbildung 4.3: Ausschnitt aus einer Messreihe. Die Aufdampfzeit wurde variiert $\frac{1}{4}$ min, $\frac{1}{2}$ min, 1 min, 2 min, 5 min, 10 min und 25 min. Die Quelltemperatur war konstant bei 120°C.

Nimmt man an, dass die Moleküle unbeschädigt aus der Schicht verdampft werden, so darf sich das Verhältnis zwischen den angezeigten Massen während der Desorption des Multilayers nicht ändern. In Abbildung 4.3 sind Ausschnitte aus verschiedenen Desorptionsspektren zu sehen. Die Masse 41 bildet jeweils den höchsten Peak – daher wurde die Masse 41 als Referenz definiert. Es wurde das Verhältnis der übrigen Massen zur Masse 41 berechnet. Zwei Beispiele sind in Abbildung 4.4 (unten) dargestellt. Man erkennt das die Verhältnisse im Bereich zwischen 320K und 330K annähernd konstant bleiben.

Es wurden aus verschiedenen Spektren die Massenverhältnisse im stabilen Bereich verglichen und statistisch ausgewertet. Nimmt man die Masse 41 als Referenz von 100% so erhält man folgende Ergebnisse¹:

Referenz M41 100%;

M55	(90±3)%	M27	(45,6±2)%	M45	(24,4±0,4)%	M199	(9,5±1)%
M167	(3,9±0,2)%	M182	(1,95±0,06)%	M34	(1,45±0,3)%	M18	(1,2±0,5)%

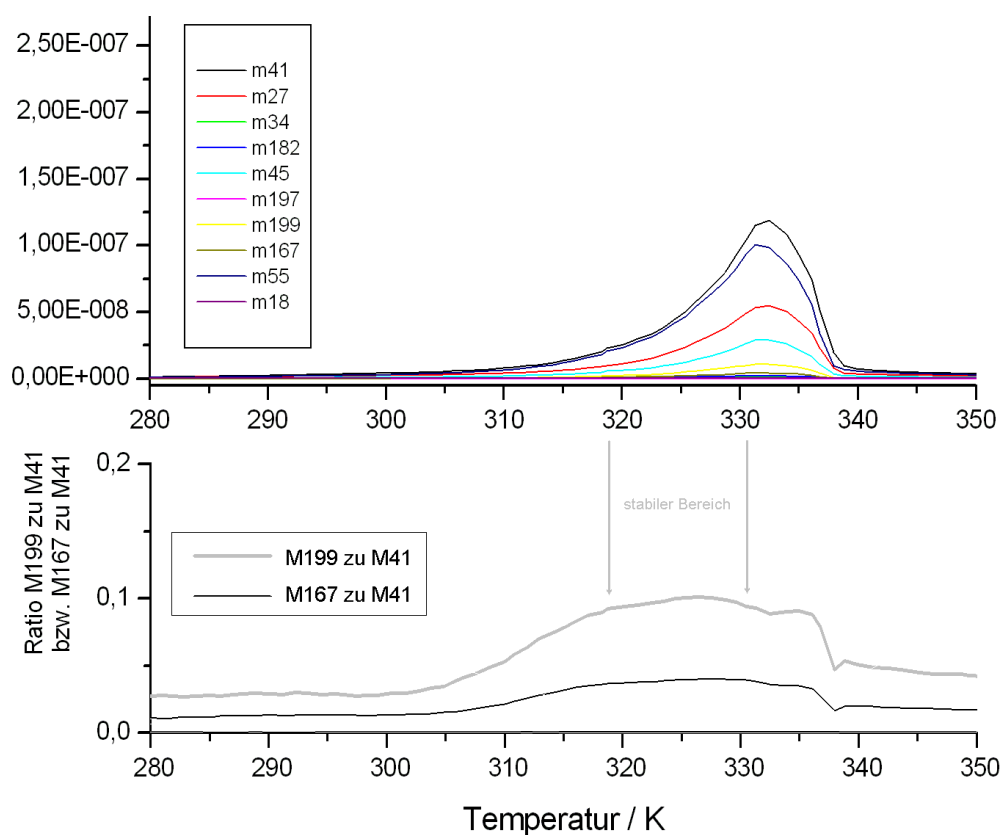


Abbildung 4.4 Oben: Normales Thermodesorptionsspektrum. Unten: Massenverhältnisse 199 zu 41 und 167 zu 41 während des Hochheizens.

¹ Die Masse 197 blieb praktisch immer auf Null

4.3.2 Untersuchung der Desorptionsenergie (Verdampfungswärme)

Aus den Daten der in Abbildung 4.3 gezeigten Messreihe kann man das Verhalten einer Masse bei verschiedener Expositionsdauer darstellen. Für die Masse 41, die stellvertretend für das intakte Molekül steht, wird dies in Abbildung 4.5 dargestellt.

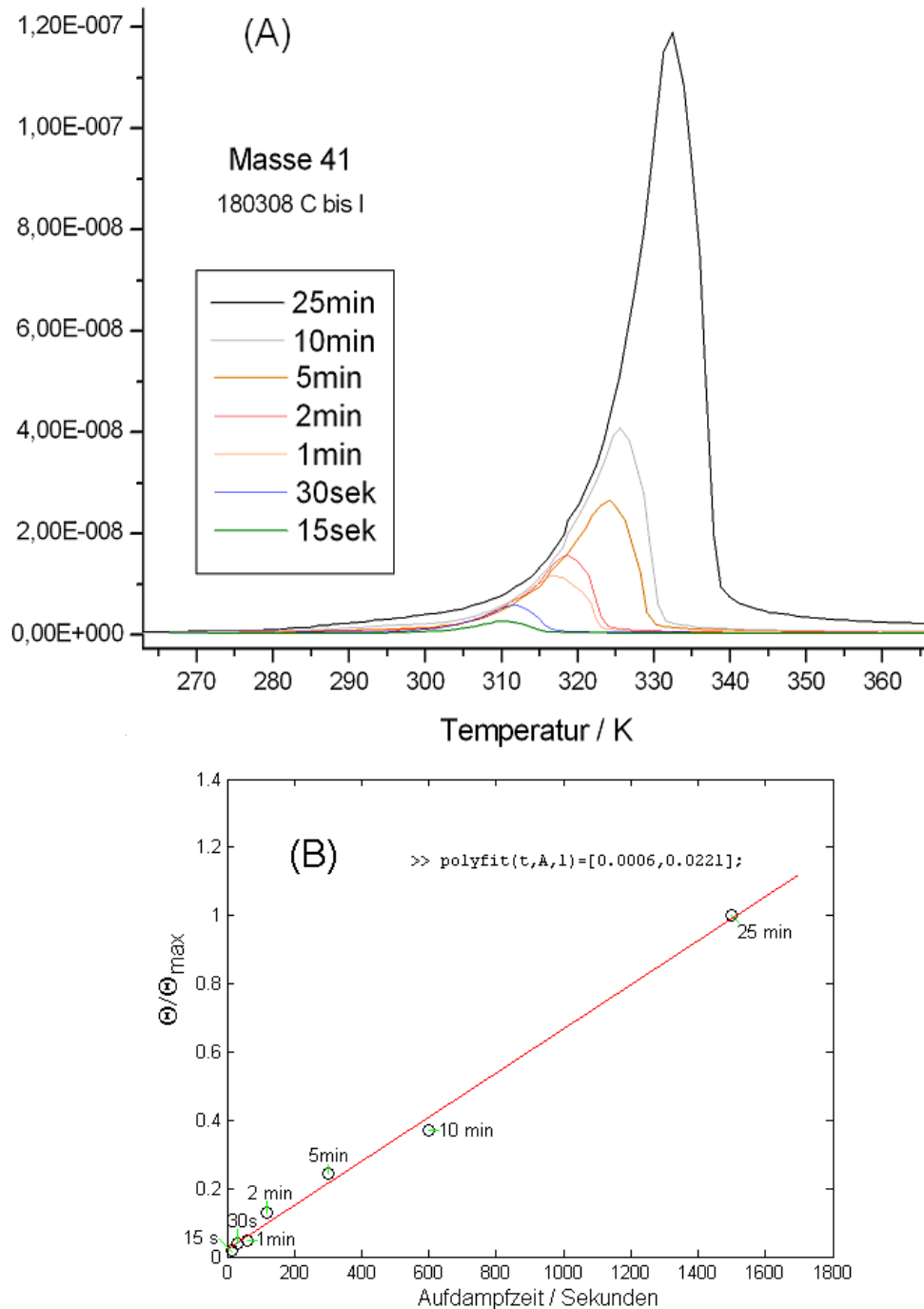


Abbildung 4.5: (A) Thermodesorptionsspektren der Masse 41 bei verschieden langer Exposition. (B) Aus den Spektren wurde die relative Bedeckung $\Theta/\Theta_{\max}$ errechnet (Fläche unter Kurve). $\Theta_{\max}$ ist die Bedeckung nach 25 Minuten Aufdampfzeit.

