

Präparation von Nanokristallen aus Gold auf
NaCl(100)-Oberflächen und ihre
Charakterisierung mittels
Rasterkraftmikroskopie und
Röntgendiffraktometrie bezüglich Form, Größe
und Ausrichtung

Arbeit zur
Erlangung des Bachelor of Science
der Fakultät für Physik
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Andreas Winter
aus Lemgo, Deutschland

Bielefeld, Oktober 2006

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen	8
1 Vorwort	9
2 Grundlagen	11
2.1 Beschichtungsverfahren	11
2.2 Au-Nanokristalle	12
2.3 Rasterkraftmikroskopie	14
2.3.1 Messmodi	15
2.3.2 Abbildungsfehler	16
2.4 Röntgendiffraktometrie	17
2.4.1 $\Theta/2\Theta$ -Verfahren	19
2.4.2 Rocking-Kurven	19
3 Geräte	23
3.1 Aufdampfanlage	23
3.2 AFM	26
3.3 Röntgenreflektometer	27
4 Auswertung der AFM-Daten	29
4.1 Bestimmung der lateralen Größe der Kristalle	29
4.2 Bestimmung der Kristallhöhe	30
5 Präparation der Kristalle	33
5.1 Spalten des NaCl-Kristalls	33
5.2 Aufbringung des Golds auf das Substrat	34
6 Ergebnisse	37
6.1 Einfluss der durchschnittlichen Schichtdicke auf die Kristalle .	37
6.2 Einfluss der Substrattemperatur auf die Kristalle	45
6.3 Einfluss eines elektrischen Potentials auf die Kristalle	50

7 Zusammenfassung	57
Literaturverzeichnis	61
8 Danksagung und eidesstattliche Erklärung	63

Abbildungsverzeichnis

2.1	Braggbedingung	18
2.2	$\Theta/2\Theta$ -Verfahren	20
2.3	Messung der Rocking-Kurve	21
3.1	Aufbau der Aufdampfanlage	24
3.2	Temperaturdifferenz	25
3.3	Probenheizung	26
4.1	Umwandlung eines AFM-Bilds	31
4.2	Histogramm zur Höhenbestimmung (geringer Bedeckungsgrad)	32
4.3	Histogramm zur Höhenbestimmung (hoher Bedeckungsgrad) .	32
5.1	Spalten der Salzkristalle	34
5.2	NaCl-Kristallstruktur	35
5.3	Kristallhalterung	36
6.1	Au-Kristalle bei 1, 2 und 4nm Schichtdicke	39
6.2	Röntgendiffraktometrie 2nm	40
6.3	Rocking-Kurve NaCl(200), 2nm	40
6.4	Rocking-Kurve Au(200), 2nm	41
6.5	Röntgendiffraktometrie 4nm	41
6.6	Rocking-Kurve NaCl(200), 4nm	42
6.7	Rocking-Kurve Au(200), 4nm	42
6.8	Lücken zwischen den Au-Kristallen	43
6.9	Schichtdickenabhängigkeit	44
6.10	Höhen bei unterschiedlicher Schichtdicke	45
6.11	Au-Kristalle bei unterschiedlichen Substrattemperaturen . . .	47
6.12	Höhenverteilung bei 200°C und 300°C	48
6.13	Röntgendiffraktometrie 300°C Substrattemperatur	48
6.14	Rocking-Kurve NaCl(200), 300°C	49
6.15	Rocking-Kurve Au(200), 300°C	49
6.16	Temperaturabhängigkeit	51

6.17 Au-Kristalle mit 4nm Schichtdicke bei 300°C	51
6.18 Au-Kristalle bei leichtem Gegenfeld	52
6.19 Au-Kristalle bei 150V Gegenfeld	53
6.20 Au-Kristalle bei 250V Gegenfeld	54
6.21 Au-Kristalle bei 400V Gegenfeld	54
6.22 Au-Kristalle bei 700V Gegenfeld	55
6.23 $\Theta/2\Theta$ -Messung mit Au(111)	55
6.24 Rocking-Kurve Au(111)	56

Tabellenverzeichnis

6.1	Kristallgrößen bei unterschiedlicher durchschnittlicher Schichtdicke.	43
6.2	Kristallgrößen bei unterschiedlicher Substrattemperatur.	50

Verwendete Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscope
CVD	Chemical Vapour Deposition
DXT	Dynamical X-Ray-Tracking
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MFM	Magnetic Force Microscope
PVD	Physical Vapour Deposition
RBS	Rutherford Backscattering
SNOM	Scanning Nearfield Optical Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
UHV	Ultrahochvakuum
XRD	X-Ray Diffraction

Kapitel 1

Vorwort

In den letzten Jahren wurde von einer japanischen Arbeitsgruppe [1, 2, 3] ein neues Verfahren zur Untersuchung von Struktur- bzw. Konformationsänderungen von Proteinen entwickelt. Diese neue Messtechnik, genannt „Dynamical X-Ray Tracking“ (DXT), besitzt das Potential, Strukturveränderungen von Proteinen im pm-Bereich bei einer Zeitauflösung von einigen ms zu ermöglichen. Bei diesem Verfahren werden ca. 10nm große Röntgenspiegel gezielt an bestimmte Bindungsstellen einzelner Proteinmoleküle, die auf einer Oberfläche immobilisiert sind, geheftet. Durch winkelaufgelöste Vermessung des an diesen Spiegeln reflektierten weißen Röntgenlichts ist es dann möglich, Rückschlüsse auf Strukturänderungen des Einzelproteins zu machen.

Als röntgenbeugende Spiegel sind Goldkristalle für diese Anwendung ideal geeignet. Einerseits besitzen sie auf Grund ihrer hohen Kernladungszahl ($Z=79$), verglichen mit anderen Elementen, bei gleicher Kristallgröße deutlich intensivere Beugungsreflexe bei Photonenenergien von einigen 10keV. Andererseits eignet sich Gold wegen seiner Reaktionsträgheit für den Einsatz in wässrigen Umgebungen, was bei Messungen an Proteinen essentiell ist.

Das Ziel dieser Arbeit war es, diese Au-Kristalle zu präparieren sowie zu charakterisieren. Zu diesem Zweck stand eine Aufdampfanlage zur Molekularstrahlepitaxie (MBE) zur Verfügung, in der Gold auf im Vakuum gespaltene NaCl-Kristalle aufgedampft wurde.

Bei der Charakterisierung der mit Gold bedampften NaCl-Kristalle hatten sich schon im Vorfeld eine Reihe von Fragestellungen ergeben, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt wurden.

Das Hauptziel war es, Präparationsparameter zu finden, bei denen sich ca. 10-15nm große einkristalline Au-Kristalle bilden. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Parameter während der Präparation variiert. Dazu zählten die Menge des aufgebracht Golds (Atome/cm²), die Substrattemperatur und das elektrische Potential des Substrates gegenüber dem Verdampfer. Die auf

den NaCl-Kristallen aufgewachsenen Au-Kristalle wurden im Anschluss auf ihre Größe (lateral sowie vertikal), ihre Kristallinität sowie die Ausrichtung der Kristalle bezüglich der NaCl-Kristallrichtungen untersucht.

Die Charakterisierungen der Kristalle erfolgten mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Röntgendiffraktometrie (XRD). Während das AFM Aussagen über die Ausdehnung der Kristalle im Ortsraum ermöglichte, konnten bei der Röntgendiffraktometrie Informationen indirekt aus dem Impulsraum der Röntgenphotonen gewonnen werden. Somit standen zwei grundsätzlich verschiedene Methoden zur Verfügung, die komplementäre Information über die Kristalle lieferten.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Beschichtungsverfahren

Zur Herstellung von Au-Kristallen ist eine Reihe von Beschichtungsverfahren verwendet worden. Dabei gibt es drei prinzipielle Möglichkeiten zur Beschichtung einer glatten Oberfläche [4]. Bei der *chemischen Gasphasenabscheidung* wird durch eine chemische Reaktion auf der Substratoberfläche ein Feststoff aus der Gasphase gebildet. Um dies mit Goldatomen durchzuführen, wäre also eine flüchtige Verbindung des Golds notwendig, die nicht bekannt ist, so dass dieses Verfahren nicht zur Anwendung kommen kann. Im Gegensatz dazu wird die *physikalische Gasphasenabscheidung* (PVD) zum Aufbringen von Goldschichten verwendet. Hierbei kondensiert die Schicht direkt auf dem Substrat [5]. Die PVD-Verfahren lassen sich in Verdampfungsverfahren, bei denen das Material thermisch, durch Elektronenstrahl oder durch einen Laser in die Gasphase überführt wird und Sputtertechniken, bei denen das Ausgangsmaterial mittels Ionenbeschuss zerstäubt wird, aufteilen. Alle Verfahren werden zur Herstellung von Goldschichten auch praktisch verwendet. Bei der *Molekularstrahlepitaxie* (MBE) handelt es sich um ein spezielles PVD-Verfahren, bei dem sich die Kristallstruktur der aufgedampften Schicht der des Substrats anpasst. Dazu ist es notwendig, dass die auf das Substrat auftreffenden Atome, Moleküle oder Cluster auf der Oberfläche diffundieren, was durch gezieltes Heizen des Substrates unterstützt wird, so dass sie an für sie energetisch günstige Stellen gelangen können und sich dort anlagern. Auf Grund der Bindungsenergien sind dies Stellen mit möglichst vielen Nachbarn, d.h. es kommt zur Kristallbildung. Beim Aufdampfen von Gold auf einen Isolator, kommt noch ein zusätzlicher Effekt dazu, da der Au-Strahl auch geladene Teilchen enthält [6]. Dies führt dazu, dass auf der Oberfläche geladene Kristalle entstehen, an die sich nun noch neutrale Au-Atome oder

Cluster anlagern, was die Kristallgröße einschränkt. Zusätzlich bewirkt die Abstoßung zwischen den einzelnen Kristallen die Entstehung von räumlich voneinander getrennten Kristallen.

2.2 Au-Nanokristalle

Das Kristallwachstum von Gold ist bereits oftmals in verschiedenen Zusammenhängen beschrieben worden. Dabei wurde jedoch zunächst zumeist die Kristallbildung und Art ihrer Orientierung in Abhängigkeit von der Art des Aufdampfverfahrens betrachtet. Auch wurden die Einflüsse des verwendeten Substrats und prinzipielle Veränderungen in der Aufdampftechnik, wie Abscheidetechniken unter Verwendung eines Lasers, beschrieben. Diese Untersuchungen erfolgten auch auf mehreren unterschiedlichen Substraten. In dieser Arbeit wird ein NaCl-Substrat verwendet, da es die Möglichkeit bietet, die Gold-Kristalle mit einem polaren Lösungsmittel leicht wieder von der Oberfläche zu trennen.

Doch erst in der jüngeren Vergangenheit wurden Abhängigkeiten von äußeren Parametern und ein Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden wie Rastertunnel-, Rasterkraftmikroskopie und Röntgendiffraktometrie beschrieben, ähnlich wie diese in dieser Arbeit dargestellt werden sollen. Dies trifft mit Hinblick auf die Anwendung auch auf Einzelmolekülbeobachtung unter Verwendung dieser Nanokristalle zu, wie sie auch Motivation für diese Arbeit gaben. Der aktuelle Stand der Wissenschaft, wie er sich durch die in diesem Zusammenhang gemachten Veröffentlichungen darstellt, soll in diesem Abschnitt festgehalten werden.

Kakati et al. [7] beschreiben die Orientierung der Kristalle bei schrägem Einfall des abgeschiedenen Golds. Der Einfallswinkel wurde zwischen 0 und 45° variiert und das Gold auf eine Glas- oder Stahloberfläche aufgedampft. Dabei wurde eine (111)-Orientierung der Goldkristalle beobachtet, die allerdings leicht gegen den Einfallswinkel des Goldstrahls verkippt war. Diese Verkipfung wuchs deutlich, als sich die Orientierung bei größeren Schichtdicken zum Index (211) verschob. Dabei wurde die Orientierung allerdings nur in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und der Schichtdicke, nicht aber von den Eigenschaften des Substrats beschrieben.

Auch die Untersuchung der Entstehung von Wachstumskeimen durch Harsdorff et al., hat bei der Arbeit eine Rolle gespielt. Bei diesen Experimenten wurde Gold unter einer Heliumatmosphäre auf eine NaCl(100)-Oberfläche aufgesputtert. Dabei wurde ein Vergleich zu Aufdampfexperimenten gezogen, der sich auf die Kristalldichte und Kristallgröße in Abhängigkeit von Aufdampftrate und Umgebungstemperatur bezieht. Dabei ergaben sich keine

Unterschiede im Wachstum, allerdings war die Zahl der Kristallkeime größer als in Aufdampfexperimenten, was darauf zurückgeführt wird, dass die gesputterten Atome Defektstellen im Substrat erzeugen, so dass sich mehr Entstehungskeime für Kristalle ausbilden [8].

Auch die Entstehung von Kristallen, die während einer elektrischen Entladung aufgebracht wurden, ist untersucht worden [9]. Dabei wurde vor allem eine direkte Abhängigkeit der Anzahldichte von der Dauer der elektrischen Entladung beobachtet: Die Anzahl der Kristalle nimmt mit größer werdender Entladungsdauer deutlich zu. Außerdem nahm der durchschnittliche Durchmesser der Kristalle in etwa gleichem Maße ab. Weiterhin wurden häufiger gleich orientierte und epitaktisch aufgewachsene Kristalle beobachtet, wenn die Entladung länger dauerte.

Diese Ergebnisse werden auch von einer Gruppe bestätigt, die ein entsprechendes Verhalten bei umgekehrten Bedingungen, also unter strikter Vermeidung des Auftreffens geladener Teilchen auf das Substrat, beobachtet hat. Dabei zeigte sich eine Verkleinerung der Anzahldichte und zunehmende Größe der Kristalle [10].

In jüngeren Arbeiten ist dann auch die Abhängigkeit der Strukturbildung von äußeren Parametern untersucht worden: So wurde Wachstum von abgedampftem Gold beschrieben, das durch Laserpulse von einer Goldplatte abgetragen wurde. Dabei wurden die auf einer NaCl(100)-Oberfläche entstehenden Gold-Kristalle durch Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) und Rutherford-backscattering (RBS) in Abhängigkeit von der Temperatur der Substratoberfläche untersucht. Hier wurde bei kleinen Schichtdicken zunächst ein inselartiges Kristallwachstum beobachtet, so dass die effektive Dicke zunächst übermäßig stark anstieg. Erst bei höheren durchschnittlichen Schichtdicken, temperaturabhängig zwischen 6 und 25nm, stimmten diese mit den effektiven Schichtdicken überein, so dass von einer kontinuierlichen Bedeckung ausgegangen werden konnte. Mit zunehmender Temperatur verstärkte sich dieser Effekt. Die beobachteten Kristalle wurden größer, die effektive Dicke stieg noch stärker mit der Menge des aufgetragenen Goldes und kontinuierliche Bedeckungen waren erst bei wesentlich höheren Schichtdicken von ca. 25nm beobachtbar [11]. Ferner wurde auch das Seitenverhältnis der Kristalle durch die Verwendung verschiedener Wellenlängen beeinflusst. Somit ist die Form der Kristalle durch Wahl der Energie des verwendeten Laserlichts beeinflussbar [12].

Außerdem sind auch Charakterisierungen der Kristalle durch die Beugung von Röntgenstrahlen durchgeführt worden. Diese Ergebnisse wurden mit Daten aus AFM-Messungen verglichen [6]. Durch die Röntgenbeugung werden vor allem Strukturinformationen, wie die gemittelte Größe der Kristalle, gewonnen. Dabei muss aber der Einfluss des Substrats berücksichtigt

werden. Da aus den STM-Messungen Informationen über die Größe direkt im Ortsraum zur Verfügung stehen, ist ein Vergleich der Ergebnisse dieser unterschiedlichen Messprinzipien möglich. Außerdem wird ein Vergleich mit 2Θ -Messungen beschrieben (siehe 2.4). In diesen Versuchen wurde Gold von 100nm Dicke auf Mica aufgebracht. Hieran wurden STM-constant-current-Messungen durchgeführt. Dabei wurde der Durchmesser der Gold-Cluster als Mittelwert über die verschiedenen Datensätze einer Probe gemessen. Die $\Theta/2\Theta$ - und Rocking-Kurven-Messungen wurden an den gleichen Proben mit einem Röntgenreflektometer mit $\text{Cu-}K_\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Dabei wurden nur Au(111)-Reflexe festgestellt. Weiterhin wurde ein Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite der Rocking-Kurven und der durchschnittlichen lateralen Ausdehnung der Kristalle hergestellt, wie er auch für diese Arbeit angenommen wurde. Daraus ergab sich eine homogene Verteilung der Kristalle auf dem Substrat und eine mit der Substrattemperatur wachsende Größe der Nanokristalle. Dabei wurde eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus Röntgenbeugung und STM-Messung festgestellt.