Das zu höheren Temperaturen wandernde Maximum und die gemeinsame Anstiegsflanke zeigt eine Desorption 0.Ordnung [16,46,47]. Der exponentielle Anstieg kann in einem Arrheniusplot als Gerade dargestellt werden. Dazu wird die Desorptionsrate, wie in Abbildung 4.6 ersichtlich, in Abhängigkeit von $1/T$ aufgetragen. Aus der Polanyi-Wigner Gleichung (Gl. 2.11) erhält man:

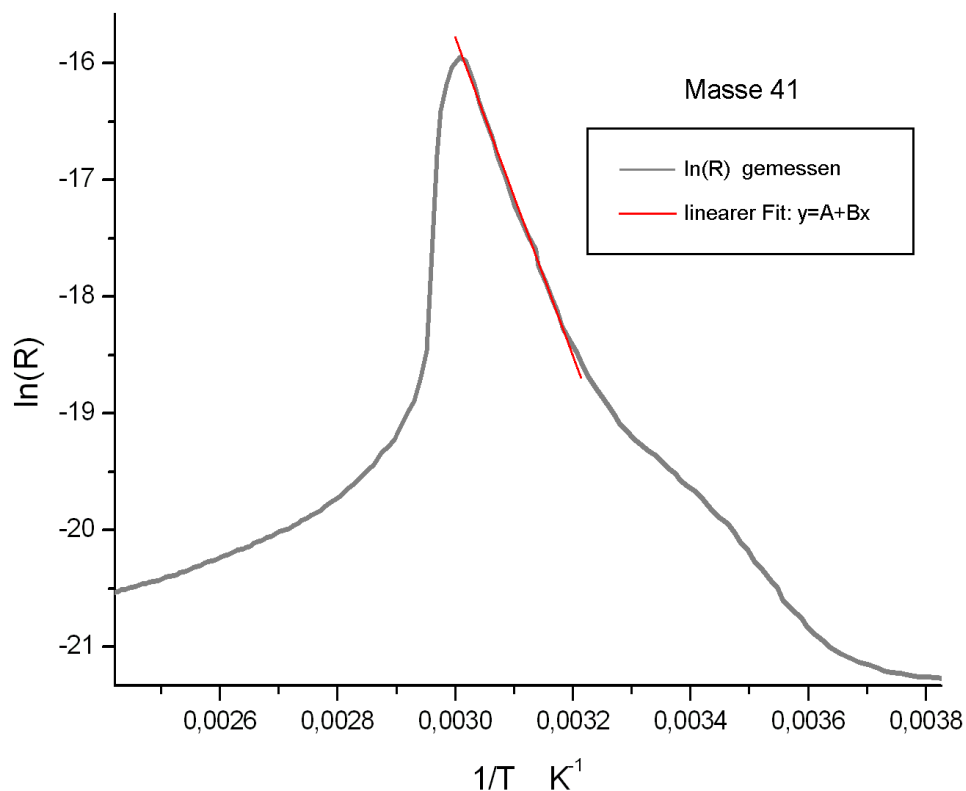
$$\ln\left(\frac{d\Theta}{dT}\right) = \underbrace{\frac{-E_{des}}{k}}_B \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\underbrace{\frac{\nu \cdot N_{max}}{\beta}}_A\right) \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Wie in Abbildung 4.6 gezeigt wird die Kurve im relevanten Bereich durch einen linearen Fit angeglichen. Man erhält die Desorptionsenergie¹ der Multilage aus [48]:

$$B = 13633 = \frac{E_{des}}{k} \Rightarrow E_{des} = 1,882 \cdot 10^{-19} \text{ J} \hat{=} 1,17 \text{ eV}^2$$

¹ k... Boltzmann-Konstante $k=1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ [38]

² 1eV = 1Elektronenvolt = $1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $1 \text{ J} = 6,24146 \cdot 10^{18} \text{ eV}$ [38]



Parameter	Value	Error		
A	25,12446	0,4702		
B	-13633,415	151,47437		
R	SD	N	P	
-0,99895	0,03613	19	<0.0001	

Abbildung 4.6 Desorptionsenergie berechnet aus dem Arrheniusplot der Masse 41 (aus dem File 180308I)

Um einen verlässlicheren Wert für die Desorptionsenergie zu erhalten wurden weitere Messungen ausgewertet und die Ergebnisse in der Tabelle 4.1 dargestellt. In der Tabelle ist ersichtlich welche Masse und welche Messung jeweils verwendet wurden. A und B sind die Parameter des linearen Fit's $y = A + Bx$. Die dazugehörigen Fehler sind als Error A und Error B angegeben. Die rechte Spalte beinhaltet die aus Gleichung 4.1 berechneten Werte für die Desorptionsenergie in Elektronenvolt. Im Histogramm (Abbildung 4.7) ist die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Messwerte um den Mittelwert von 1,15eV ersichtlich.

File	Masse	A	Error A	B	Error B	E _{des} / eV
180308I	M41	25,12446	0,4702	-13633	151	1,17479651
180308I	M55	23,71185	0,43511	-13205	139	1,13791447
180308I	M27	24,45366	0,69368	-13665	223	1,17755405
180308I	M45	22,52797	0,56637	-13243	181	1,14118904
180308I	M199	29,46535	0,3938	-15807	125	1,36213661
180308C	M41	22,89233	0,41829	-12967	131	1,11740529
180308C	M55	25,57087	0,38076	-13868	119	1,19504716
180308C	M27	20,57748	0,38274	-12472	121	1,07474966
180308C	M45	22,21514	0,30861	-13203	97	1,13774212
180308C	M199	19,69219	0,43377	-12704	140	1,09474179
180308L	M41	22,23221	0,32871	-12696	103	1,09405241
180308L	M55	24,41798	0,47146	-13417	147	1,15618314
180308L	M27	19,11182	0,28671	-11955	90	1,03019822
180308L	M45	20,38505	0,34605	-12558	109	1,08216053
180308L	M199	27,32216	1,00903	-15053	320	1,29716217
180308D	M41	24,65449	0,36362	-13578	114	1,17005699
180308D	M55	25,76437	0,86544	-13968	272	1,20366446
180308D	M27	17,64242	0,38943	-11594	122	0,99908976
180308D	M45	22,44511	0,36879	-13327	115	1,14842757
180308D	M199	22,07474	1,12481	-13524	358	1,16540365
Mittelwert:				-13322		1,14798378

Tabelle 4.1: Berechnung der Desorptionsenergie aus verschiedenen Massen und aus verschiedenen Messungen (180308C;180308D,180308I,180308L).

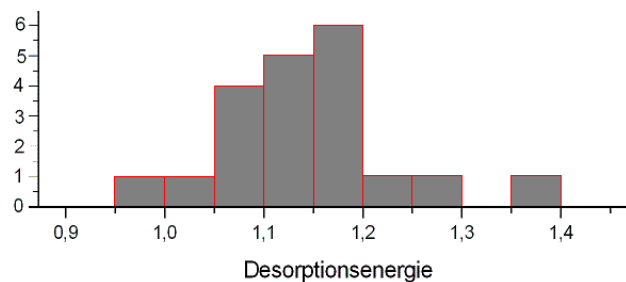


Abbildung 4.7 Histogramm der 20 Messwerte für die Desorptionsenergie

Somit erhält man eine Desorptionsenergie von:

$$E_{des} = (1,15 \pm 0,05) \text{ eV}^1$$

¹ ISO/BIPM-Leitfaden-Messunsicherheit Dr Wolfgang Kessel Braunschweig (berechnet mit GUM-Workbench)

Für die Bestimmung des Präexponentialfaktor ν muß die y-Achse kalibriert werden. Dies kann man aus dem Desorptionsspektrum für die gesättigte Monolage erhalten (siehe Kap. 4.3.5) Nimmt man an, dass eine Monolage aus $5 \cdot 10^{14 \pm 1}$ Teilchen/cm² besteht [48], so kann man aus dem Monolayerpeak (Fläche unter der Kurve) die Skala der absoluten Desorptionsrate kalibrieren. Daraus erhält man aus Gl. 2.11 einen Wert für den Präexponentialfaktor ν [48]:

$$\nu = 7.5 \cdot 10^{17 \pm 1} \text{ s}^{-1}$$

Der Monolagenpeak zeigt eine Desorption 0.Ordnung mit einem Maximum bei 503 K. Daraus kann man nun mit Hilfe der Redhead-Formel [27]

$$E_{des} = k_B \cdot T_{\max} \left(\ln \left(\frac{\nu \cdot T_{\max}}{\beta} \right) - 3.64 \right)$$

die Desorptionsenergie der Monolage berechnen.