Ein weiteres Ziel der Röntgenexperimente ist es, die Informationen nicht aus dem Ensemble der Kristalle zu gewinnen, sondern unter definierten Bedingungen Röntgenstrahlung auch an einzelnen Nanokristallen zu beugen. Dabei ist es gelungen, mit dieser Technik, die als diffracted x-ray tracking (DXT) bezeichnet wird, die Brownsche Bewegung einzelner Nanokristalle zu beobachten [1]. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Methode geeignet ist, an Hand der Reflektion an den Kristallen, Konformationsänderungen von Molekülen nachzuweisen, an die diese Kristalle gebunden sind. Diese Technik ist insbesondere der Verwendung in biologischen Systemen zugeordnet. Hierbei wurden Gold-Nanokristalle von 20-30nm Durchmesser in einem intensiven Röntgenstrahl einzeln beobachtet, die an ein Myosin-Molekül gebunden wurden [2, 3].

2.3 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (AFM) ist ein 1986 durch Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber entwickeltes Rastersondenmikroskop, das eine Weiterentwicklung des bereits 1979-1982 entwickelten Rastertunnelmikroskops (STM) darstellt. [13, 14] In beiden Fällen wird ein mechanischer Sensor in sehr geringen Abstand von der zu untersuchenden Probe gebracht, um eine distanzabhängige Größe zu messen, über die dann der Abstand zwischen Probe und Spitze konstant gehalten wird. Dies ermöglicht eine Abbildung praktisch beliebiger Oberflächen im Ortsraum, was vor diesen Entwicklungen noch prinzipiell unmöglich war. Nach dem Rastertunnelmikroskop wurden ei-

nige verschiedene Rastersondenmikroskope entwickelt, die auf dem gleichen Prinzip beruhen und sich in der Art der physikalischen Wechselwirkung unterscheiden. Besonders geeignet sind neben dem Tunnelstrom (STM) und der Kraft (AFM) zum Beispiel eine magnetische Wechselwirkung bei der Magnetkraft- (MFM) oder eine Lichtwechselwirkung bei der optischen Rasternahfeldmikroskopie (SNOM) [15].

Die Tunnelmikroskopie ist jedoch auf leitfähige Proben beschränkt. Die Feststellung, dass hierbei jedoch auch Pauli- sowie in größerem Abstand van-der-Waals-Kräfte wirken, führte zur Entwicklung des Rasterkraftmikroskops (AFM). Hierbei nutzt man die Wechselwirkung zwischen einer Messspitze, die an einer Blattfeder - dem sog. Cantilever - befestigt ist und der Oberfläche der zu untersuchenden Probe. Dies hat den Vorteil, dass die Messungen nicht mehr auf leitfähige Proben beschränkt sind. Der Cantilever wird hierbei zeilenweise über die Oberfläche geführt, wobei er verbogen wird. Hierfür nutzt man einen piezoelektrischen Scanner, der die Spitze über die Probenoberfläche bewegt. Die daraus resultierende Auslenkung des Cantilevers wird mit einem Laser hochaufgelöst gemessen, indem man ihn auf den Cantilever richtet und den reflektierten Strahl mit einem Photodetektor orts aufgelöst detektiert.

Die Auflösung ist dabei durch die Schärfe des Sensors (Radius R), den Abstand zwischen Spitze und Probe (d) und die Art der Wechselwirkung begrenzt. Die wichtigsten langreichweitigen Wechselwirkungen sind dabei die van-der-Waals-Wechselwirkungen, während bei kleineren Abständen Coulombkraft und Pauli-Abstoßung zwischen Spitze und Probe die größte Rolle spielen. Welche Wechselwirkung im praktischen Fall zur Auslenkung des Cantilevers führt, hängt vom verwendeten Messmodus ab. Die beiden wichtigsten Messmodi, der sog. *contact-mode* und der *dynamic-force-mode* sollen im Folgenden kurz beschrieben werden [16].

2.3.1 Messmodi

Zur Messung mit dem Kraftmikroskop stehen zwei prinzipiell verschiedene Messmodi zur Verfügung. Im *contact-mode* steht die Messspitze direkt mit der Oberfläche der Probe in Kontakt. Die Wechselwirkung ist also im Wesentlichen durch die Pauli-Abstoßung bestimmt. Dabei werden noch zwei unterschiedliche Regelungen unterschieden. Im *constant-height-mode* wird die Oberfläche mit konstanter z -Koordinate der Messspitze abgerastert. Der Cantilever verbiegt sich der Oberflächenstruktur folgend und man erhält ein direktes Abbild der Oberfläche. Die Normalkraft ist dabei proportional zur Auslenkung mit der Federkonstante des Cantilevers als Proportionalitätskonstante. Da hierbei natürlich große Kräfte auf den Cantilever wirken,

ist dieses Verfahren nur für sehr glatte und stabile Oberflächen geeignet.

Im *constant-force-mode* wird im Gegensatz dazu die Höhe der Cantilever-Aufhängung durch ein Stellelement so verändert, dass die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche gleich bleibt. Dies begrenzt allerdings die Scangeschwindigkeit durch die endliche Reaktionsgeschwindigkeit des Regelkreises.

Die Kraft zwischen Spitze und Probe ist gegeben durch

$$F = K\sqrt{Rd^3}$$

mit dem Radius R des Kontaktbereichs, dem Abstand d zwischen Spitze und Probe und dem effektiven Elastizitätsmodul K [17].

Im Gegensatz dazu werden im *dynamic-force-mode* keine nennenswerten Kräfte auf die Oberfläche ausgeübt und die Höheninformation lässt sich direkt aus der Stellung der Piezos gewinnen. Dazu wird der Cantilever von außen zu Schwingungen angeregt, deren Frequenz etwas oberhalb der Resonanzfrequenz des Systems liegt. Wenn sich die Spitze dann der Probe nähert, wird diese Schwingung durch die anziehenden van-der-Waals-Kräfte gedämpft. Dadurch wird die Federkonstante im Vergleich zu der des freien Cantilevers verändert. Die Amplitude der Schwingung dient dann als Maß für den Abstand zur Oberfläche. Dieser Modus wird praktisch nur im *constant-force-mode* betrieben. Hierbei wird die Oberfläche durch die Messung im Idealfall nicht verändert, da sich Spitze und Probe nicht berühren. Nachteile dieser Betriebsart sind die hohen Anforderungen an die Stellelemente, da das Potential der Wechselwirkung proportional zu d^{-6} abfällt. Dies schränkt zum einen die Scangeschwindigkeit nochmals ein und auch die Auflösung wird hierbei verringert, da es sich um eine langreichweitigere Wechselwirkung handelt. [18]

Weiter soll auf diesen Messmodus nicht eingegangen werden, da er während der hier beschriebenen Arbeit nicht eingesetzt wurde. Die Messungen an den Goldschichten erfolgten ausnahmslos im *contact-mode*.

2.3.2 Abbildungsfehler

Die Auflösung eines AFM ist durch Abbildungsfehler begrenzt. Dafür gibt es vier prinzipielle Ursachen: Die Hysterese, den Einfluss der Cantilever-Geometrie, den Kriech-Effekt und das sog. Cross-Coupling. Diese lassen sich danach ordnen, dass Hysterese, Kriech-Effekt und das Cross-Coupling das Bild auf Grund nichtlinearen Verhaltens verzerren, während der Einfluss der Cantilever-Geometrie eine Auflösungsbegrenzung darstellt [19].

Unter der Hysterese versteht man die Tatsache, dass die zur Steuerung verwendeten Piezokristalle nicht in beide Richtungen auf gleiche angelegte

Spannung mit gleicher Auslenkung reagieren, was in einer leichten Nichtlinearität des Kristalls begründet liegt. Auch der Kriech-Effekt ist ein Einfluss, der sich auf die Eigenschaften des Piezos bezieht. Er bezeichnet die Tatsache, dass bei erneuter Annäherung des Cantilevers an die Probe trotz gleicher Parameter nicht wieder exakt derselbe Bereich abgebildet wird. Die Ursachen sind dabei ähnlich wie bei der Hysterese. Und unter dem Cross-Coupling versteht man die Tatsache, dass die Piezokristalle nicht in allen drei Raumrichtungen unabhängig voneinander bewegt werden können. Vielmehr verursacht die Verschiebung in einer Koordinate auch eine Bewegung senkrecht dazu, die aber bei der Auswertung nicht berücksichtigt wird.

Der Einfluss der Spitzengeometrie auf die Bildinformation entsteht, da eine Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche gemessen wird. Also spielen die Formen beider Teile eine Rolle bei der Bildentstehung. Dabei fasst man das entstehende Bild als Faltung zwischen der Strukturinformation von der Oberfläche und einem Formfaktor zur Beschreibung der Messspitze zusammen. Hier handelt es sich also um einen Fehler, der eine tatsächliche Auflösungsbegrenzung darstellt und damit von grundsätzlich anderer Natur ist, als die zuvor angeführten Fehler. Alle genannten Fehler können unter Verwendung bildverarbeitender Software zum Teil kompensiert werden [20].

2.4 Röntgendiffraktometrie

Bei Röntgenstrahlung beobachtet man, wie bei jeder elektromagnetischen Strahlung, Beugungserscheinungen, wenn sie auf ein geeignetes Beugungsgitter fällt. Geeignet bedeutet, dass die Strukturen des Gitters von ähnlicher Größenordnung sind, wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Daher ist zur Untersuchung der Gitterstruktur von Kristallen Röntgenbeugung besonders gut geeignet.

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wird eine Röntgenröhre verwendet. Darin wird ein feiner Elektronenstrahl mit einer angelegten Spannung von einigen kV auf eine hochreine Metallanode beschleunigt [21]. In den oberen Schichten der Anode wird dann durch zwei Prozesse Röntgenstrahlung erzeugt: Die Elektronen werden in den Feldern der Metallionen gebremst, wobei kinetische Energie zum Teil in Strahlung umgesetzt wird. Dieser Anteil der Strahlung weist eine kontinuierliche Energieverteilung auf und wird als *Bremsstrahlung* bezeichnet. Der zweite Teil ist die in diesem Fall relevante *charakteristische Röntgenstrahlung*, die durch Ionisierung der Metallionen entsteht. Dabei wird ein Elektron aus einer der unteren Schalen im Metall entfernt. Der dadurch entstehende Zustand ist instabil und zerfällt sofort durch den Übergang eines Elektrons aus einer höheren Schale. Dadurch entsteht

Strahlung genau definierter Wellenlänge. Wird z.B. ein Elektron der K-Schale ($n=1$) entfernt und durch eines aus der L-Schale ($n=2$) ersetzt, spricht man von K_α -Strahlung. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und der Auswahlregel für den Übergang erklärt sich, dass man ein Dublett von benachbarten Wellenlängen erhält. Hier spricht man von K_{α_1} - und K_{α_2} -Strahlung.

Da für die in dieser Arbeit gemachten Beugungsexperimente monochromatische Strahlung nötig ist, nutzt man die stärkste Linie des charakteristischen Spektrums, während man versucht Strahlung aller anderen Wellenlängen zu unterdrücken. Dabei handelt es sich um die K_α -Linie [21]. Dazu verwendet man einen Kristallmonochromator bei dem eine dünne Einkristallplatte in einer bestimmten Orientierung in das Röntgenlicht gebracht wird, so dass nur eine feste Wellenlänge die Bragg-Bedingung erfüllt und somit nur eine Wellenlänge den Monochromator verlässt.

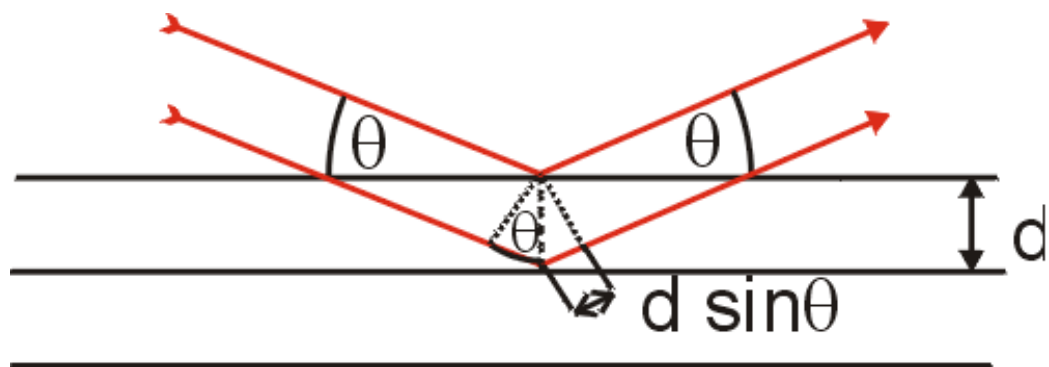


Abbildung 2.1: Ableitung der Bragg-Gleichung $2d\sin\theta = n\lambda$; d ist der Abstand aufeinanderfolgender, paralleler Netzebenen und $2\pi n$ die Phasendifferenz zwischen den Strahlen (nach [22]).

Die so monochromatisierte Röntgenstrahlung wird auf den zu untersuchenden Kristall geleitet, wo die Atome zu erzwungenen Schwingungen angeregt werden und ihrerseits Röntgenlicht gleicher Energie emittieren.[23] Konstruktive und destruktive Interferenz dieser Sekundärwellen führt zu der beobachteten Beugung, die nur unter einem Winkel stattfindet, bei dem die Spiegelbedingung erfüllt ist und der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, so dass die an der nächsten tiefer im Gitter liegenden Ebene reflektierte Welle konstruktiv mit der primär reflektierten Welle interferiert. Dies ist in Abb. 2.1 dargestellt. Wenn man berücksichtigt, dass der Gangunterschied gegeben ist durch $2d\sin(\Theta)$, ergibt sich unmittelbar die

Bragg-Bedingung

$$2d \sin(\Theta) = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots).$$

Damit ist also für jeden festen Netzebenenabstand und eine feste Beugungsordnung der Winkel Θ eindeutig festgelegt. Um den Parameter n nicht verwenden zu müssen, ordnet man jeder echten Netzebenenschar mit der Gitterkonstanten d zusätzliche Netzebenen d/n zu, so dass jeder Reflex durch die Angabe von drei Indizes eindeutig beschrieben ist. Echte Netzebenen unterscheiden sich dabei von fiktiven dadurch, dass ihre Indizes keinen gemeinsamen Teiler haben, da ja die n -te Beugungsordnung durch Abstände d/n beschrieben wird. [23, 22]

2.4.1 $\Theta/2\Theta$ -Verfahren

Zur Vermessung der Kristalle wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet. Bei der Aufzeichnung eines üblichen Diffraktogramms wird der Kristall um einen Winkel Θ gegen die Strahlrichtung gedreht und der Detektor durch doppelte Winkelgeschwindigkeit ständig auf den Winkel 2Θ eingestellt. Das Verfahren wird auch als $\Theta/2\Theta$ – *Verfahren* bezeichnet. Die gemessene Strahlintensität wird als Funktion von Θ aufgezeichnet. Dort wo Maxima entstehen, ist die Bragg-Bedingung erfüllt und die Gitterkonstante ist direkt berechenbar. Dabei ist natürlich wieder zu beachten, dass zu einem Reflex mehrere mögliche Netzebenen existieren. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abb. 2.2 dargestellt.

Der Netzebenenabstand lässt sich beim kubischen Raumgitter besonders einfach berechnen. Man verwendet, da nur rechte Winkel vorkommen, das dreidimensionale Analogon zum Satz des Pythagoras:

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

So ergibt sich zum Beispiel der Winkel der Au(111)-Kristallebene als

$$d_{111} = \frac{0,408nm}{(1^2 + 1^2 + 1^2)^{1/2}} = \frac{0,408nm}{1,73205} = 0,236nm.$$

Daraus berechnet sich nach der Bragg-Bedingung der Bragg-Winkel zu $\Theta = \arcsin \frac{0,157nm}{2 \cdot 0,236nm} = 19,43^\circ$.

2.4.2 Rocking-Kurven

Das zweite verwendete Verfahren ist die Messung einer sog. Rocking-Kurve. Dabei handelt es sich um eine asymmetrische Beugungsuntersuchung. Die

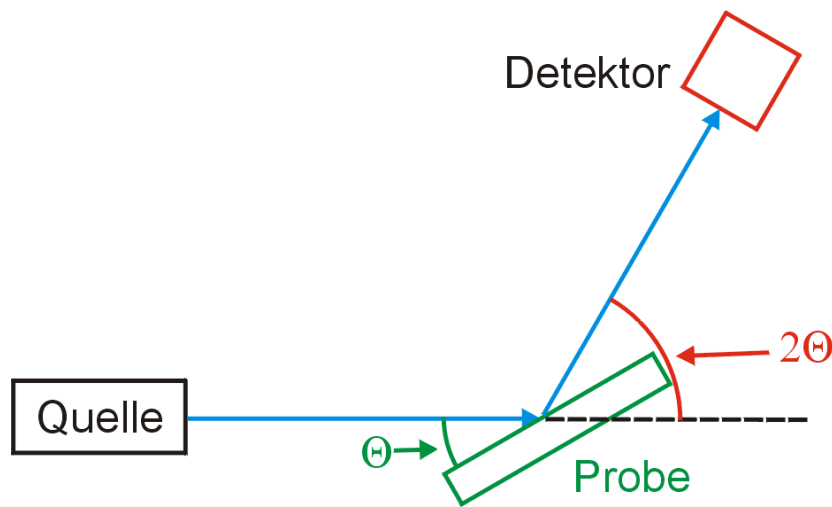


Abbildung 2.2: Skizze der Geometrie des $\Theta/2\Theta$ -Verfahrens. Der Detektor wird um den Winkel 2Θ (rot dargestellt) und die Probe um den Winkel Θ gedreht (grün dargestellt).

Bewegung der Probe ist hierbei von der Detektorbewegung entkoppelt. Der Detektor ist hierbei auf einen festen Bragg-Winkel fixiert, während die Probe in einem Intervall $\Delta\Theta$ um diesen Winkel gedreht wird. Die Aufzeichnung der Röntgenintensität in Abhängigkeit dieses Winkels wird als Rocking-Kurve bezeichnet. Die Halbwertsbreite der Kurve ist dabei ein Maß für die Größe der Kristalldomänen, die die gleiche Ausrichtung haben. Dies lässt sich theoretisch verstehen, wenn man annimmt, dass ein perfekter und unendlich ausgedehnter Kristall nur bei exaktem Bragg-Winkel reflektionsfähig ist. Die Kurve hätte in diesem Fall die Form einer Delta-Distribution. Endliche Ausdehnung und Fehler im Kristall führen jedoch zu einer verbreiterten Rocking-Kurve, die somit im Sinne einer Fourier-Transformation auch einen direkten Rückschluss auf die Größe des Kristalls ermöglicht.

Um auch hier zu einer quantitativen Aussage über die Kristallgröße zu kommen, werden die Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven vermessen. Sie sind, wie sich aus der kinematischen Beugungstheorie ergibt, antiproportional zur minimalen lateralen Ausdehnung der Partikel. Dabei ist dieser Zusammenhang gegeben durch

$$fwhm = \frac{\lambda}{2,25 \cdot L \cdot \sin \theta} [6].$$

Die Halbwertsbreite wird aus der Standardabweichung einer Gaußkurve bestimmt, die mit dem Datenanalyseprogramm „Origin“ durch bestmögliche

Anpassung an die Rocking-Kurve berechnet wird. Daraus ergibt sich die Halbwertsbreite als $w/0,62$, da w gerade die doppelte Standardabweichung bezeichnet. und damit die Größe der Kristalle parallel zur Oberfläche gemäß dem obigen Zusammenhang. Dabei erfolgt eine Anpassung an eine gaussförmige Rocking-Kurve, da diese aus der Theorie zu erwarten ist und sich sehr gut an die gemessenen Werte anpassen lässt [24]. Eine Skizze der Geometrien des Aufbaus ist in Abb. 2.3 dargestellt.

Prinzipiell muss hier nun noch der Einfluss des Substrats und des Aufbaus auf den Verlauf der Rocking-Kurve beschrieben werden, da der Verlauf des Röntgenstrahls ja durch die Geräteanordnung beeinflusst wird und dieser auch am Substrat gebeugt wird, so dass auch hier eine Veränderung der Rocking-Kurve zu erwarten ist. Mathematisch ergibt sich die gemessene Rocking-Kurve $E(x)$ als Faltung zwischen der Strukturfunktion $S(x)$ und der physikalischen Rocking-Kurve $P(x)$:

$$E(x) = \int S(x - y)P(y)dy$$

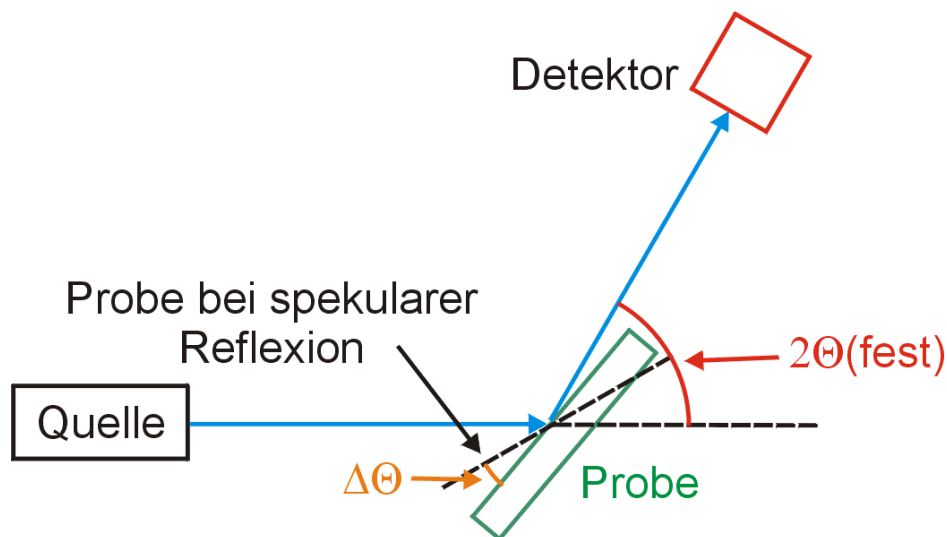


Abbildung 2.3: Skizze der Geometrie bei der Vermessung der Rocking-Kurven. Der Detektor ist fest auf den Winkel 2Θ (rot) eingestellt. Die Probe durchläuft die Winkel $\Theta + / - \Delta\Theta$ (grün/orange).

Kapitel 3

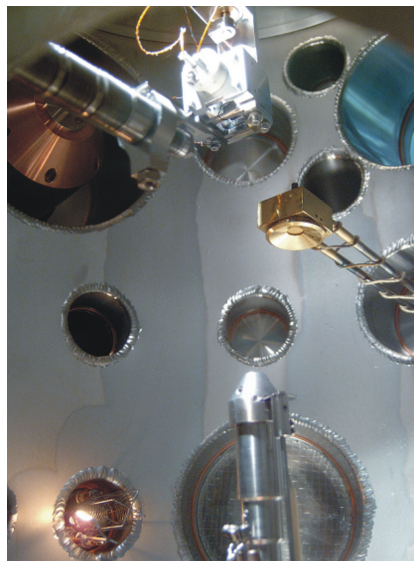
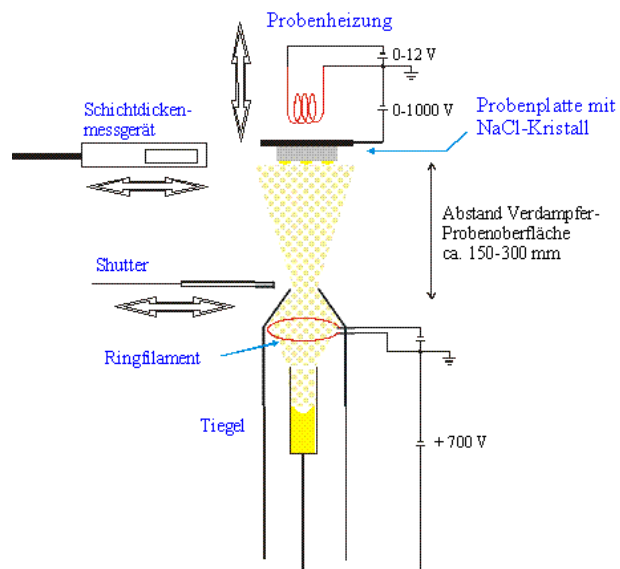
Geräte

3.1 Aufdampfanlage

Zur Herstellung der Kristalle wird Gold in einem Molekularstrahlepitaxieverfahren auf NaCl(100)-Oberflächen aufgebracht. Dies geschieht in einer Aufdampfanlage, die aus einer UHV-Kammer besteht, an deren unterem Ende sich ein thermischer Verdampfer befindet (siehe Abb.3.1). Oberhalb des Tiegels befindet sich ein Ringfilament, durch das einen Strom von 2A fließt, der durch leichte Variationen Emissionsströme zwischen 30 und 44mA ermöglicht. Diese thermischen Elektronen werden durch eine Spannung von 700V zwischen Filament und Tiegel auf das Gold beschleunigt. Durch deren Energie wird dieses in die Gasphase gebracht. Es ist jedoch bekannt [6], dass sich bereits im Strahl Cluster aus Goldatomen bilden. Direkt über dem Tiegel lässt sich der Goldfluss durch einen Shutter bei Bedarf abblocken. Hier wird er auch durch eine kleine Öffnung auf einen schmalen Austrittskegel beschränkt und bewegt sich von dort auf das Substrat. Messungen zeigen, dass der homogene Schichtdickenbereich im verwendeten Abstand von 15cm eine Breite von etwa 1,5cm aufweist.

In einem Abstand von 15 bis 30cm oberhalb der Öffnung, der durch die Verschiebbarkeit der Probenplatte geändert werden kann, befindet sich die NaCl-Substratoberfläche. Der NaCl-Kristall ist auf einer Probenplatte befestigt, die direkt geheizt und auf ein Potential zwischen 0 und +1000V gegenüber der umgebenden Kammer gebracht werden kann. Dabei ist zu beachten, dass der Tiegel sich bereits auf einem Potential von +700V befindet. Diese Probenplatte kann über eine Schleuse in die Kammer eingebracht werden, so dass das Vakuum mit einem durchschnittlichen Druck von 10^{-8} mbar nicht gebrochen werden muss.

Hinter der Probenplatte befindet sich der Heizdraht, der es ermöglicht,



10cm

Abbildung 3.1: Der Aufbau der Aufdampfanlage. Oben: schematische Darstellung. Unten: Foto

die Probe thermisch sowie zusätzlich durch Elektronenstöße zu heizen. Die Temperaturmessung erfolgte über ein Thermoelement, das direkt neben dem Substrat befestigt wurde, da eine direkte Temperaturmessung der Substrattemperatur während des Bedampfens auf Grund von Abschattungseffekten nicht möglich war. Zur Bestimmung der Temperaturdifferenz zwischen diesem Messpunkt und der Substratoberfläche wurden dann Messreihen durchgeführt, bei denen nur der Temperaturverlauf des Substrates bestimmt, aber kein Gold aufgedampft wurde (vgl. Abb. 3.3. Dazu wurde ein weiteres Thermoelement direkt auf der Probenoberfläche platziert und für verschiedene Heizleistungen (Spannungen) wurde der Temperaturverlauf aufgezeichnet.

In Abb. 3.2 ist die Temperatur an diesen beiden Messpunkten über die Heizzeit aufgetragen, wobei eine Heizspannung von 6V verwendet wurde. Es ist zu erkennen, dass die Temperatur an der Substratoberfläche zu Beginn des Heizprozesses deutlich schneller ansteigt, dann aber sehr deutlich abflacht, so dass es nach ca. 20min zu einem Schnittpunkt dieser beiden Temperaturkurven kommt. Weiterhin ist Abb. 3.2 zu entnehmen, dass es nach einer Heizzeit von 20min nur noch zu einer geringen Temperaturzunahme an der Probenoberfläche kommt. Aus diesem Grund wurde dieser Zeitraum als Beginn des Aufdampfprozesses gewählt. Während der typischen Aufdampfzeit von 8min kommt es nur noch zu einer Temperaturerhöhung von ca. 15°C. Auch bei anderen Heizspannungen ergaben sich vergleichbare Temperaturverläufe. Im weiteren Verlauf wurde die Temperatur an dem Messpunkt neben dem Substrat nur noch als Referenz herangezogen, aus der sich dann mit Hilfe der Messkurven die Obeflächentemperatur abschätzen ließ.

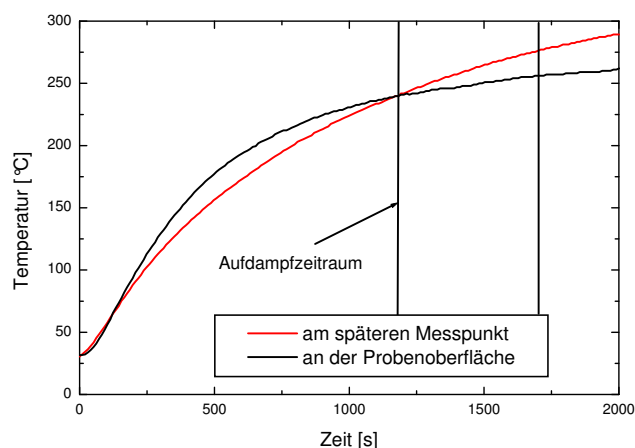


Abbildung 3.2: Die Temperaturen an den beiden Messpunkten und der sich daraus ergebende systematische Fehler.

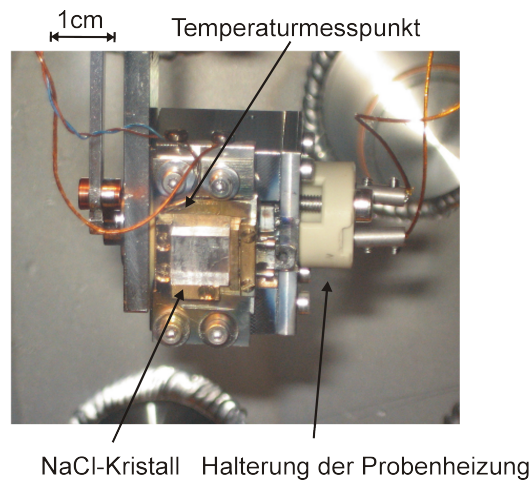


Abbildung 3.3: Oben im Bild sieht man die Anbringung der beiden Thermocouples und rechts die Halterung der Probenheizung.

Beim Aufdampfprozess wurden durchschnittliche Schichtdicken zwischen 2 und 4nm in einer Zeit von 8 bis 16 Minuten aufgebracht, die mit einem piezoelektrischen Schichtdickenmessgerät bestimmt wurden. Dies besteht aus einem piezoelektrischen Schwingquarz, der eine angelegte Wechselspannung im Resonanzfall in eine mechanische Welle umwandelt. Diese Resonanzfrequenz verschiebt sich proportional zur Änderung der Gesamtmasse des Objekts. Über die bekannte Dichte des Golds lässt sich somit die Schichtdicke mit dieser hochempfindlichen Waage bestimmen. Dabei handelt es sich jedoch nicht um in-situ-Messungen, da die kegelförmige Strahlgeometrie dafür zu schmal ist. Vielmehr wurden die Aufdampfraten nach jeder Neubefüllung des Tiegels neu kalibriert. Dies entspricht also Aufdampfraten von 0,25nm pro Minute.

3.2 AFM

Das zur Abbildung der Kristalle verwendete Rasterkraftmikroskop ist ein UHV-Gerät der Firma Omicron, das sowohl als Rastertunnel- wie auch als Rasterkraftmikroskop eingesetzt werden kann [25]. Der Aufbau besteht aus drei Vakuumkammern. Eine enthält das eigentliche AFM/STM. In ihr können zusätzlich acht Proben in einer Halterung gelagert werden. Diese Kammer ist mit einer zweiten, kleineren Kammer verbunden, die als Schleusenkammer dient und eine Halterung für die Lagerung von weiteren 10 Proben bietet. Die dritte Kammer, die eine Auger-Elektronen-Spektroskopie ermöglicht, wurde

im Rahmen der Arbeit nicht verwendet und soll hier nicht weiter beschrieben werden. Das ganze System ist zur mechanischen Dämpfung auf luftdruckbetriebenen Dämpfungsfüßen gelagert. Weiterhin ist der Messkopf in einem zusätzlichen wirbelstrombasierten Dämpfungssystem untergebracht. In der Hauptkammer, die den AFM/STM-Messkopf enthält, besteht ein Druck von ca. 10^{-9}mbar .