$$E_{des} = 43,9 \text{ kcal/mol} = 183 \text{ kJ/mol} = 1,9 \text{ eV} [48]$$

4.3.3 Aufdampfrate bei verschiedenen Temperaturen der Quelle

Um das Wachstum viel dünnerer Schichten zu beobachten wurde die Temperatur der Quelle von 120°C auf 40°C erniedrigt. Die Verdampfungsrate ändert sich entsprechend der Hertz-Knudsen Gleichung:

$$\frac{dN_e(\text{netto})}{A \cdot dt} = \frac{p_v - p_h}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot kT}}$$

Der hydrostatische Druck p_h im Glasgefäß ist in unserer Anordnung nicht messbar. Nimmt man an, dass bei geöffnetem Ventil¹ der hydrostatische Druck viel kleiner ist als der Dampfdruck, so kann man die Verdampfungsrate angeben durch:

$$\frac{dN_e(\text{netto})}{A \cdot dt} = \frac{p_v}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot kT}}$$

Aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung kann man den Dampfdruck über einer Flüssigkeit abschätzen:

$$p_v(T) = p_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{kT}\right)$$

Daraus folgt:

$$\frac{dN_{e(1)}}{dN_{e(2)}} = \exp\left(\frac{E_{des}}{k} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \cdot \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (\text{Gl 4.1})$$

Setzt man nun für die Desorptionsenergie E_{des} den oben berechneten Wert von 1,15eV $\hat{=}$ $1.84 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ bzw. für E_{des} / k den Absolutwert der Steigung aus Tabelle 4.1 ein so erhält man:

$$\frac{dN_{e(1)}}{dN_{e(2)}} = \exp\left(13322 \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \cdot \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = 5130$$

Man kann also annehmen, dass bei 40°C die aufgebrachte Menge pro Zeiteinheit ca. um den Faktor 5000 geringer ist als bei 120°C. Allerdings ist das Material bei 40°C nicht mehr flüssig - der Schmelzpunkt liegt bei ca. 50°C.

¹ Das Ventil zwischen Vakuumkammer und Quellschmelze (Glasröhre) ist während des Aufdampfens geöffnet. Es wird hier angenommen, dass die meisten Moleküle der Gasphase durch das Ventil in die Vakuumkammer entweichen können, und dadurch der hydrostatische Druck viel kleiner ist als der Dampfdruck bei den verwendeten Temperaturen.

4.3.4 Feinstruktur des Multilagenbereichs

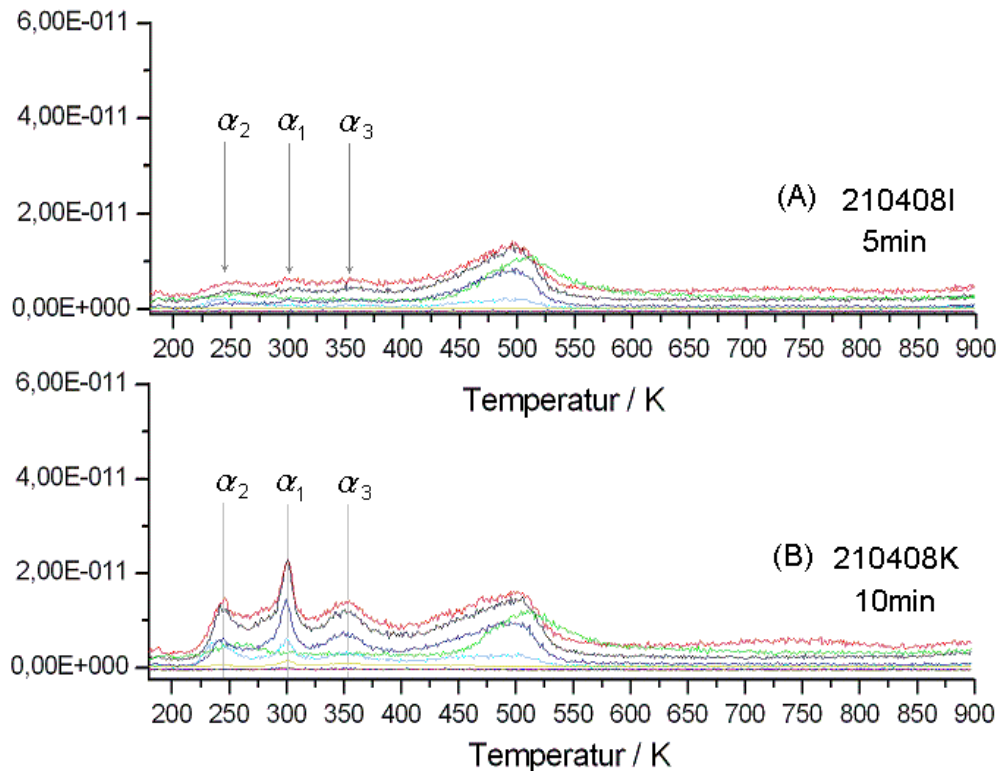


Abbildung 4.10: Thermische Desorptionspektren von MUA auf Goldfolie. Die Probentemperatur betrug während des Aufdampfens jeweils 200K, die Quelle war auf 40°C geheizt. Bedampfungszeit: (A) 5min (B) 10min.

In der Messreihe 210408 E bis L wurde die Probe auf 200K gekühlt während die Quelle auf 40°C geheizt wurde. Es wurde mit verschiedenen langen Expositionszeiten experimentiert (210408E: 10Sekunden; 210408F: 30Sekunden; 210408G: 1Minute; 210408H: 2Minuten; 210408I: 5Minuten; 210408K: 10Minuten; 210408L: 20Minuten). Einige dieser Spektren sind in Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 zu sehen.

In Abbildung 4.10 sieht man bei ca. 500K einen Monolayerpeak¹. Es ist erkennbar, dass dieser Peak bei doppelter Exposition sich nur mehr geringfügig vergrößert, während bei den Temperaturen 243K, 300K und 350K die Peaks α_1 bis α_3 zu wachsen beginnen.

¹ Die Bezeichnung Monolayerpeak ist angebracht, da die Desorptionsenergie größer ist als die des Multilayers und ein deutliches Sättigungsverhalten erkennbar ist. Die genauere Untersuchung des Monolayers erfolgt später.

Aus α_1 entwickelt sich der beliebig große Multilayerpeak, dies ist in Abbildung 4.12 schön zu sehen. Der Peak α_2 bei 243K zeigt Sättigungsverhalten und die Charakteristik einer Desorption 1.Ordnung. Eine mögliche Erklärung für diesen Peak ist eine Desorption von den Heizdrähten. Der dritte Peak α_3 verschwindet bei weiterer Bedeckung in der Flanke des stärker werdenden α_1 - Peaks und könnte durch schwach gebundene Moleküle zwischen der ersten und zweiten Lage zustande kommen

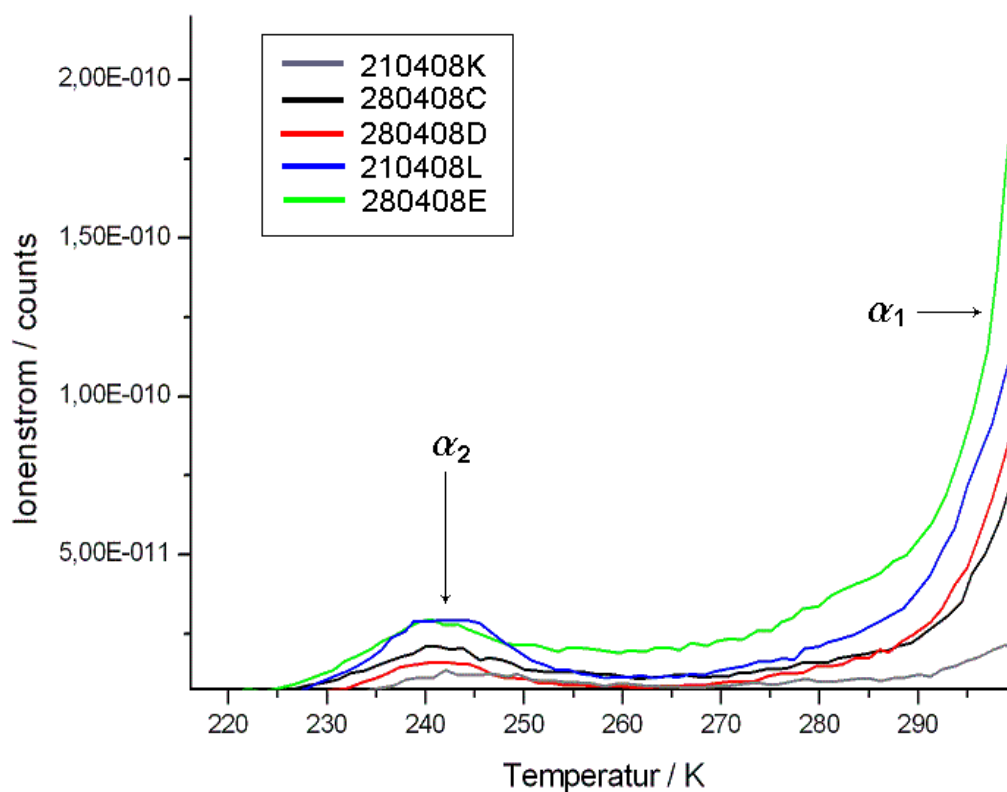


Abbildung 4.11 Man sieht den Peak α_2 bei wachsender Exposition. Zu erkennen ist der stark anwachsende Multilayerpeak bei ca. 300K. Der Peak bei 243K zeigt Sättigungsverhalten und die Charakteristik einer Desorption 1.Ordnung.

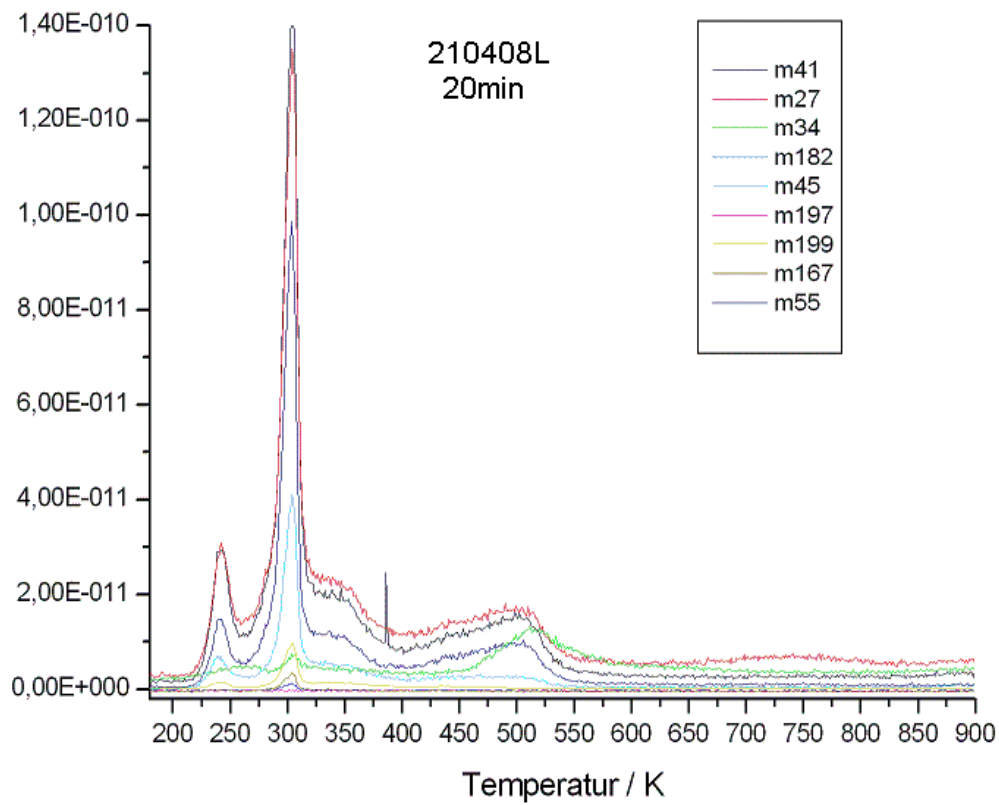


Abbildung 4.12: Thermische Desorptionspektren von MUA auf Goldfolie. Die Proben­temperatur betrug während des Aufdampfens jeweils 200K, die Quelle war auf 40°C geheizt. Bedampfungszeit: 20min.

4.3.5 Wachstum der Monolage

Da der Multilagenpeak α_1 einen starken Background im Spektrum erzeugt, wurde bei einer Proben temperatur von 320K aufgedampft. Durch die erhöhte Proben temperatur wird verhindert, dass sich eine Multilage ausbildet, wodurch die Monoschicht im Spektrum schöner zu sehen ist. In Abbildung 4.13 ist das Wachstum der Monolage bei verschieden langen Expositionszeiten zu sehen. Die Quelle wurde jeweils auf 43°C geheizt. Das Signal der Masse 199 ist gewöhnlich relativ schwach (siehe „Cracking Pattern“), daher wurde die Kurve 5-fach verstärkt um in der gewählten Darstellung deutlicher sichtbar zu sein. In den stärker ausgeprägten Spektren (10min und 20min) erkennt man eine Zweiteilung des Peaks. Die beiden Teile werden mit β_1 und β_2 bezeichnet. Der linke Teil β_1 hat ein ähnliches Bruchstückmuster wie die Multilage, während sich das Bruchstückmuster des Peaks β_2 deutlich davon unterscheidet.

Man nimmt an, dass das chemisorbierte MUA-Molekül sich entweder als ganzes Molekül vom Gold löst, oder dass die Bindung zwischen dem Schwefelatom und dem ersten Kohlenstoffatom aufgebrochen wird. Im zweiten Fall wird sich das Schwefelatom später von der Goldoberfläche lösen.

Bereich β_1 :

Die Masse 199 repräsentiert das MUA-Molekül mit dem Schwefelatom. Betrachtet man im Bereich β_1 das Verhältnis zwischen der Masse 199 und den geringeren Massen (M27, M41, M55) so sieht man, dass die Masse 199 relativ klein aber nicht Null ist.

Man kann dies so interpretieren: Ein Teil der Moleküle desorbiert ohne zu zerbrechen, wobei einige Wasserstoffatome¹ fehlen können, der andere Teil verliert das Schwefelatom, das zunächst noch an der Oberfläche haften bleibt².

¹ Wasserstoffatome können sehr leicht abgespalten werden. Bei einem Verlust eines Wasserstoffatoms spricht man daher nicht davon, dass das Molekül zerbricht.

² Die Masse 34 (sie repräsentiert den Schwefel) ist noch klein, sie wächst erst mit dem Peak β_2 .

Bereich β_2 :

Im Peak β_2 geht die Masse 199 gegen Null, und die Masse 34 wächst viel stärker als die Massen 41, 27, 55, und 45.

Interpretation: Der Schwefel löst sich von der Oberfläche, wobei die meisten Schwefelatome Wasserstoff, der an der Goldoberfläche reichlich vorhanden ist, an sich binden können. Es entsteht so Schwefelwasserstoff H_2S . Das Schwefelwasserstoffmolekül kann im Massenspektrometer zerbrechen (Cracking von H_2S). Daher kann im QMS atomarer Schwefel (Masse 32), HS (Masse 33) oder H_2S (Masse 34) detektiert werden. Ein Experiment an unserer Apparatur hat gezeigt, dass die drei Massen M32, M33 und M34 stark korreliert sind, das heißt, dass das Verhältnis zwischen den Massen größtenteils konstant bleibt. Das Signal der Masse 34 ist am größten, daher wurde diese Masse in unseren Spektren aufgezeichnet.