Das AFM wurde für den Zweck der Kristallabbildung im statischen contact-mode betrieben. Das eigentliche AFM besteht dabei aus einer piezoelektrisch steuerbaren Probenhalterung und dem AFM-Messkopf. Hierin sind ein infraroter Diodenlaser, zwei wiederum piezogesteuerte Ablenkspiegel und der Photodetektor untergebracht. Direkt vor diesem Messkopf befindet sich die Halterung für den Cantilever-Träger. Zusammen bilden diese die Scaneinheit, die ebenfalls piezoelektrisch gesteuert einen Bereich von $4,5 \mu\text{m}$ mal $4,5 \mu\text{m}$ abfahren kann. Dabei besteht in einer Richtung die Möglichkeit, die Probe mittels eines sog. Piezo-Slides grob zu verfahren (ca. 8mm Stellweg).

Die Messungen erfolgten mit Cantilevern der Firma LOT-Oriel. Diese dreieckigen Cantilever sind aus Silizium-Nitrit (Si_3N_4) gefertigt und weisen eine Kraftkonstante von $0,06 \text{N/m}$ auf. Dabei ist es möglich, Scangeschwindigkeiten zwischen 1 und 13500nm/s einzustellen.

Das Rasterkraftmikroskop zeichnet neben den Höheninformationen auch die auf den Cantilever wirkenden Lateral- und Normalkräfte auf. Aus den Informationen soll dann die Größe der Kristalle bestimmt werden. Dies ist im Abschnitt 4. Auswertung der AFM-Daten beschrieben.

3.3 Röntgenreflektometer

Zur zusätzlichen Charakterisierung der Goldschichten wurde ein Röntgenreflektometer verwendet. Es besteht aus einer Röntgenröhre, die mit einer Spannung von 40kV betrieben wurde und eine Kupferanode enthält. In diesem Reflektometer wird ausschließlich mit der $\text{Cu-}K_\alpha$ -Linie gearbeitet. Ihre Energie liegt bei $8,136 \text{keV}$, was einer Wellenlänge von 154pm entspricht [26]. Diese wird durch einen Ge-Kristallmonochromator selektiert und zur Vermeidung zu starker Divergenz durch einen Kollimator aus zwei Blenden von $0,08$ und $0,06 \text{mm}$ eingeschränkt. Dies ist ein Kompromiss zwischen möglichst exakter Erfüllung der Interferenzbedingung bei vorgegebenem Einfallswinkel und einer noch detektierbaren Intensität nach der Beugung. Dies reduziert die Winkeldivergenz auf etwa $0,01^\circ$ [27]. Der Röntgenstrahl hat dabei eine Höhe von 1cm . Nach der Beugung durchläuft er ein weiteres Blendensystem mit Schlitzbreiten von 1 und $1,5 \text{mm}$, um den Öffnungswinkel für den Detektor zu begrenzen, der aus einem Proportionalzähler besteht. Bei einer Un-

tergrundzählrate von 0,04 cps und einer Intensität des durchgehenden Strahl von minimal 50000 cps ergibt sich ein Dynamikbereich der Signaldetektion von ca. 10^{-6} relativer Intensität [26].

Für die beiden Messverfahren ($\Theta/2\Theta$ -Verfahren und Messung von rocking-Kurven) stehen Schrittmotorsteuerungen für die Probe und den Detektor zur Verfügung, die sich in $0,005^\circ$ -Schritten bewegen lassen. Die vom Proportionalzähler gemessene Intensität wird dann durch ein Computerprogramm als Funktion des Winkels Θ aufgezeichnet und kann so ausgewertet werden (vgl. 6. Ergebnisse).

Kapitel 4

Auswertung der AFM-Daten

4.1 Bestimmung der lateralen Größe der Kristalle

In diesem Abschnitt soll das Verfahren zur Größenbestimmung der Kristalle aus den AFM-Daten erläutert werden.

Die Größenbestimmung erfolgt mit der Software „Image J“ [28, 29], mit der zunächst ein Schwellenwert für die Bildhelligkeit festgelegt wird, auf dessen Grundlage die Information auf nur 1 Bit pro gescantem Punkt reduziert wird. Punkte in denen eine Höhe oberhalb des vorgegebenen Schwellenwerts gemessen wurde, werden schwarz, die anderen weiß dargestellt. Da die Höhen im Bereich eines Nanokristalls besonders hoch sind, in den anderen Bereichen jedoch deutlich niedriger, färbt dies praktisch die vom Kristall bedeckte Fläche ein. Hierbei ist festzuhalten, dass die Ergebnisse, die man hieraus ableitet, vom vorgegebenen Schwellenwert weitestgehend unabhängig sind. Dies lässt sich durch die relativ steilen Kristallränder erklären, wie sie auch durch Messungen an einem TEM bestätigt werden konnten. Somit ist dieses Schwarz-Weiß-Bild geeignet, eine Abschätzung der Kristallgröße durchzuführen. Dazu wird die Anzahl der schwarz gefärbten Flächen im Bild von der Software ermittelt. Da die Seitenlängen des Bildausschnitts bekannt sind lässt sich hieraus durch Vergleich mit der insgesamt bedeckten Fläche, also der Summe der Kristallflächen, die durchschnittlich von den Kristallen bedeckte Fläche ermitteln. Ein Beispiel für solche Bilder zeigt Abb. 4.1.

4.2 Bestimmung der Kristallhöhe

Um auch Informationen über die Kristallausdehnung in der dritten Dimension zu erhalten, ist der vom AFM gelieferte Datensatz mit Hilfe der Software „Scanning Probe Image Processor“ ausgewertet worden. Dafür wird ein Histogramm der Höhen erstellt, so dass sich sagen lässt, an wie vielen Punkten die gleiche Höhe gemessen wurde. Dies ist ein Balkendiagramm mit der Anzahl der Punkte an der eine Höhe in einem bestimmten Intervall gemessen wurde.

Je nach Bedeckungsgrad der Oberfläche ergeben sich dabei zwei qualitativ unterschiedliche Verteilungen. Bei geringer Bedeckung ergibt sich ein ausgeprägtes Maximum in der Höhe der Substratoberfläche. Die Höhe am Ende des sich anschließenden Bereichs ist somit mit der maximalen Höhe der meisten Kristalle gleichzusetzen, so dass sich ihre Höhe als Differenz zwischen diesem Wert und dem Niveau des Substrats abschätzen lässt. Bei einem hohen Bedeckungsgrad ergibt sich vielmehr eine gaußförmige Verteilung, da die minimale Höhe, die der Substratoberfläche entspricht, praktisch nicht vorkommt und die Höhe der Kristalle somit als Breite dieser Kurve angenommen werden kann. Aus TEM-Aufnahmen lässt sich zusätzlich ableiten, dass die Höhe am Rand gleichmäßig abfällt und keine senkrechten Kanten existieren. Zwei typische Histogramme zeigen Abb. 4.2 und Abb. 4.3.

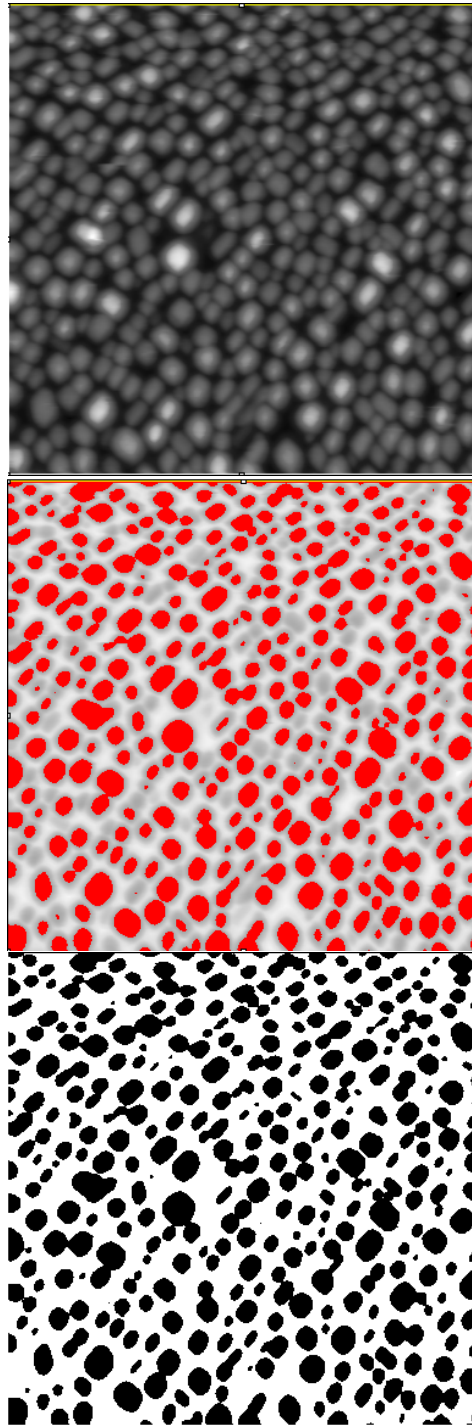


Abbildung 4.1: Hier ist die Umwandlung eines AFM-Bilds in eine Version mit nur noch 1 Bit, wie sie zur Auswertung verwendet wird, gezeigt. Oben das Bild mit 8 Bit, in der Mitte der eingezeichnete, errechnete Grenzwert und unten das auf 1 Bit reduzierte Bild.

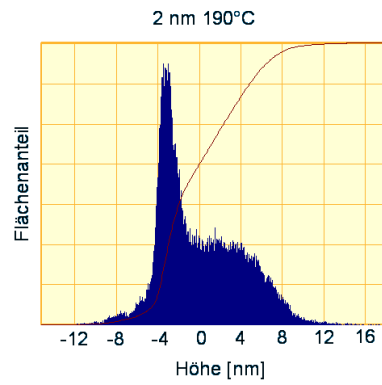


Abbildung 4.2: Ein beispielhaftes Histogramm, wie es im Fall eines geringen Bedeckungsgrads zur Höhenbestimmung benutzt wird.

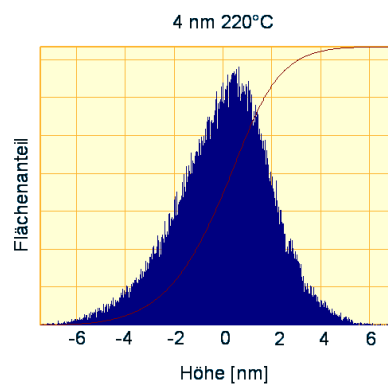


Abbildung 4.3: Ein beispielhaftes Histogramm, wie es im Fall eines hohen Bedeckungsgrads zur Höhenbestimmung benutzt wird.

Kapitel 5

Präparation der Kristalle

5.1 Spalten des NaCl-Kristalls

Um NaCl-Oberflächen in der oben beschriebenen Anlage mit dem Gold bedampfen zu können, werden zunächst kubische Salzkristalle an Luft mit einem Hammer und einem Messer in eine für die Halterung in der Aufdampfanlage passende Größe gebracht. Dies ist in Abb. 5.1 gezeigt. Diese Präparation erfolgt zunächst nur in zwei Dimensionen, da der letzte Schnitt, der die zu bedampfende Oberfläche schafft, zur Vermeidung von Verunreinigungen im Vakuum durchgeführt wird.

Der so vorbereitete NaCl-Kristall wird dann auf dem dafür gefertigten Träger festgeschraubt und in die Halterung innerhalb der Schleuse der Aufdampfanlage gebracht. Diese Halterung zeigt Abb. 5.3. Hier lässt sich ein Vakuum von 10^{-7} mbar erzeugen. In der Schleusenkammer befindet sich eine Kristallspaltvorrichtung, die es ermöglicht, den Kristall unter UHV-Bedingungen zu spalten. Die Spaltvorrichtung besteht aus einem Messer, das sich seitlich senkrecht auf den Kristall bewegen lässt. Hiermit wird nochmals ein Stück der Oberfläche des Kristalls gespalten. Die zu bedampfende Oberfläche kommt somit vor dem Verfahren nicht mit Luft in Berührung, was die Ablagerung von Adsorbaten auf der frisch gespaltenen Oberfläche minimiert. Auf Grund der kubischen Kristallstruktur von NaCl [30] (vgl. Abb. 5.2), erfolgt diese Spaltung fast immer parallel zur (100)-Ebene des Kristalls, was eine gut definierte Substratoberfläche ermöglicht, die zumindest in kleinen Bereichen mikroskopischen Maßstabs atomar glatt ist. Der Kristall wird dann in die Kammer eingeschleust, wo er in eine Halterung oberhalb des Tiegels mit dem Gold eingesetzt wird. Hier herrscht ein UHV mit einem Basisdruck von ca. 10^{-9} mbar. Diesen gesamten Aufbau zeigt Abb. 3.1.



Abbildung 5.1: Spaltung des NaCl-Kristalls.

5.2 Aufbringung des Golds auf das Substrat

Das in die Kammer eingebrachte Substrat wird dort für 20 Minuten geheizt. Der Temperaturverlauf wird dabei über den Anschluss des Digitalthermometers auf dem Computer aufgezeichnet. Danach wird mit dem Aufdampfen des Golds, wie in Abschnitt 3. beschrieben, begonnen. Nach 8 bis 16min ergeben sich so Schichtdicken zwischen 2 und 4nm. Nach dem Verdampfen des Goldes wird für eine Zeit von 5 Minuten weiterhin geheizt, um Oberflächendiffusionen vollständig ablaufen zu lassen. Anschließend wird der Kristall auf dem gleichen Weg ausgeschleust und steht für die Untersuchungen zur Verfügung.

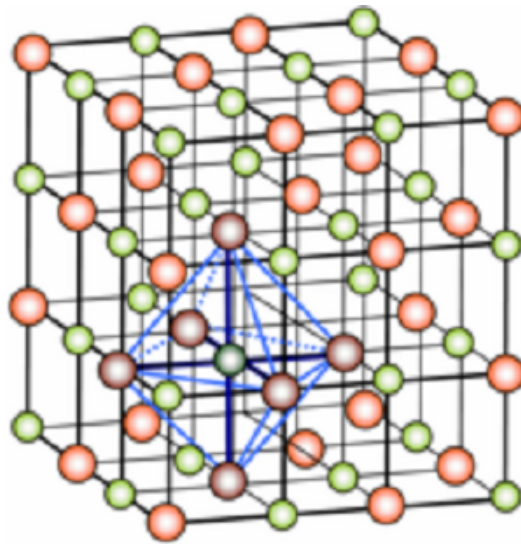


Abbildung 5.2: Das kubische Raumgitter des NaCl-Kristalls.

1cm
↔

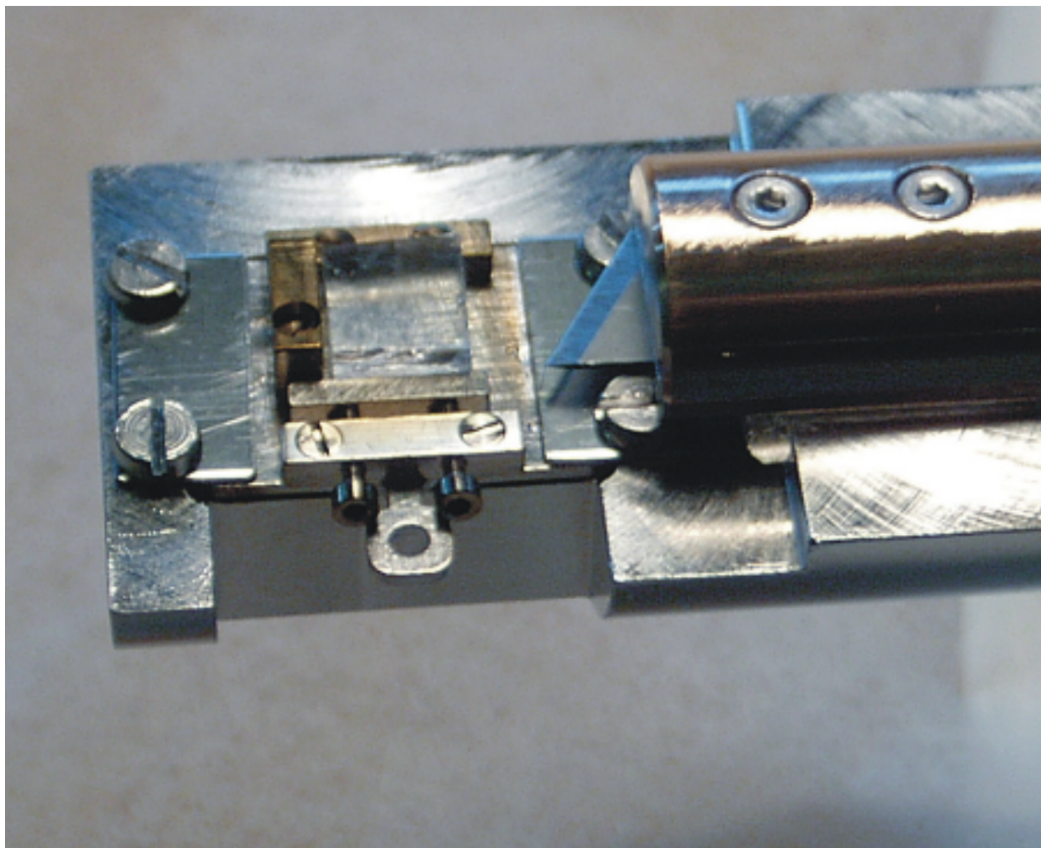


Abbildung 5.3: Die Halterung für den NaCl-Kristall.