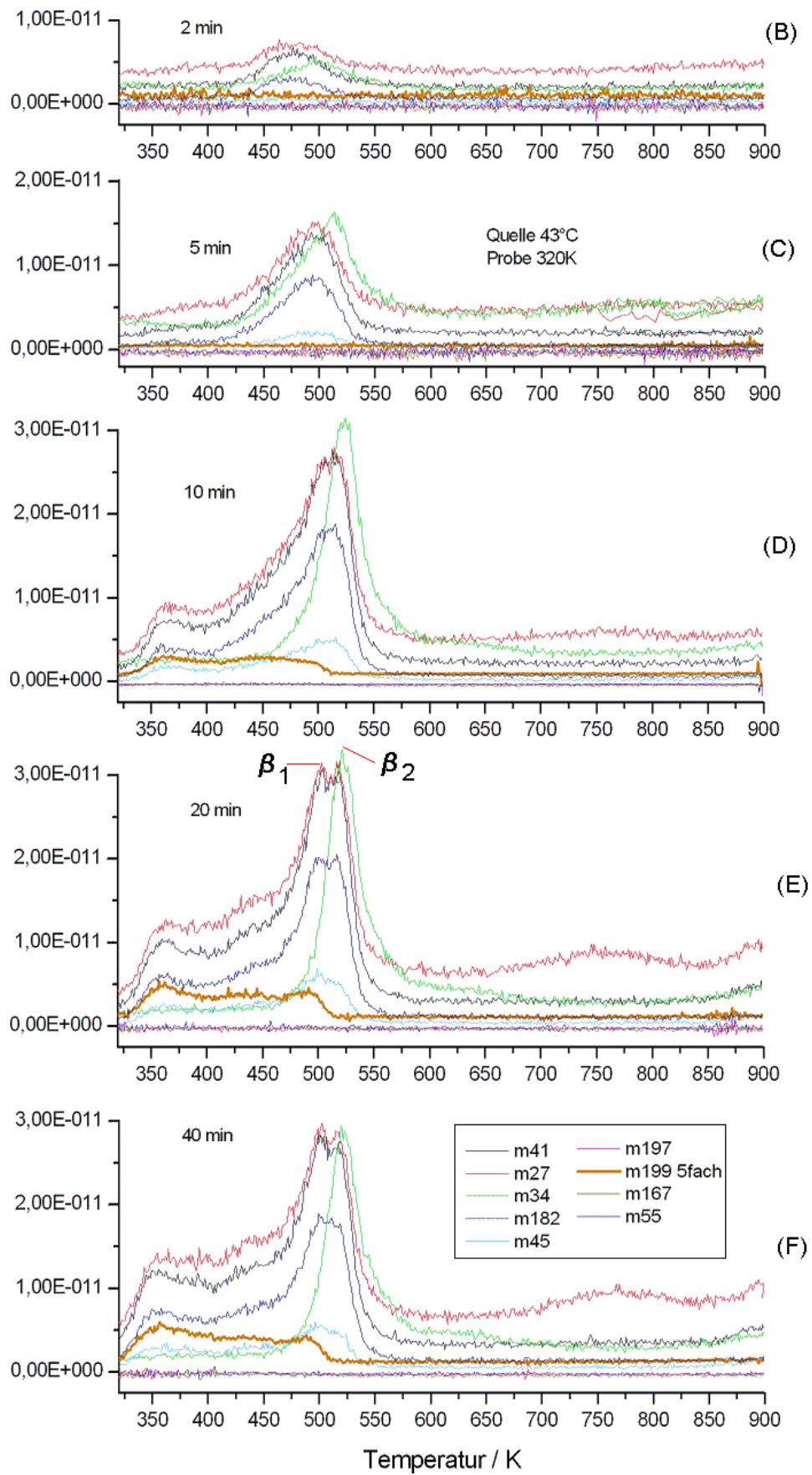


Abbildung 4.13: Wachstum und Sättigung der Monolage

4.3.6 Zeitliche Veränderung des Monolayers

Alle bisherigen Spektren wurden etwa 10min nach dem Bedampfen aufgenommen. Da der Druck in der Kammer während des Bedampfens ansteigt wurde so lange gewartet bis sich der Background stabilisiert hat, also ca. 10min. Wartet man nach dem Aufdampfen einige Tage, so verändern sich die Spektren.

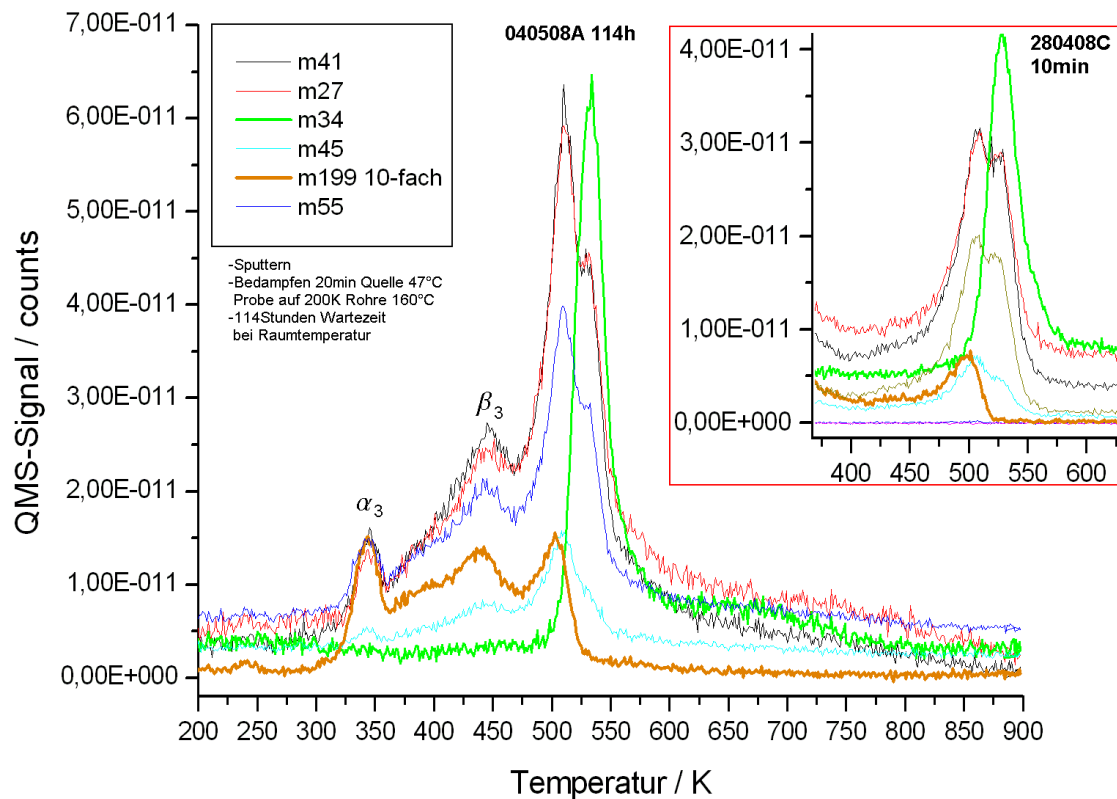


Abbildung 4.14: Beide Proben wurden gleich präpariert (Quelle 47°C; Probe 200K, Rohre 160°C, Bedampfungszeit 20min). Einziger Unterschied Wartezeit (rechts oben 10min bei 200K und links 114 Stunden bei Raumtemperatur)

In Abbildung 4.14 ist ersichtlich, dass sich die beiden Peaks β_1 und β_2 durch die lange Wartezeit nahezu verdoppeln. Anscheinend gibt es in der ersten Lage einen großen Anteil an Molekülen die zum Gold nur schwach gebunden sind und daher bei tieferen Temperaturen desorbieren. In der Literatur [10,49,50,51] wird die Schichtbildung von Thiolen auf Gold durch zwei Schritte beschrieben. Zunächst erfolgt eine ungeordnete Adsorption der Thiole und in einem zweiten Schritt erfolgt die Ordnung auf der Oberfläche [51]. Die zeitrelevanten Schritte sind das Aufbrechen der S-H Bindung [10] und die räumliche Umordnung (Ordnungsprozess dauert

Stunden bis Tage [46,51]). Bei etwa 450K wird nach der langen Wartezeit ein weiterer Peak β_3 sichtbar, dieser stammt möglicherweise von der zweiten Lage.

4.3.7 Auswirkung der Probentemperatur während des Aufdampfens.

Es wurden zwei Proben nahezu identisch präpariert (Gesputtert, Quelle 47°C, Aufdampfzeit 20min, Rohre 160°C, 18h Wartezeit zwischen Aufdampfen und TDS), nur die Probentemperatur während des Aufdampfens war verschieden (290408A 200K; 300408A 400K). In Abbildung 4.15 sind die Spektren der beiden Experimente dargestellt. Man erkennt, dass bei höherer Probentemperatur der Anteil der stärker gebundenen Moleküle größer ist, und weniger stark gebundene Moleküle selbstverständlich kaum auftreten (Peak α_3 verschwindet). Der Peak β_3 wird erst bei höherer Probentemperatur oder bei längerer Wartezeit sichtbar (siehe Abbildung 4.14).

Eine höhere Probentemperatur fördert die Mobilität und die Geschwindigkeit des Ordnungsprozesses. Allerdings fördert eine höhere Temperatur auch das Abdampfen schwach gebundener Moleküle von der Probenoberfläche. Daraus kann man annehmen, dass eine Temperaturerhöhung nicht unbedingt zum gleichen Ergebnis führt wie eine längere Wartezeit nach dem Bedampfen.

Für die Herstellung möglichst gut angeordneter Monoschichten ist es interessant die Probentemperatur und die Wartezeit hinsichtlich des Ergebnisses zu optimieren. Dies erfordert allerdings eine Vielzahl langwieriger Experimente, was den Rahmen dieser Diplomarbeit überschreiten würde.

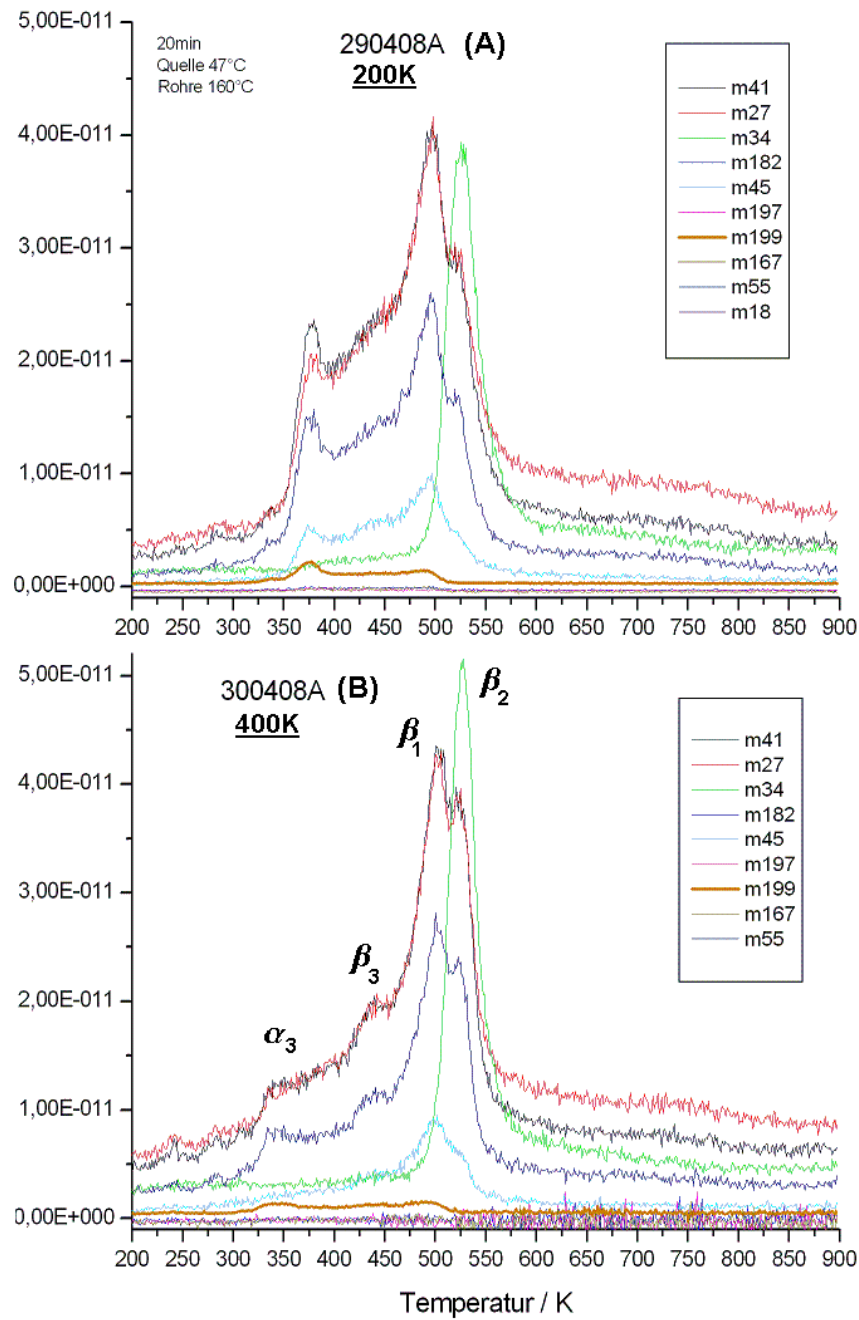


Abbildung 4.15 Auswirkung der Proben­temperatur auf den Monolayer. Die erhöhte Temperatur hat hier positive Auswirkungen auf die Stabilisierung der Monoschicht. Man erkennt dies an dem deutlich höheren Peak in der unteren Abbildung.

4.4 Experimente mit Gold(111) auf Glimmer

Alternativ zu den Experimenten mit der Goldfolie wurden auch Messungen mit goldbedecktem Glimmer durchgeführt. Die Goldoberfläche selbst bildet eine (111) Orientierung. Frau Johanna Stettner hat zahlreiche Versuche mit SAM's auf „Gold on Mica“ gemacht, die in einer Ethanollösung (Immersionsmethode¹) hergestellt wurden. Die Verwendung des gleichen Substrats ermöglicht uns den direkten Vergleich zwischen aufgedampften und nasschemisch hergestellten Schichten. Speziell sind wir an einem Peak bei ca. 710K interessiert, der bei den Versuchen von Frau Stettner oftmals beobachtet wurde. In Abbildung 4.16 wird die Topographie von Gold auf Glimmer mit jener der Goldfolie verglichen. Auf dem unteren Bild sieht man eine gestufte Fläche (Terrassen); die Bereiche zwischen den Stufen sind (111)-Flächen. Die mikroskopische Struktur der Goldfolie ist sehr stark von der Orientierung der Körner abhängig. Im oberen Bild sieht man einen Bereich auf der Goldfolie der im AFM sehr glatt aussieht, es gibt aber Bereiche auf der Folie die eine viel größere Rauigkeit aufweisen.

¹ (Immersion = Eintauchen) Selbstorganisierende Monoschichten können durch Eintauchen eines geeigneten Substrats in eine Lösung mit organischen Molekülen gebildet werden. In unserem Fall wird das Goldplättchen in Ethanol getaucht in dem MUA gelöst ist. Die Lösung ist dabei auf Raumtemperatur.

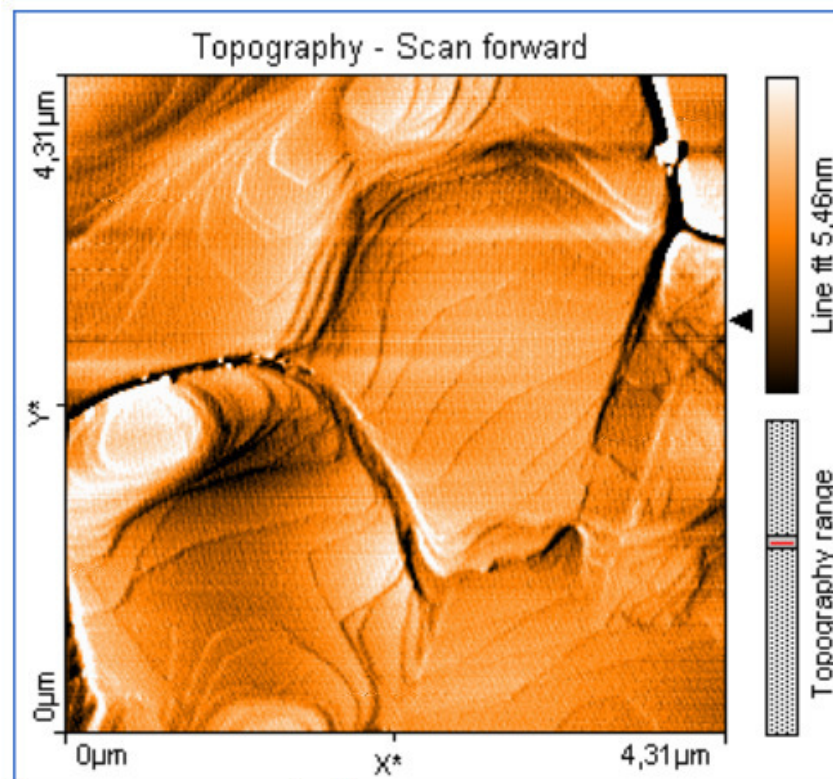
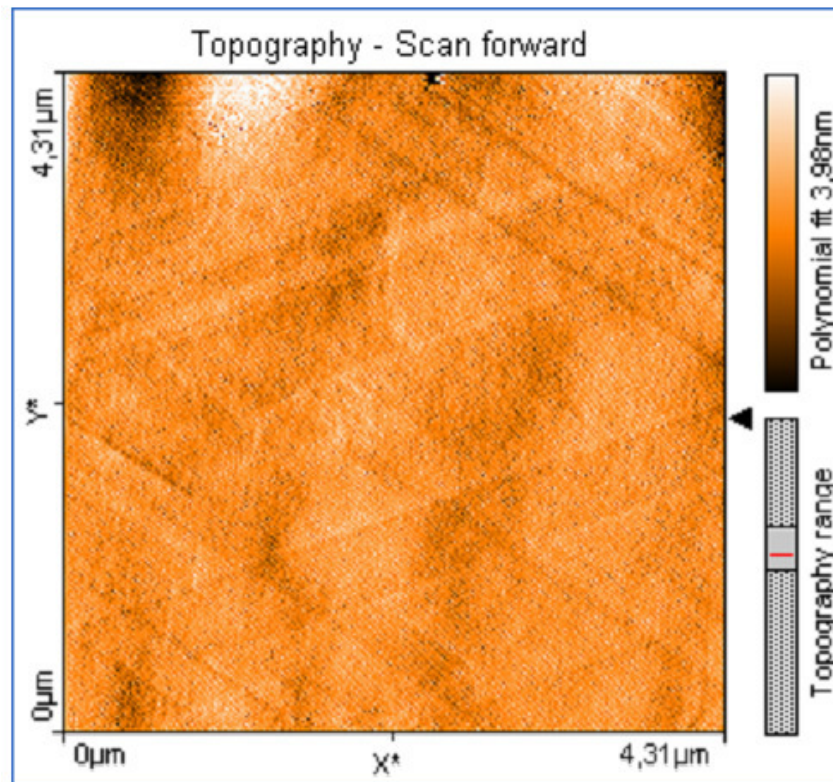


Abbildung 4.16: AFM Bilder von zwei Goldoberflächen. Oben sieht man eine polykristalline Goldfolie. Unten ist Gold(111) auf Glimmer zu sehen. Mit freundlicher Genehmigung von Johanna Stettner.