Kapitel 6

Ergebnisse

Im Folgenden sollen nun die gefundenen Ergebnisse in Bezug auf Form, Größe und Ausrichtung der Kristalle auf dem Substrat dargestellt werden, wie sie sich bei den jeweilig gewählten äußeren Bedingungen ergeben haben. Dabei werden nacheinander die Einflüsse der unterschiedlichen durchschnittlichen Schichtdicke, der Substrattemperatur und des Potentials der Probenhalterung beschrieben, die sich aus den Auswertungen der AFM-Daten und den Röntgendiffraktometriemessungen ergaben. Die Größen der Kristalle wurden zum einen an Hand der Farbzuidnungen, die von der Software des AFM geliefert werden, abgeleitet. [31] Die Steuerung war dabei auf eine Scangeschwindigkeit von 250-1000nm/s eingestellt, wobei die niedrigste Geschwindigkeit bei der Auflösung von einer Seitenlänge mit 500nm innerhalb des 300x300 Bildpunkte großen Scanbereichs gewählt wurde. Die maximale Geschwindigkeit wurde entsprechend bei der Seitenlänge von 2000nm eingestellt. Der Feedback Set, der den Soll-Wert der Regelschleife bezeichnet, wurde dabei zu 1nN gewählt. Zum einen geschieht die Auswertung durch die unter 4. beschriebene Berechnung der durchschnittlichen Größe mit der Software „ImageJ“ und zum anderen aus einem Histogramm, das mit dem Programm „Scanning Probe Image Processor“ erstellt wird, wie ebenfalls unter 4. beschrieben.

6.1 Einfluss der durchschnittlichen Schichtdicke auf die Kristalle

Durch unterschiedlich lange Aufdampfzeiten sind die durchschnittlichen Dicken der Kristallschicht variiert worden. Daraus ergeben sich bei größeren Schichtdicken größere Kristalle. Die laterale Ausdehnung wächst von durchschnittlich 15nm bei 2nm durchschnittlicher Dicke auf im Mittel 20nm bei 4nm

durchschnittlicher Dicke. Die Höhe der Kristalle nimmt in etwa dem gleichen Maße von durchschnittlich 7 auf 9nm zu. Charakteristische Bilder für die Verhältnisse bei 1, 2 und 4nm durchschnittlicher Schichtdicke sind in Abb. 6.1 abgebildet.

Allerdings ist zu bemerken, dass es auch Ausnahmen gab, die diesen Bildern gar nicht entsprechen. Hier zeigen sich sehr große Lücken in den AFM-Bildern, die vermutlich auf eine ungeeignete Substratoberfläche zurückzuführen sind. Ein typisches Beispiel, das Kristalle zeigt, die bei den gleichen Parametern präpariert wurden, ist in Abb. 6.8 zu sehen.

Bei den Röntgendiffraktometriemessungen sind insbesondere die den Kristallebenen Au(200) und NaCl(200) zuzuordnenden Bragg-Maxima deutlich zu erkennen. Hier erfolgte die Größenbestimmung an Hand der Rocking-Kurven, wie unter 2.4 beschrieben.

In der Tabelle 6.1 sind nun alle gemessenen Daten aus dem mittleren Substrattemperaturbereich zusammengefasst. Dabei ist zu bemerken, dass das Signal bei der Röntgendiffraktometrie im Fall des Kristalls mit nur 1nm durchschnittlicher Schichtdicke sehr schwach war. Die drei fehlenden Datenpunkte bei den Diffraktometriemessungen sind durch sehr breite Rocking-Kurven des NaCl(200) Bragg-Peaks zu erklären, die auch nach Entfaltung keine verwertbaren Ergebnisse für die Kristallgröße zuließen. Dies liegt in einer schlechten Qualität des Substrats, d.h. einer größeren Mosaizität des NaCl, begründet, die dazu führte, dass die Oberfläche nicht großflächig parallel zur NaCl(100)-Fläche lag und somit die einzelnen vermessenen Domänen leicht gegeneinander verkippt sind.

Es zeigt sich, dass die laterale Größe der Kristalle mit der durchschnittlichen Schichtdicke zunimmt, während die Anzahl der Kristalle pro Flächeneinheit auf Grund der gewachsenen Größe der Kristalle geringer wird. Das bedeutet, dass mit zunehmender Menge aufgebracht Golds einige Kristalle zusammenwachsen. Der Zusammenhang zwischen der lateralen Ausdehnung und der durchschnittlichen Schichtdicke der Kristalle ist in Abb. 6.9 dargestellt.

Es ist nicht möglich für alle Messpunkte eine Standardabweichung anzugeben, da in einigen Fällen nur ein Messpunkt ermittelt worden ist. Die durchschnittliche Standardabweichung bei den Röntgendiffraktometriemessungen betrug 1,46nm. Diese Standardabweichungen wurden jeweils nicht an der selben Probe, sondern an mehreren Proben bestimmt, die unter gleichen Bedingungen präpariert wurden. Die Abweichungen bei den AFM-Messungen sind dagegen nicht nur durch einen statistischen Fehler sondern vielmehr durch eine natürliche Breite der Größenverteilung gegeben. Der statistische Fehler ist durch die Genauigkeit gegeben, mit der der Schwellenwert bei der Größenbestimmung festgelegt werden kann. Dieser wird zu 3 Pixeln ab-

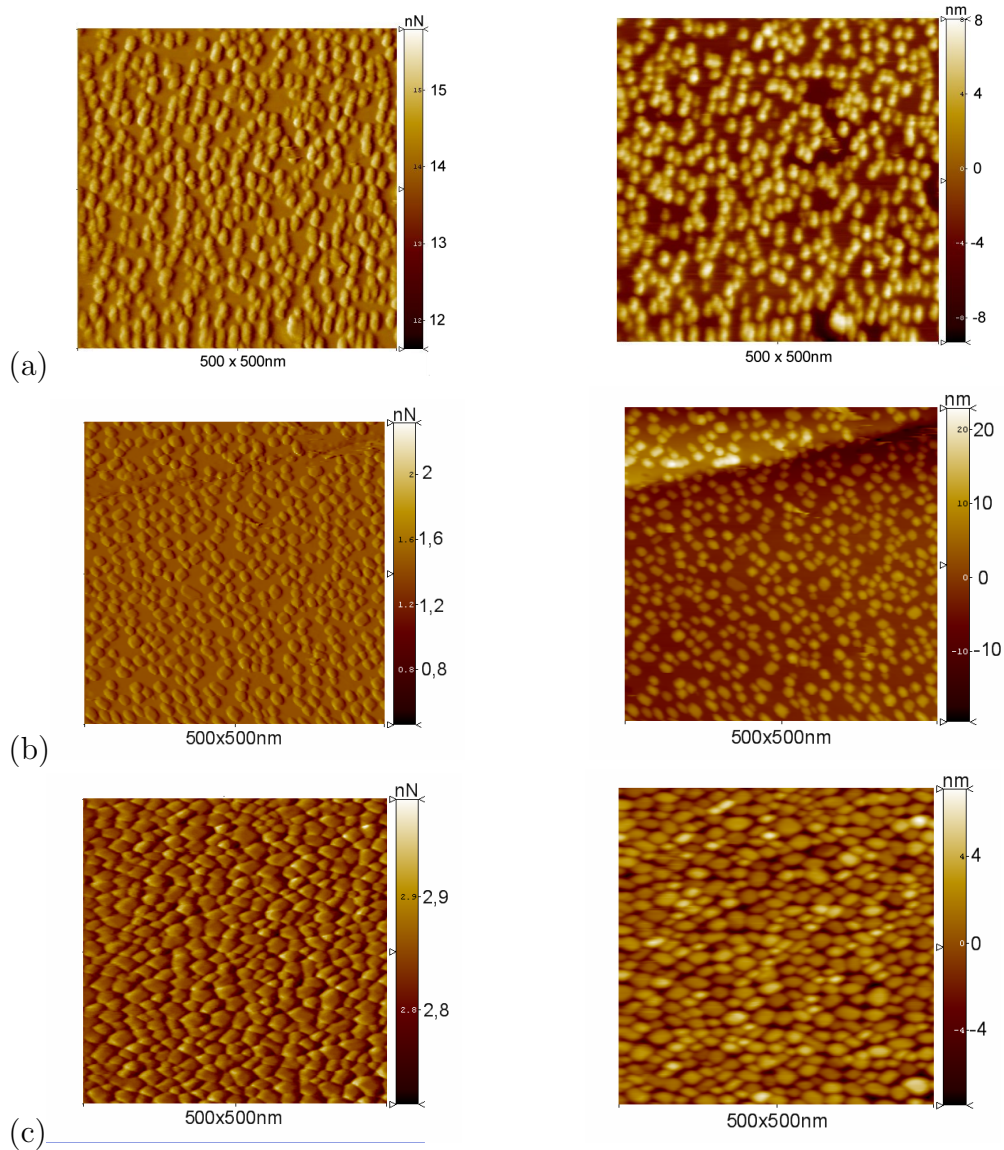


Abbildung 6.1: Typische AFM-Bilder der Au-Kristalle mit (a) 1, (b) 2 und (c) 4nm durchschnittlicher Schichtdicke. Links ist jeweils die Normalkraft dargestellt und rechts die z-Auslenkung des Cantilevers. Die Größenbestimmung mit Image J ergibt etwa 11,9 bzw. 15,1 und 17,4nm laterale Ausdehnung der Kristalle.

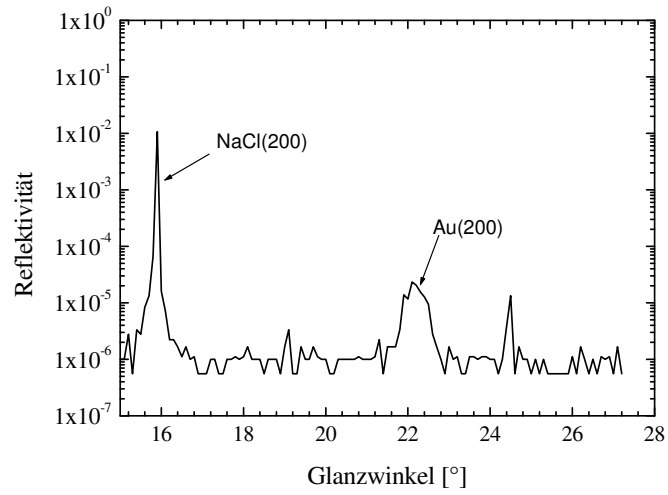


Abbildung 6.2: Typische $\Theta/2\Theta$ -Kurve einer Probe mit 2nm durchschnittlicher Schichtdicke.

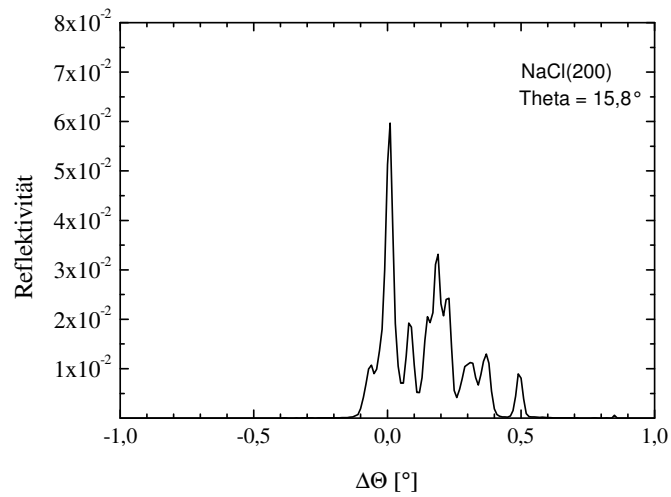


Abbildung 6.3: Zugehörige Rocking-Kurve des Bragg-Maximums NaCl(200).

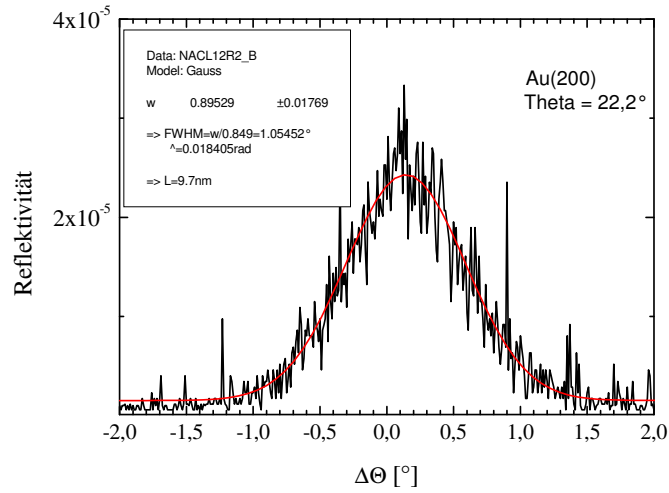


Abbildung 6.4: Zugehörige Rocking-Kurve des Bragg-Maximums Au(200).

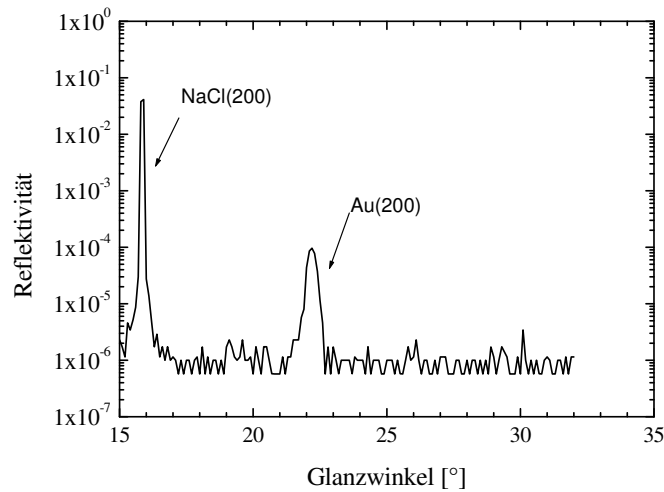


Abbildung 6.5: $\Theta/2\Theta$ -Kurve einer Probe mit 4nm durchschnittlicher Schichtdicke. Diese und die beiden folgenden Kurven wurden an der gleichen Probe gemessen, wie die zu 4nm durchschnittlicher Schichtdicke zeigten AFM-Aufnahmen.

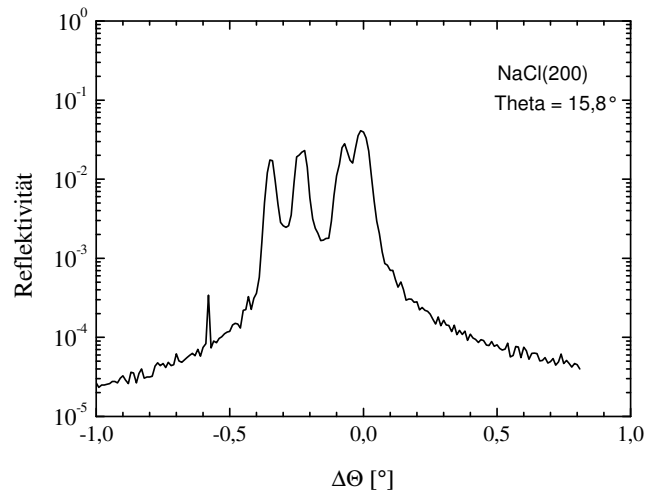


Abbildung 6.6: Zugehörige Rocking-Kurve des Bragg-Maximums NaCl(200).