In Abbildung 4.17 ist das Thermodesorptionsspektrum einer extern präparierte Probe zu sehen. Das goldbeschichtete Glimmerplättchen wurde in üblicher Art und Weise nasschemisch mit MUA beschichtet. Auffällig ist dass die Peaks auf der Temperaturachse gestreckt erscheinen, dies könnte durch die Abweichung der Oberflächentemperatur von der gemessenen Temperatur am Heizplättchen herrühren. Der Einfluss des Glimmermaterials auf die Temperatur wurde in Kapitel 3 erörtert¹. Um die Temperaturskala besser angleichen zu können wäre eine direkte Messung der Oberflächentemperatur interessant. Man könnte auch versuchen in Gleichung 3.10 die Parameter empirisch zu bestimmen.

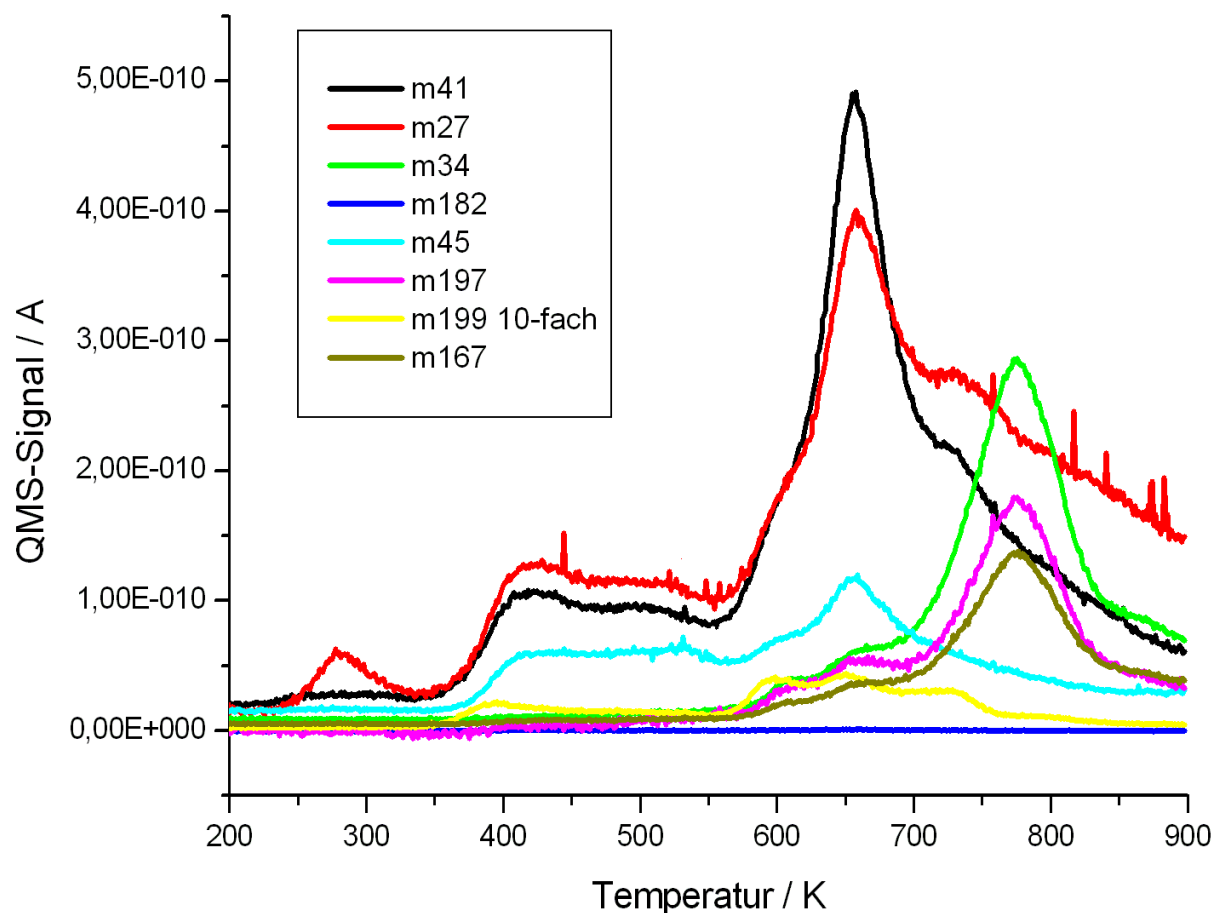


Abbildung 4.17 Thermodesorptionsspektrum von MUA auf goldbeschichtetem Glimmer. Vor dieser Messung wurde die Goldoberfläche nasschemisch mit MUA beschichtet.

¹ Nichtlineare Abweichung der Oberflächentemperatur von der gemessenen Temperatur.

Kapitel 5: Zusammenfassung

Die Erforschung selbstordnender dünner Schichten ist von allgemeinem Interesse für viele Bereiche der Wissenschaft. Auf unserem Institut werden in Zusammenarbeit mit anderen Universitäten und Instituten selbstorganisierende Monoschichten auf Thiolbasis untersucht. Diese Schichten werden sowohl in ethanolischer Lösung, wie auch in Vakuumanlagen durch PVD erzeugt. Das zweite Verfahren ist vor allem für die Erforschung der Schichtentstehung von Bedeutung, da der Wachstumsprozess gestoppt werden kann um Untersuchungen durchzuführen. Es stehen unmittelbar Methoden zur Verfügung, die nur im Ultrahochvakuum angewendet werden können. Im Zuge der fächerübergreifenden Forschung an diesen sogenannten „Selfassembled Monolayers“ war es sinnvoll am Institut eine eigene Vakuumkammer für Experimente mit organischen Materialien zu konstruieren.

In der Vakuumkammer sollte es möglich sein die Probenoberfläche durch Ionenbeschuss zu reinigen um sie anschließend in situ zu bedampfen. Mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers, einer Stickstoffkühlung und einer elektrischen Heizung mit Temperaturmessung und Regelung, soll es möglich sein Thermodesorptionsspektroskopie zu betreiben. Ein Augerspektrometer für die Untersuchung der Reinheit der Metalloberfläche, bzw. zur Untersuchung der aufgedampften Schichten wäre sinnvoll. Weiters soll die Möglichkeit gegeben sein andere Messmethoden durch die Nutzung freier Flansche zu implementieren.

Mit Hilfe der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik wurde die Apparatur mit den oben genannten Eigenschaften realisiert und ist seither mit Erfolg im Einsatz.

Nach der Fertigstellung galt es erste Erfahrungen im Umgang mit der Anlage zu sammeln. Dazu wurde versucht 11-Mercaptoundecanoic acid (MUA), ein organisches Material mit der Neigung an Edelmetalloberflächen geordnete Monolagen zu bilden, auf Goldfolie aufzudampfen. In Idealfall entsteht dabei eine durchgehende Schicht, in der sich die langkettigen Moleküle parallel und annähernd rechtwinkelig zur Goldoberfläche ausrichten. An der Oberfläche ordnen sich dann die Enden mit den funktionellen Gruppen der Moleküle an. Derartige Schichten können als Katalysator fungieren, und sind allgemein von großem Interesse für chemische Anwendungen und Experimente. Später wurden auch Experimente mit goldbeschichteten Glimmer durchgeführt.

Zu Beginn der Versuchsreihe wurden die Eigenschaften des organischen Materials (MUA) untersucht, dabei wurden dicke Schichten, sogenannte Multilagen, auf die Goldoberfläche aufgebracht und anschließend in das Massenspektrometer desorbiert. Dabei wurde das Bruchstückmuster („cracking pattern“) des MUA aufgezeichnet. Aus dem zeitlichen Verlauf der Desorptionsspektren konnte, durch Darstellung in einem Arrheniusplot und mit Hilfe der Polanyi-Wigner-Gleichung, die Desorptionsenergie (Verdampfungswärme) von MUA berechnet werden.

Durch Reduktion der Verdampfungstemperatur konnten dünne Schichten im Monolagen- und Submonolagenbereich erzeugt werden. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Proben temperatur und vor allem die Wartezeit nach dem Aufdampfen wesentlich die Ordnung der Monolage beeinflussen. Proben, die nach der Präparation über mehrere Tage in der Kammer belassen wurden, zeigten ausgeprägtere Peaks im Monolagenbereich. Offensichtlich benötigt der Ordnungsprozess nach dem Bedampfen viel Zeit. Bei diesem Prozess müssen sich die langkettigen Moleküle so ausrichten, dass das reaktive Ende zur Goldoberfläche zeigt. Erst dann ist der Übergang von der Physisorption zur Chemisorption, und damit zu einer festeren Bindung möglich.

Die durch PVD erzeugten Schichten wurden mit Schichten verglichen, die in einer Lösung aus MUA in Ethanol erzeugt wurden. Die unterschiedliche Signalstärke im QMS zeigt uns, dass die Oberfläche bei der PVD-Methode noch keineswegs gesättigt ist. Die Spektren der Monolagen sind bei den PVD-Schichten um den Faktor 10 kleiner als bei den Schichten die mit der Immersionsmethode erzeugt wurden.

Zu guter Letzt wurden während der Durchführung der Experimente zahlreiche Erfahrungen gesammelt, welche für weitere Arbeiten an der Apparatur eine Erleichterung darstellen. So stehen zahlreiche Maschinenparameter zukünftigen Benutzern zur Verfügung und müssen nicht erst mühsam eruiert werden.

Es bleibt somit zu hoffen, dass die Anlage noch lange Zeit ein nützliches Werkzeug für die Arbeitsgruppe Oberflächenphysik ist.

Literatur

- [1] J.N. Israelachvili; *Intermolecular & Surface Forces*; Academic Press (1991)
- [2] M. Haughney, M. Ferrarion, I. R. McDonald; J. Phys. Chem. 91, 4934 (1987)
- [3] C. Winter; Dissertation: *Chemische Dampfabcheidung von Gold, Kupfer und Aluminiumoxid auf Selbstorganisierten Monolagen*; Ruhr Universität Bochum (2000)
- [4] P. Nielaba; Report: *Monte Carlo-Simulationen von Festkörper-Nano-Strukturen, Phasen und Phasenübergängen in eingeschränkter Geometrie*; Universität Konstanz (2004)
<http://www.uni-konstanz.de/sfb513/reports/1999-2001/A11.pdf>
- [5] R. Arnold; Dissertation: *Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen*; Universität Bochum (2001)
- [6] F. Bretthauer; Dissertation: *Photoschaltbare Azobenzol-modifizierte selbstorganisierte Monoschichten auf Gold(111)-Oberflächen*; Universität Kassel (2007)
- [7] Y. Shon, T. R. Lee; J. Phys. Chem. B. 104, 8182 (2000).
- [8] G. M. Badin; *Self-Assembled Monolayers on Gold Substrates - Structure and Characterization*; VDM-Verlag (2008).
- [9] A. Bashir; Dissertation: *Growth and Structural Characterization of Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Gold made from Functionalized Thiols and Selenols*; Ruhr-Universität Bochum (2008)
- [10] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides; Chem Rev. 105, 1103 (2005).
- [11] N. Camillone, C.E. Chidsey, G. Liu, G. Scoles; J. Chem. Phys. 98, 3503 (1993).
- [12] C. Weißmantel, C. Hamann; *Grundlagen der Festkörperphysik*; Johann Ambrosius Barth Verlag (1995)
- [13] M. Mitte; Dissertation: *Rastertunnelmikroskopie zum Wachstum und zur Struktur dünner Cu-Schichten auf Ru(0001) im Temperaturbereich von 100 K bis Raumtemperatur*; Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2001)
- [14] Y. Joseph; Dissertation: *Spektroskopische Untersuchungen zur Oberflächenchemie von einkristallinen Eisenoxidfilmen*; Freie Universität Berlin (2001)
- [15] P. J. Kisliuk, J. Phys. Chem. 5, 78 (1958)

- [16] K. W. Kolasinski; *Surface Science*; Wiley-VCH (2001)
- [17] K. Christmann; *Introduction to Surface Physical Chemistry*; Springer Verlag (1991).
- [18] G. E. Poirier, E.D. Pylant; *Science* 272, 1145 (1996)
- [19] F. Rossel, P. Brodard, F. Patthey, N.V. Richardson, W.-D. Schneider; *Surf. Sci.* 602, L115 (2008).
- [20] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm; *Phys. Rev. B* 42, 9307 (1990)
- [21] M. Hansmann; Dissertation: *Elektronische Struktur niederdimensionaler Systeme an Oberflächen*; Freien Universität Berlin (2003)
- [22] G. E. Poirier ; *Langmuir* 15, 1167 (1999)
- [23] A.D. Vogt, T. Hann, T.P. Beebe; *Langmuir* 13, 3397 (1997).
- [24] G. Hähner, G. M. Kinzler, C. Wöll, M. Grunze, M.K. Scheller, L.S. Ceberbaum; *Phys. Rev. Lett.* 67, 851 (1991).
- [25] M. Godin, P.J. Williams, V. Tabard-Cossa, O. Laroche, L.Y. Beaulieu, R.B. Lenox, P. Grutter; *Langmuir* 20, 7090 (2004).
- [26] R.J. Gorte, *Catalysis Today* 28, 405 (1996).
- [27] P.A. Redhead, *Vacuum* 12, 203 (1962)
- [28] T. Kunstmann; Dissertation: *Untersuchung der Adsorption von organischen Molekülen*; Universität Duisburg Essen (2004)
- [29] K. Blaum, K. Wendt; Vorlesungsskript: *Massenspektrometrie und Teilchenfallen*; Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2008).
- [30] W. Umrath; *Grundlagen der Vakuumtechnik*; Leybold Vacuum (1997):
- [31] J.R. Chapman; *Practical Organic Mass Spectrometry*; Wiley-VCH (1993).
- [32] K.Oura, V.G.Lifshits, A.A. Saranin, A.V.Zotov, M.Katayama; *Surface Science* Springer Verlag (2003)
- [33] P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, N.C. MacDonald; "*Handbook of Auger Electron Spectroscopy*"; Physical Electronics Industries (1972)
- [34] H. Bubert, H.Jenett; *Surface and Thin Film Analysis*; Wiley-VCH (2002)
- [35] Datasheet AD594/AD595 Monolithic Thermocouple Amplifiers with Cold Junction Compensation; ANALOG DEVICES (1999)

- [36] Datasheet DCP02 Series; Miniature 2W Isolated unregulated DC/DC Converter; BURR-BROWN (1999)
- [37] P.A. Tipler; *Physik*; Spektrum Akademischer Verlag (1994)
- [38] H. Hänsel, W. Neumann; *Physik Band 1-4*; Spektrum Akademischer Verlag (1996)
- [39] D.R. Askeland; *Materialwissenschaften*; Spektrum Akademischer Verlag (1996)
- [40] G. Gottstein; *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*; Springer-Verlag (2001)
- [41] B.S. Bokstein, M.I. Mendeleev, D.J. Srolovitz; *Thermodynamics and Kinetics in Material Science*; Oxford University Press (2005)
- [42] R. Gross, A. Marx; Vorlesungsskript: *Festkörperphysik 2008/2009*; Walther-Meißner-Institute (2008)
http://www.wmi.badw-muenchen.de/teaching/Lecturenotes/FKP/FKP_Kapitel6.pdf
- [43] Pfeiffer Vakuum; Technische Beschreibung: *Compact Cold Cathode Gauge*;
<http://slsbd.psi.ch/vacuum/manuals/IKR270-Penning.pdf>
- [44] M. Schröder; Dissertation: *Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie an Thiol self assembly Monolagen auf Gold*; Wilhelms-Universität Münster (2006).
- [45] J. Stettner, P. Frank, T. Griesser, G. Trimmel, R. Schennach, E. Gilli, A. Winkler; *A study on formation and thermal stability of 11-MUA SAMs on Au(111)/mica and on polycrystalline gold*; Langmuir, 25, 1427 (2009)
- [46] O. Salomon; Dissertation: *Charakterisierung des Ladungstransfers von immobilisiertem Cytochrom c*; RWTH Aachen (2006)
- [47] L.H. Dubois, B.R. Zegarski, R.G. Nuzzo; J. Am. Chem. Soc. 112, 570 (1990)
- [48] P. Frank, F. Nussbacher, J. Stettner, A. Winkler; *SAMs of 11-MUA grown on polycrystalline Au-foils by physical vapor deposition in UHV*; Springer Proceedings in Physics, 129 (2009)
- [49] D.S. Karpovich, G.J. Blanchard; Langmuir 10, 3315 (1994).
- [50] O.K. Valet; Dissertation: *Formation and Properties of 2,3-Dimercapto-propanosulfate-Layers on Gold(111)*; Freie Universität Berlin (1999)
- [51] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo; J. Am. Chem. Soc., 111, 321 (1989).