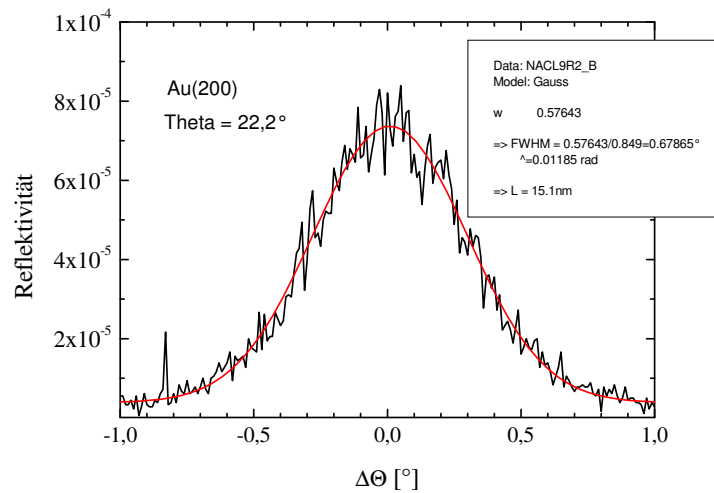


Abbildung 6.7: Zugehörige Rocking-Kurve des Bragg-Maximums Au(200).

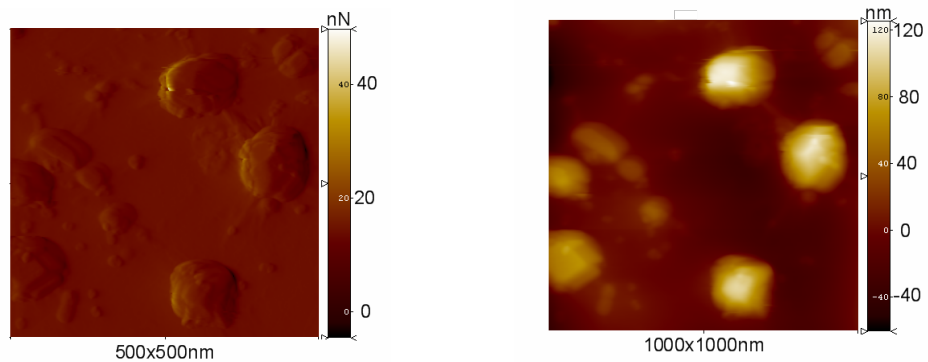


Abbildung 6.8: AFM-Abbildungen eines Kristalls mit 2nm durchschnittlicher Schichtdicke, die bei 200°C Substrattemperatur aufgedampft wurden. Es zeigen sich große Lücken zwischen den Bereichen, in denen Gold abgelagert wurde, die möglicherweise auf ungeeignete Substrateigenschaften zurückzuführen sind. Das Gold ist zu großen Clustern zusammengelagert. Links ist wieder die Normalkraft auf den Cantilever und rechts seine z-Auslenkung dargestellt.

Substrattemperatur [°C]	Schichtdicke [nm]	laterale Größe aus XRD [nm]	laterale Größe aus AFM [nm]	Anzahl [μm^{-2}]
260	1	6,5	11,9	1484
220	2	10,9	14,8	1641
220	2		20,0	1028
220	2		13,5	1546
220	2	12,6	15,3	1159
230	2	9,7	13,4	1904
220	4	15,1	19,9	1021
260	4		20,8	828

Tabelle 6.1: Kristallgrößen bei unterschiedlicher durchschnittlicher Schichtdicke.

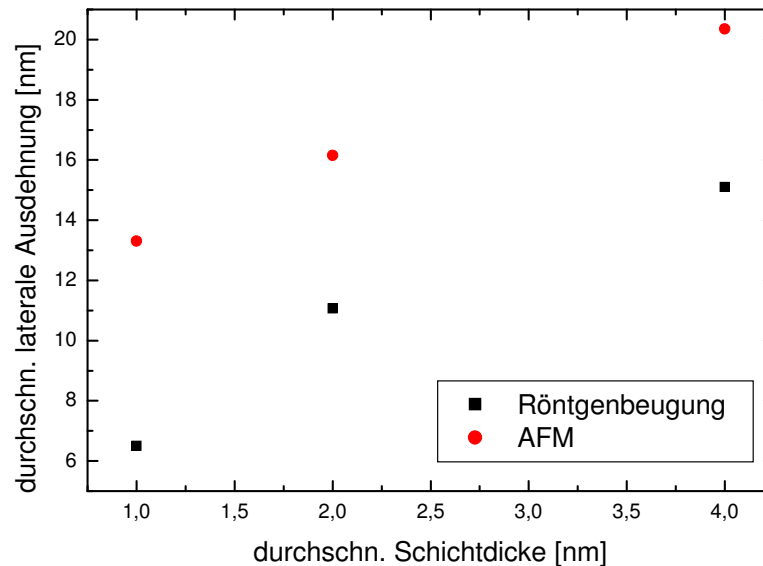


Abbildung 6.9: Die durchschnittliche laterale Größe der Kristalle in Abhängigkeit von der aufgetragenen durchschnittlichen Schichtdicke. Zur Fehlerdiskussion siehe Haupttext.

geschätzt. Damit ergibt sich in den Bildern mit 500nm Kantenlänge in der rechnerischen Auswertung ein relativer Fehler von ca. 12% und dementsprechend in den Bildern der doppelten Kantenlänge ein Fehler von ca. 25%.

Zusätzlich lässt sich aus der Standardabweichung der Größen eine Breite dieser Verteilung abschätzen. Diese ergibt sich bei den Kristallgrößen bei unterschiedlicher Schichtdicke zu etwa konstant 3nm. Bei anderen variierten äußeren Parametern scheint sich diese Breite noch zu verändern (vgl. 7. Ausblick).

Auch die Höhe der Kristalle nimmt mit der aufgetragenen durchschnittlichen Schichtdicke in etwa dem gleichen Maße zu. Dazu seien exemplarisch zwei typische Histogramme der Höhenverteilung aus den AFM-Daten für einen Kristall mit 2 und einen mit 4nm durchschnittlicher Schichtdicke gezeigt (Abb. 6.10).

Zunächst ist das Auftreten des Au(200)- bzw. Au(111)-Bragg-Maximums bei der verwendeten Ausrichtung des Kristalls im Reflektometer parallel zu einer NaCl(100)-Richtung der Nachweis für ein geordnetes Wachstum

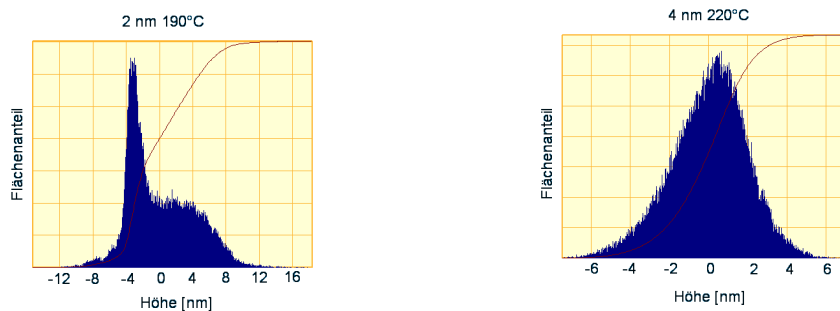


Abbildung 6.10: Die Histogramme der Höhenverteilungen der beiden vorhergehenden Bilder mit 2nm und 4nm durchschnittlicher Schichtdicke. Die Kristalle im linken Bild sind etwa 6-8nm, im rechten Bild etwa 8-10nm hoch.

der Goldkristalle. Aus der Tatsache, dass die laterale Größe aus der Halbwertsbreite der Rocking-Kurven durchgängig unterhalb der aus den AFM-Aufnahmen liegen, aber zumeist durchaus vergleichbar sind, lassen sich noch einige zusätzliche Aussagen ableiten. Zum einen ist dies nur möglich, wenn die Kristalle parallel zur Oberfläche aufwachsen, da sich sonst aus der Beugungstheorie wesentlich größere Halbwertsbreiten ergeben würden (Fourier-Transformation). Dies bedeutet zumindest für einen Teil der Kristalle einkristalline Eigenschaften. Zum anderen deuten die jeweils etwas kleineren Werte für die Kristallgröße, die aus den Rocking-Kurven bestimmt wurden, auf einen Anteil von nicht perfekten Einkristallen hin. Erklären ließe sich dies durch das Auftreten von Polykristallen oder der Bildung einer amorphen Hülle um einen Einkristall. Auch anhand von TEM-Aufnahmen, die an abgelösten Kristallen durchgeführt wurden, lässt sich dies nicht eindeutig klären. Eine weitere Ursache, die zu einer Verbreiterung der Rocking-Kurven führen würde, ist das Aufwachsen der Au-Kristalle mit einer leichten Fehlorientierung bezüglich der NaCl(100)-Oberfläche. Hinweise, dass dies auftritt, wurden aber nicht gefunden.

6.2 Einfluss der Substrattemperatur auf die Kristalle

In einem zweiten Schritt ist bei der Präparation der Kristalle die Substrattemperatur variiert worden. Dies führte sowohl bei 2 als auch bei 4nm Schichtdicke zu vergleichbaren Veränderungen bei den Kristallen. Sie sind in allen Raumrichtungen mit steigender Temperatur größer geworden. Im Durchschnitt wuchsen die Kristalle leicht von durchschnittlich 15nm bei 180°C Sub-

strattemperatur bis auf 24nm laterale Ausdehnung bei 300°C Substrattemperatur. Dabei gab es allerdings auch ein paar deutliche Abweichungen, was sicherlich auf Unterschiede in der Qualität des NaCl-Kristalls zurückzuführen ist (siehe Tabelle 6.2).

Die Höhe der Kristalle nimmt dabei in stärkerem Maße zu, als im Fall der variierten Schichtdicke. Im Durchschnitt sind die Kristalle bei einer Temperaturerhöhung von 200°C auf 300°C von 8 auf 16nm Höhe gewachsen. Dementsprechend ist die Flächendichte der Kristalle gesunken, da die Menge aufgedampften Golds nicht verändert wurde. Dies lässt sich in den AFM-Bildern auch deutlich erkennen. Zwei typische Bilder der Normalkraft bei 200°C und 300°C und die zugehörigen Histogramme der Höhenverteilung sind in der Abb. 6.11 und Abb. 6.12 zu sehen.

Diese Werte lassen sich wiederum sowohl aus den AFM-Daten, als auch aus den Röntgendiffraktometriemessungen ableiten. Die Daten sind vergleichbar, wobei wieder zu bemerken ist, dass sich wie im vorherigen Fall aus den Halbwertsbreiten der Gauß-Kurven kleinere Werte für die Kristallgrößen ergeben.

Auch hier sind drei typische Bilder von Kristallen mit 2nm durchschnittlicher Schichtdicke gezeigt, die bei ca. 180°C, ca. 230°C und ca. 300°C Substrattemperatur aufgedampft wurden (Abb. 6.11).

Auch in diesem Fall zunehmender Substrattemperatur steigt die Höhe der Kristalle an. Dazu seien die zwei entsprechenden Histogramme der Höhenverteilung aus den AFM-Daten für die beiden Kristalle bei ca. 230°C und 300°C Substrattemperatur gezeigt (Abb. 6.12).

Zum Vergleich mit den zuvor dargestellten Röntgenintensitäten seien in Abb. 6.13, Abb. 6.14 und Abb. 6.15 auch die entsprechenden Kurven der Röntgenreflektivitätsmessung einer Probe mit 2nm durchschnittlicher Schichtdicke gezeigt, die bei 300°C präpariert wurde.

In der Tabelle 6.2 finden sich die gemessenen Daten für die unterschiedlichen Temperaturbereiche. Die nicht angegebenen Werte aus der Röntgenbeugung sind nicht ermittelt worden, da die Messungen erst ca. drei Monate nach der Herstellung der Kristalle durchgeführt wurden. Nach dieser Zeit konnten keine signifikanten Signale bei den Au-Bragg-Winkeln mehr gemessen werden. Die Goldkristalle sind offenbar nicht über einen solch langen Zeitraum stabil. Da dies in den Wintermonaten nicht so war[32], ist zu vermuten, dass die erhöhte Luftfeuchtigkeit und die deutlich höheren Raumtemperaturen zur Zerstörung einer geordneten Kristallstruktur geführt haben.

Klassenbildung für die Kristalle mit Substrattemperaturen von 180°C-190°C, 220°C-230°C und 300°C-310°C ermöglichen es wieder Mittelwerte und Standardabweichungen zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.16 dargestellt.

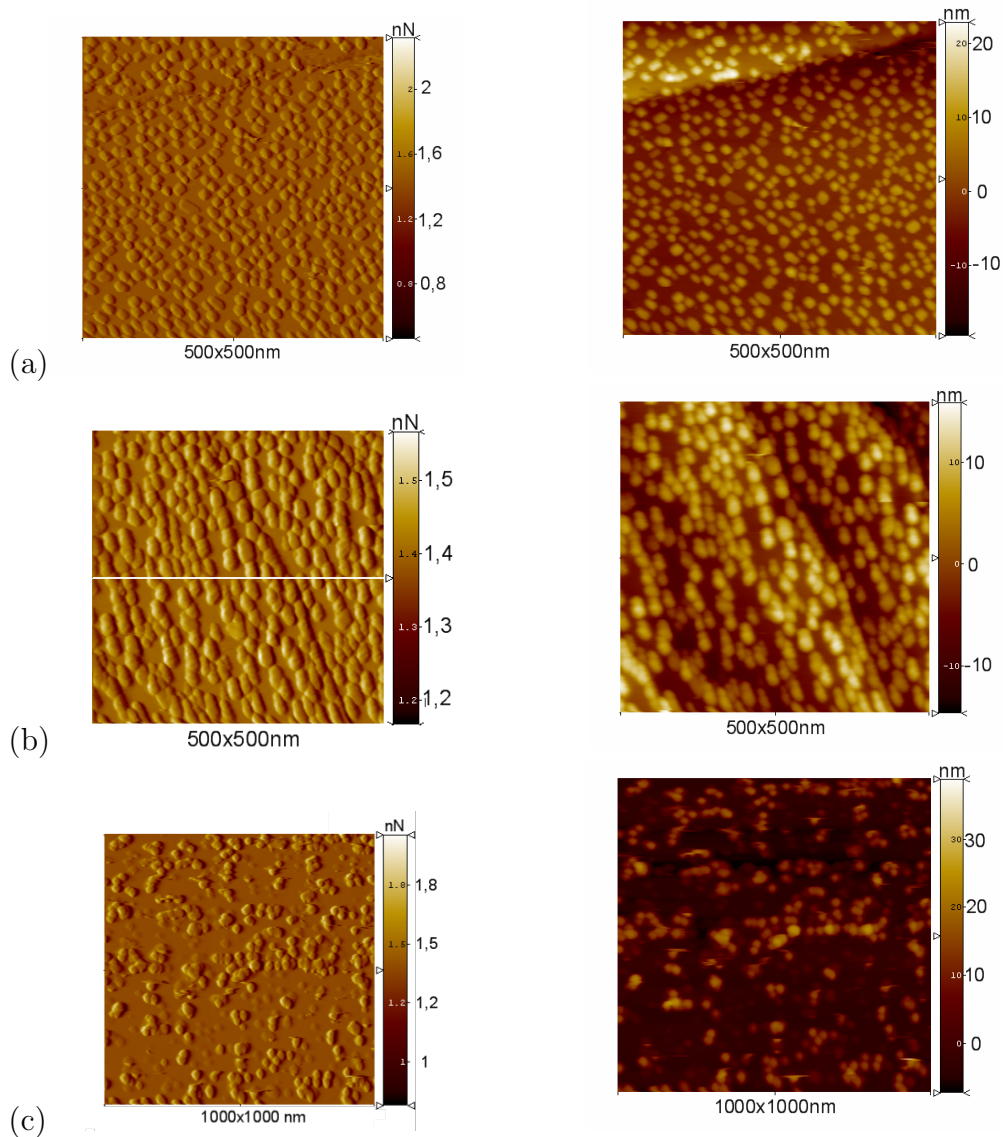


Abbildung 6.11: Au-Kristalle bei ca. (a) ca. 180°C, (b) ca. 230°C und (c) ca. 300°C Substrattemperatur. Das linke Bild zeigt jeweils die Normalkraft, das rechte die z-Auslenkung des Cantilevers. Die hieraus mit Image J bestimmte durchschnittliche laterale Ausdehnung beträgt mit steigender Temperatur jeweils durchschnittlich 15,9nm, 20,0nm und 23,5nm. Bei der Probe mit 300°C Substrattemperatur ist zu erkennen, dass die zunehmende Höhe (vgl. Abb. 6.12) zu Lasten der Flächendichte geht.

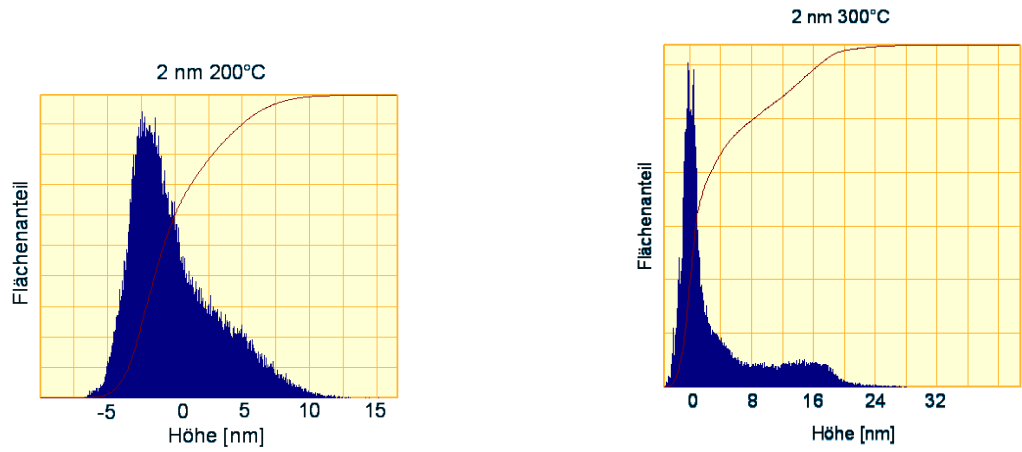


Abbildung 6.12: Die Histogramme der Höhenverteilungen der beiden vorhergehenden Bilder bei 200°C und 300°C Substrattemperatur. Die Kristalle im linken Bild sind etwa 6-8nm, im rechten Bild etwa 16-20nm hoch.

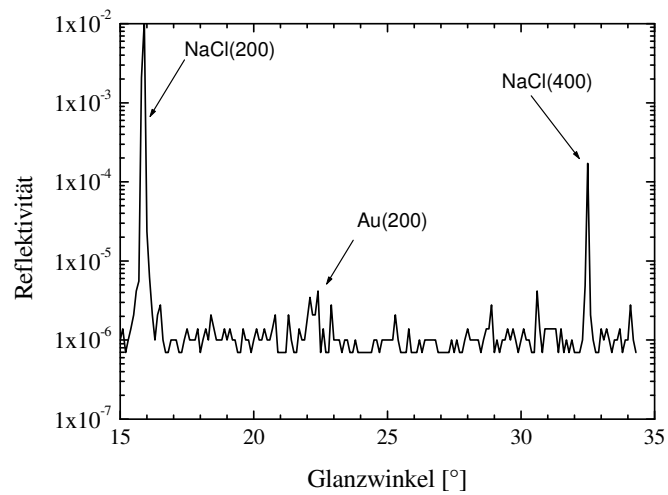


Abbildung 6.13: Typische $\Theta/2\Theta$ -Kurve einer Probe mit 2nm durchschnittlicher Schichtdicke, die nun bei 300°C Substrattemperatur präpariert wurde.

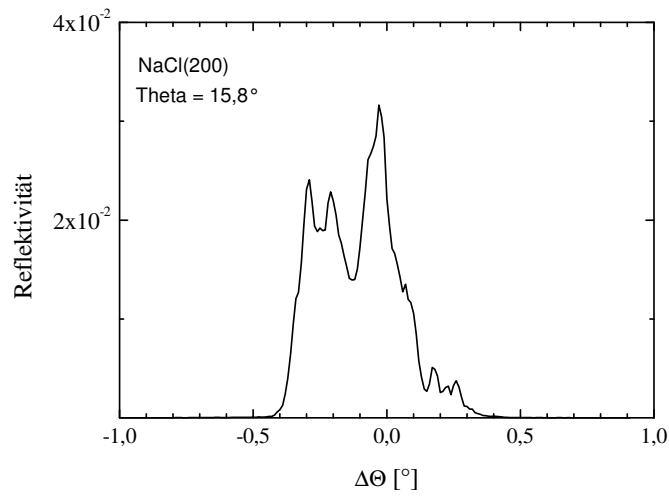


Abbildung 6.14: Zugehörige Rocking-Kurve des Bragg-Maximums NaCl(200).

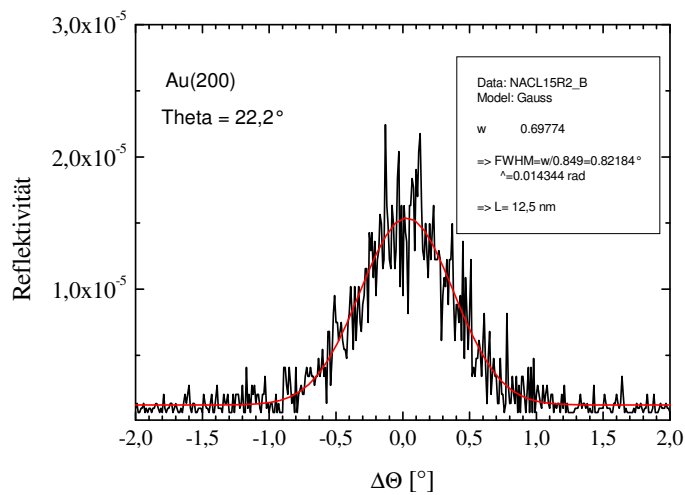


Abbildung 6.15: Zugehörige Rocking-Kurve des Bragg-Maximums Au(200).

Temperatur [°C]	Schichtdicke [nm]	laterale Größe aus XRD [nm]	laterale Größe aus AFM [nm]	Anzahl μm^{-2}
190	2	10,0	15,1	1636
220	2	10,9	14,8	1641
220	2		20,0	1028
230	2	9,7	13,4	
300	2	12,8	23,5	1552
310	2	23,9	24,0	287
180	4	13,8	15,1	1481
220	4	15,1	19,9	1021
260	4		20,8	828

Tabelle 6.2: Kristallgrößen bei unterschiedlicher Substrattemperatur.

Auch lässt sich erkennen, dass eine Temperaturerhöhung nur zu einer Vergrößerung der Kristallgröße auf der Oberfläche führt, die durchschnittliche laterale Größe aber nicht zunimmt (siehe Abb. 6.16).

Abschließend soll hier noch das Bild einer Probe gezeigt werden, bei der eine hohe Schichtdicke von 4nm bei gleichzeitig hoher Substrattemperatur (300°C) aufgebracht wurde (Abb. 6.17). Hier zeigt sich eine große Ausdehnung in Höhe und Fläche und eine dementsprechend hohe Flächendichte der Kristalle.

6.3 Einfluss eines elektrischen Potentials auf die Kristalle

Durch eine positive Spannung der Probenhalterung gegenüber der Kammer, konnte für die positiv geladenen Goldcluster während der Flugzeit ein Gegenfeld aufgebaut werden. Hier ist zu beachten, dass der Verdampfer gegenüber der Kammer bereits ein Potential von +700V aufweist. Die Cluster werden also zunächst beschleunigt und danach wieder unterschiedlich stark abgebremst, da das beschleunigende Feld oberhalb der Verdampferöffnung nahezu vollständig abgeschirmt ist. Die Veränderungen auf die sich bildenden Kristalle wurden auf die gleiche Weise wie in den obigen Fällen untersucht und sollen hier zusammengestellt werden.

Dabei hatten kleinere Gegenspannungen (bis etwa 100V an der Probenhalterung) keinen erkennbaren Einfluss auf Form und Größe der Kristalle. Die Ergebnisse von bei 100V Gegenfeld produzierten Kristallen zeigt Abb. 6.18. Erst eine angelegte Spannung von 150V führte zu signifikanten Veränderungen in den aus der Röntgendiffraktometrie abgeleiteten Größen.

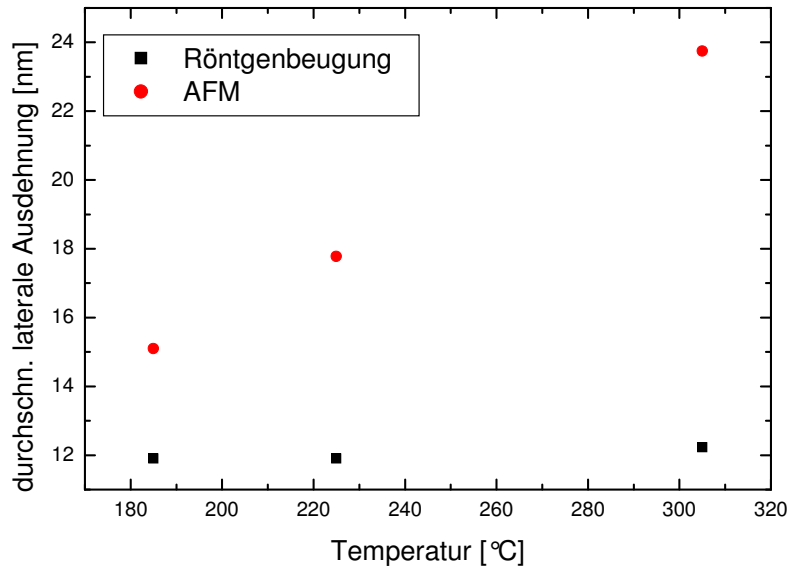


Abbildung 6.16: Die durchschnittliche laterale Größe der Kristalle in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Die aufgebrauchte Menge entspricht durchgängig 2nm durchschnittlicher Schichtdicke.

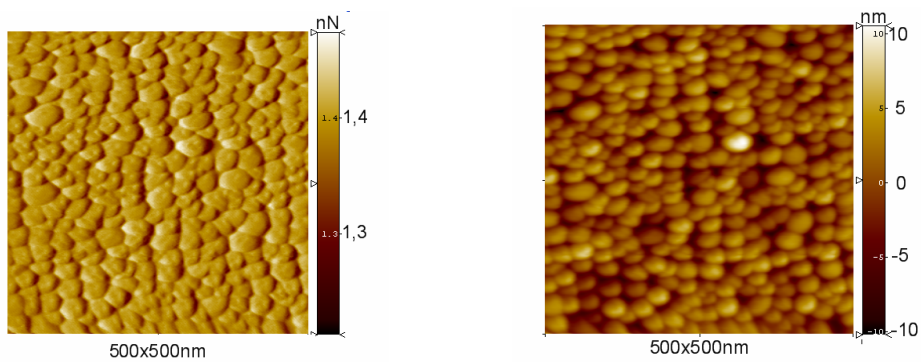


Abbildung 6.17: Au-Kristalle bei 300°C Substrattemperatur und einer durchschnittlichen Schichtdicke von 4nm. Die Kristalle sind etwa 15-18nm hoch und haben eine durchschnittliche laterale Ausdehnung von 20,8nm.

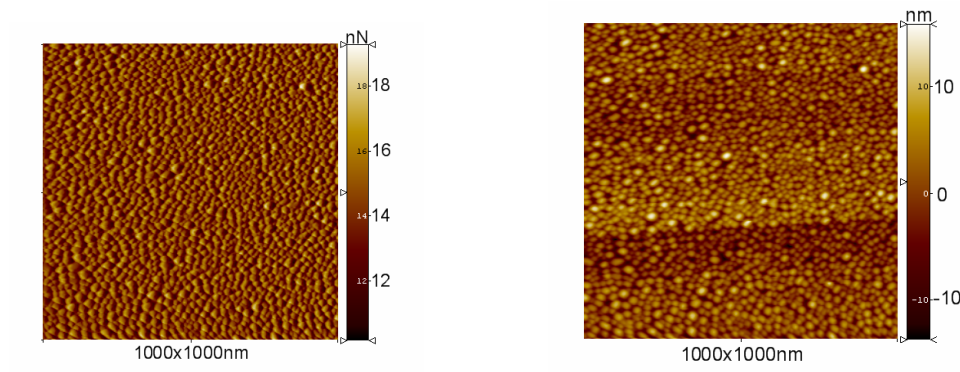


Abbildung 6.18: AFM-Abbildungen eines Kristalls mit 2nm durchschnittlicher Schichtdicke, die bei ca. 200°C aufgedampft und einem Gegenfeld von 100V aufgedampft wurden. Im Vergleich zu Messungen ohne Gegenfeld ergeben sich kaum nennenswerte Unterschiede. Die Kristalle erscheinen insgesamt etwas gleichmäßiger.

Eine entsprechende AFM-Aufnahme zeigt Abb. 6.19. Während die Abweichungen zwischen den aus den AFM-Daten und den aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen abgeleiteten Größen bei allen bis hierher untersuchten Kristallen gering waren, ergaben sich bei diesem Gegenfeld durchschnittliche laterale Ausdehnungen von 14nm aus den AFM-Daten, während aus der Röntgenbeugung durchschnittliche 8nm abgeleitet wurden. Hieraus lässt sich schließen, dass ein Großteil der Kristalle nicht mehr monokristallin ist und daher kleinere Domänen innerhalb der Kristalle existieren, die das Röntgenlicht unterschiedlich beugen.

Bei höheren Spannungen zeigen sich zwei unterschiedliche zusätzliche Effekte. Zum einen werden die Lücken zwischen den einzelnen Kristallen größer und diese verklumpen zu größeren Clustern (Abb. 6.20). Dies ist mit der geringeren Anzahl von Kondensationskeimen zu erklären, die entstehen, weil weniger ionisierte Goldcluster pro Zeiteinheit das Substrat erreichen. Dies führt zu einer ungleichmäßigen Verteilung und ungleichen Größen der Kristalle. Zum anderen ist das der Au-Kristallebene (111) zuzuordnende Bragg-Maximum bei den Röntgenuntersuchungen relativ deutlich ausgeprägt, während das zur (200)-Ebene gehörige Signal deutlich abnimmt. Im Gegensatz dazu war das Maximum der (111)-Ebene bei den vorherigen Messungen gar nicht oder nur sehr schwach ausgeprägt vorhanden. Eine $\Theta/2\Theta$ -Messung, bei der auch das (111)-Bragg-Maximum auftritt und die zugehörige Rocking-Kurve zeigen die Abb. 6.23 und Abb. 6.24. Die Ursache für diese veränderte Kristallausrichtung ist leider noch vollständig ungeklärt.

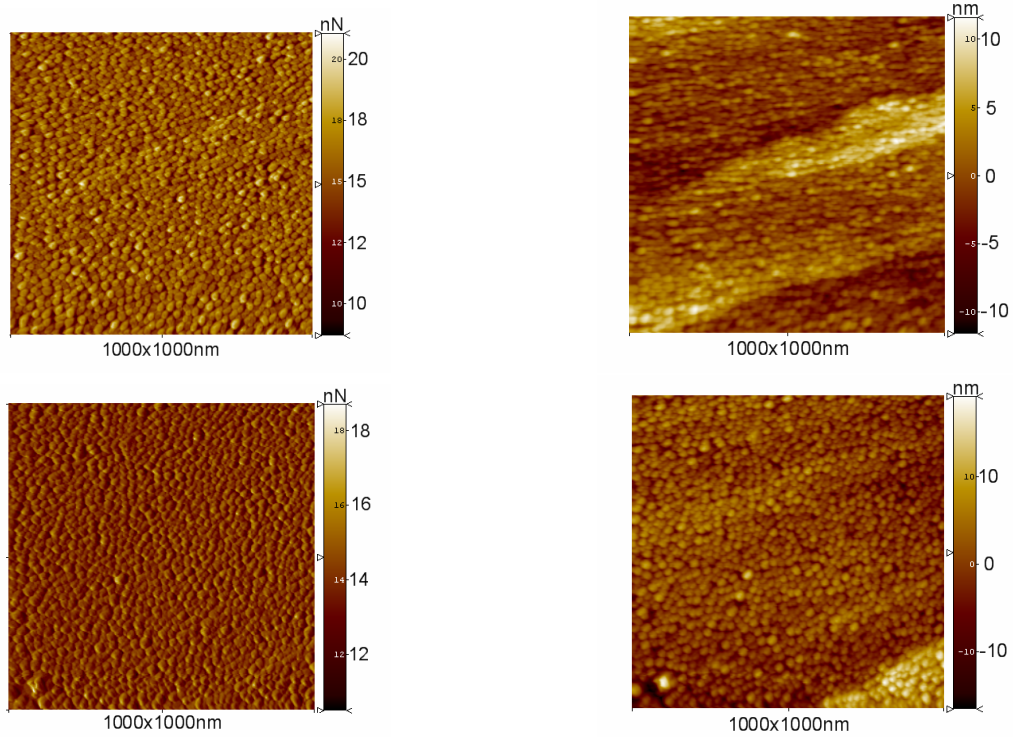


Abbildung 6.19: Bei diesen Kristallen wurde ein Gegenfeld von 150V angelegt. Während sich in diesen AFM-Aufnahmen noch keine charakteristischen Änderungen zeigen, deuten die Röntgenbeugungsexperimente darauf, dass die Kristalle nicht mehr monokristallin vorliegen.

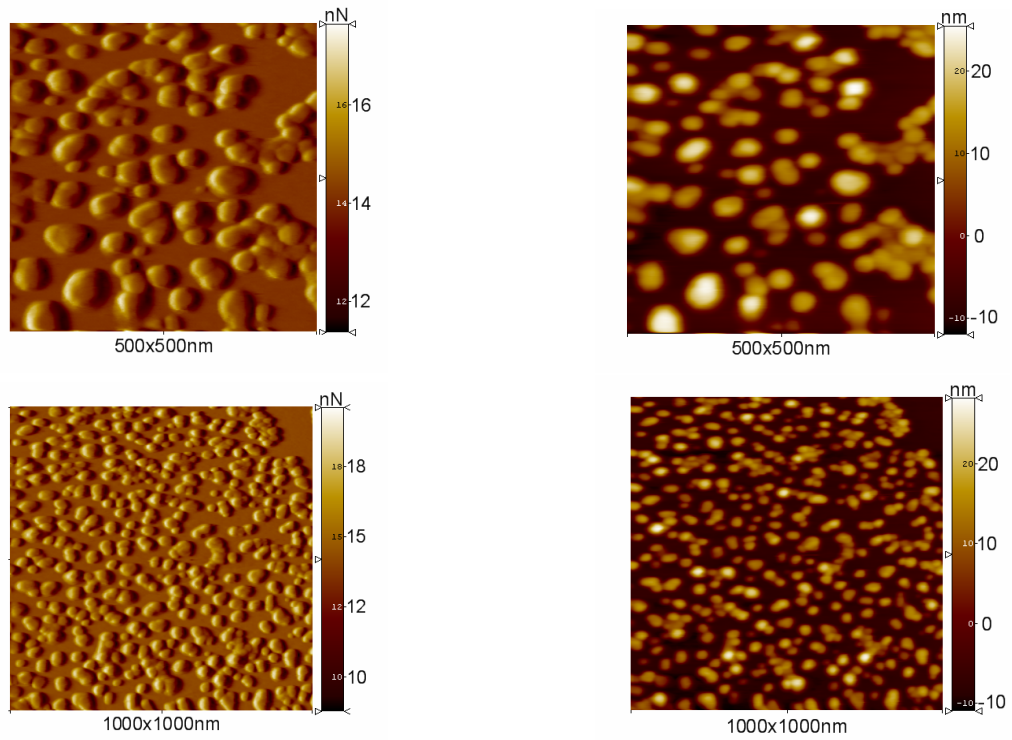


Abbildung 6.20: Bei größerem Gegenfeld von 250V zeigen sich deutliche Lücken zwischen den einzelnen Kristallen.

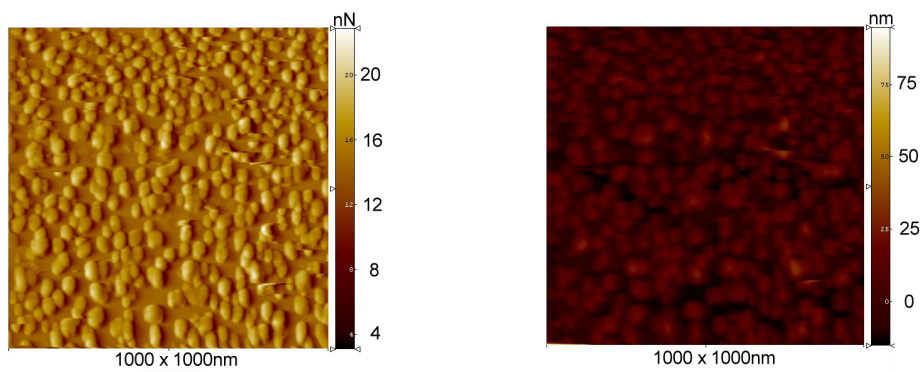


Abbildung 6.21: Bei einem Gegenfeld von 400V erkennt man, dass die Kristalle beginnen sich zusammenzulagern und Cluster zu bilden.

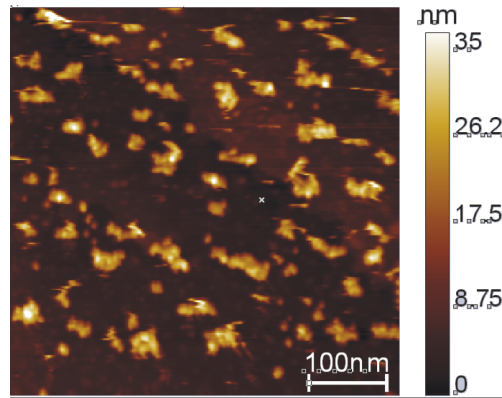


Abbildung 6.22: Bei dem maximal angelegten Gegenfeld von 700V sieht man, dass sich nur noch wenige unregelmäßige Gold-Cluster bilden.

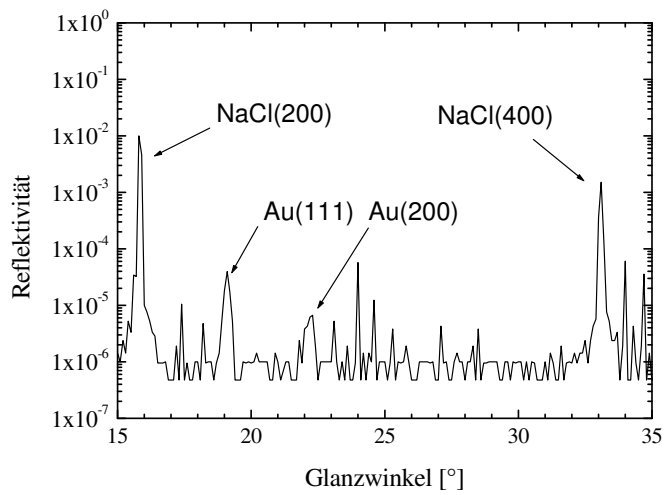


Abbildung 6.23: $\Theta/2\Theta$ -Messung mit Au(111)-Bragg-Maximum. Die Probe wurde bei 400V Gegenfeld präpariert.

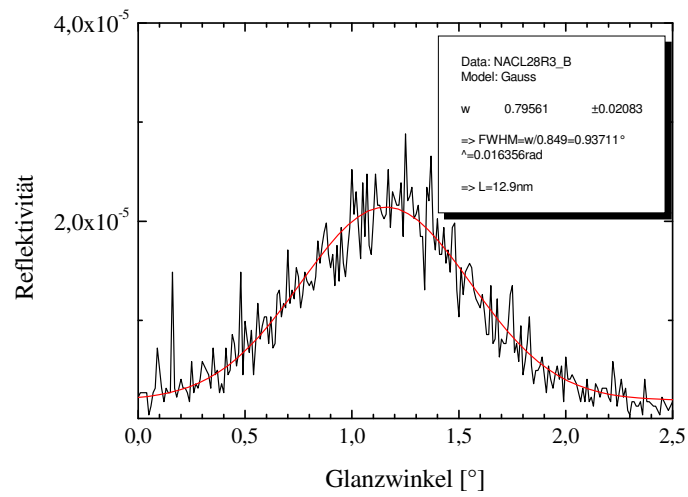


Abbildung 6.24: Zugehörige Rocking-Kurve des Bragg-Maximums Au(111).

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist gezeigt worden, dass thermisch und durch Elektronenstoß verdampftes Gold auf einer NaCl(100)-Kristalloberfläche Nanokristalle bildet und diese mittels AFM und Röntgenreflektometrie mit vergleichbaren Ergebnissen charakterisierbar sind.

Dabei zeigten sich deutliche Abhängigkeiten der Form, Größe und Ausrichtung der Kristalle von der aufgetragenen Menge, der Substrattemperatur und dem Potential des Substrats.

Die Ausdehnung der Goldkristalle nimmt mit zunehmender durchschnittlicher Schichtdicke in allen Dimensionen in etwa dem gleichen Maße zu. Außerdem zeigen die Röntgenreflektometriemessungen, dass das Gold bevorzugt in der (200)-Orientierung parallel zur Substratoberfläche aufwächst und aus der Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus den beiden Charakterisierungsmethoden lässt sich schließen, dass es sich um weitgehend monokristalline Kristalle handelt. Hierbei ist gezeigt worden, dass beide Charakterisierungsmethoden, die prinzipiell unterschiedliche Ansätze darstellen, zu vergleichbaren Ergebnissen über die Eigenschaften der Kristalle kommen.

Die Variation der Substrattemperatur führt zu Veränderungen derart, dass auch hier die Ausdehnung der Kristalle mit zunehmender Temperatur in allen Richtungen wächst. Allerdings erscheint das Wachstum hier nicht mehr ganz so gleichmäßig, sondern zeigt ein eher deutlicheres Wachstum in der z-Richtung. Die laterale Größe der Au-Einkristalle nimmt mit steigender Temperatur allerdings nicht zu.

Bei starken Gegenfeldern bildeten sich dagegen polykristalline Cluster auf der Oberfläche. Weiterhin veränderte sich die Ausrichtung der Nanokristalle mit zunehmendem Potential der Probe zugunsten der (111)-Orientierung. Hierfür ist die Ursache noch unbekannt und sie bietet sicherlich einen Ansatz für weitergehende Untersuchungen. Außerdem bleibt zu überprüfen, dass die Eigenschaften der Kristalle für geplante Anwendungen im Hinblick auf Re-

flektion im Röntgenwellenlängenbereich geeignet sind. Auch sollte untersucht werden, inwieweit die Heterogenität der Kristalle auf einer Probe gesteigert werden kann, um somit Kristalle mit definierten Eigenschaften zu produzieren. Hierbei besteht auch noch die Möglichkeit durch die Erfassung der Breiten aller Verteilungen etwas über die Heterogenität in Abhängigkeit von Temperatur und Gegenfeld zu lernen. Letztendlich gilt es auch noch Kontrolle über die Bildung großer Cluster auf Grund ungeeigneten Substarts zu erlangen.

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Sasaki, Y. Suzuki, N. Yagi, S. Adachi, M. Ishibashi, H. Suda, K. Toyota, and M. Yanagihara, Tracking of individual nanocrystals using diffracted x-rays, *Physical Review E* **62**(3), 3843–47 (September 2000).
- [2] Y. Sasaki, Y. Okumura, S. Adachi, Y. Suzuki, and N. Yagi, Diffracted X-ray tracking: new system for single molecular detection with x-rays, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* **467-468**, 1049–52 (July 2001).
- [3] Y. Sasaki, Y. Okumura, S. Adachi, S. Hitoshi, Y. Taniguchi, and N. Yagi, Picometer-Scale Dynamical X-Ray Imaging of Single DNA Molecules, *Phys. Rev. Lett.* **87**(24) (Dezember 2001).
- [4] Bergmann and Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, **6. Festkörper**, 400–401 (1992).
- [5] Bergmann and Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, **6. Festkörper**, 666–669 (1992).
- [6] J. Nogués, I. Zakharchenko, and K. Rao, Comparative scanning tunneling microscopic and rocking-curve X-ray characterization of metallic thin films, *Thin Solid Films* **325**, 30–35 (January 1998).
- [7] K. Kakati and H. Wilman, An electron diffraction study of oriented crystal growth in gold and copper films condensed in vacuum at oblique vapour incidence, *J. Phys. D* **13**, 1477–87 (February 1980).
- [8] M. Harsdorff and W. Jark, Nucleation and growth kinetics of gold films deposited onto rock salt single-crystal (100) surfaces by r.f. sputtering with helium, *Thin Solid Films* **128**, 79–92 (January 1985).
- [9] C. Schalansky and Z. Munir, The influence of an electric discharge on the growth of Au crystallites on cleaved (100) NaCl substrates, *Journal of Crystal Growth* **97**, 310–318 (May 1989).

- [10] R. Conrad and M. Harsdorff, Nucleation and growth of thin gold films on NaCl(100) cleavage planes under carefully controlled conditions, *Thin Solid Films* **192**, 163–171 (May 1990).
- [11] A. Zenkevitch, J. Chevallier, and I. Khabelashvili, Nucleation and growth of pulsed laser deposited gold on sodium chloride (100), *Thin Solid Films* **311**, 119–123 (July 1997).
- [12] H. Ouacha, C. Hendrich, F. Hubenthal, and F. Träger, Laser-assisted growth of gold nanoparticles: Shaping and optical characterization, *Appl. Phys. B* **81**, 663–668 (July 2005).
- [13] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [14] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- [15] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy Analytical Methods*, Springer-Verlag (1998).
- [16] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy Methods and Applications*, Cambridge University Press , 210–264 (1994).
- [17] N. Burnham and R. Colton, *Force Microscopy In Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, Applications*, VCH , 191–249 (1993).
- [18] R. Erlandson, G. McClelland, C. Mate, and C. S., *J. Vac. Sci. Techn. A* **61**(19), 266 (1988).
- [19] B. Bhushan, *Sanning Probe Microscopy - Principle of Operation, Instrumentation and Probes*, Springer Handbook of Nanotechnology , 325–369 (2004).
- [20] M. Noyong, *Synthese und Organisation von Gold-Nanopartikeln mittels DNA*, Dissertation, RWTH Aachen (2005).
- [21] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Verlag , 25–30 (2005).
- [22] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag , 30–32 (1999).
- [23] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Verlag , 30–39 (2005).

- [24] C. B. Lang and N. Pucker, *Mathematische Methoden in der Physik*, Spektrum Akademischer Verlag , 527–547 (1998).
- [25] I. F. S. S. Omicron, *The UHV AFM/STM User’s Guide*, (1997).
- [26] U. Kleineberg, *Röntgenoptische Charakterisierung von Multilayer-Röntgenspiegeln und Multilayer-Röntgenreflexionsgittern*, Dissertation, Universität Bielefeld (1994).
- [27] T. E. Westerwalbesloh, *Optimierung der Schichtstrukturen, Grenzflächen und Pufferschichten von Mo/Si-Multischichten in Hinsicht auf die EUV-Reflektivität*, Doktorarbeit (2003).
- [28] W. Rasband, *ImageJ*, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/> (1997-2006).
- [29] M. Abramoff, P. Magelhaes, and S. Ram, *Image Processing with ImageJ*, *Biophotonics International* **11**(7), 36–42 (2004).
- [30] P. A. Tipler, *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag **1. Auflage**, 1336–1344 (2000).
- [31] I. F. S. S. Omicron, *The SPM S0 V2.2 Software Manual*, (1997).
- [32] A. Brechling, private Mitteilung, (September 2006).

Kapitel 8

Danksagung und eidesstattliche Erklärung

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Molekül- und Oberflächenphysik der Universität Bielefeld durchgeführt. Herrn Prof. Dr. U. Heinzmann danke ich für die interessante Aufgabenstellung, sein ständiges Interesse und die Ausstattung zur Durchführung der Experimente.

Für die Betreuung der Arbeit sowie sehr viele wertvolle Anregungen und seine ständige Bereitschaft zur Diskussion bedanke ich mich bei Herrn Dr. A. Brechling.

Besonders gedankt sei Herrn Dipl.-Phys. Ch. Meier für wertvolle Diskussionen und Ratschläge bei allen Fragen zu Rechnern und Experimenten.

Herrn Dipl.-Phys. J. Slied danke ich für die Zusammenarbeit und Betreuung an der Aufdampfanlage.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Molekül- und Oberflächenphysik sei für das gute Arbeitsklima, die vielen Diskussionen und ständige Hilfe gedankt.

Weiterhin danke ich allen in meinem persönlichen Umfeld, die mich während dieser Arbeit und meines bisherigen Studiums unterstützt haben.

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit bis auf die dem Aufgabensteller bekannten Hilfen selbstständig angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel unter Angabe der Literaturstellen kenntlich gemacht zu haben.

Bielefeld, im Oktober 2006