

Diplomarbeit

Rastertunnelmikroskopische Untersuchung
elektroneninduzierter Prozesse von D_2O auf
fcc (111)-Metalloberflächen

Heiko Gawronski

vorgelegt am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin

22. August 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Die Rastertunnelmikroskopie	1
2	Grundlagen	3
2.1	Der Tunnelprozess	4
2.2	Messungen mit dem STM	7
2.3	Manipulationsmethoden	9
2.3.1	Laterale Manipulation	9
2.3.2	Vertikale Manipulation	11
2.3.3	Elektroneninduzierte Manipulation	12
3	Aufbau eines fs-Laser-LT-STM	13
3.1	Die UHV-Kammer	14
3.1.1	Die Präparationskammer	15
3.1.2	Die Ladekammer	19
3.1.3	Das Moleküleinlasssystem	20
3.1.4	Die STM-Kammer	21
3.1.5	Der Badkryostat	23
3.2	Der Kopf des STM	26
3.2.1	Schwingungsverhalten des STM	30
3.2.2	Die Probenträger	32
3.2.3	Die Messelektronik	33
3.3	Erste Messungen mit dem STM	35
3.4	Das Lasersystem	36
3.4.1	Der fs-Oszillator	36
3.4.2	Pulsverzögerung und Frequenzvervielfachung	38
3.4.3	Laserschutzmaßnahmen	40
3.5	Lasereinkopplung in das STM	42
3.5.1	Stabilität der Verbindung	43
3.5.2	Justage des Spots auf der Probe	44
3.6	Charakterisierung der STM-Spitzen	45
3.6.1	Platin-Iridium-Spitzen	45

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	2
3.6.2 Wolfram Spitzen	46
3.6.3 Qualität der Spitzen	48
4 STM-Messungen	50
4.1 Einführung	50
4.1.1 Wasser und schweres Wasser	50
4.1.2 fcc(111)-Oberflächen	52
4.2 Probenpräparation	55
4.2.1 Oberflächenpräparation	55
4.2.2 Präparation: D ₂ O auf Ag(111) und Au(111)	56
4.3 D ₂ O Bedeckung auf Ag(111) und Au(111)	58
4.4 Diffusion von D ₂ O	61
4.4.1 Auf der Ag(111)-Oberfläche	61
4.4.2 Auf der Au(111)-Oberfläche	62
4.4.3 Direkte Abspaltung einzelner Moleküle	63
4.4.4 Indirekte Anregung der Diffusion in einer hcp-Domäne	64
4.5 dI/dV-Spektroskopie	66
4.5.1 Messung des Oberflächenzustandes von Au(111)	67
4.5.2 Messung des D ₂ O-Spektrums auf Au(111)	68
5 Zusammenfassung	71
6 Ausblick	73
7 Danksagung	74
8 Anhang	76
8.1 Abbildung atomaren Fehlstellen	76

...für Nicole

Zielsetzung

Molekulare Prozesse, wie Dissoziation, Diffusion und Desorption an Oberflächen können sowohl thermisch als auch athermisch ausgelöst werden. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der athermischen Auslösung solcher Prozesse mittels Elektronen.

Im ersten Teil beschreibe ich den Aufbau einer Apparatur, mit deren Hilfe *heiße Elektronen* in einer Metalloberfläche erzeugt werden. Hierfür wird ein Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (LT-STM - low temperature - scanning tunneling microscope), wie es in der Arbeitsgruppe von Prof. K.-H. Rieder bereits mehrfach verwendet wird, neu aufgebaut und so modifiziert, dass eine möglichst störungsfreie, optische Einkopplung eines fs-Lasers erreicht wird.

Die Erzeugung der Elektronen mit dem Laser bietet dabei eine Polarisations-, Energie- und Zeitauflösung, wohingegen das STM eine atomare Ortsauflösung ermöglicht. Durch die Kombination der Methoden, wird es nicht nur möglich sein, Reaktionsraten oder spektrale Eigenschaften zu bestimmen, sondern auch Aussagen über die Ortsabhängigkeiten von Oberflächenreaktionen treffen zu können.

Im zweiten Teil beschreibe ich wie Elektronen aus der Spitze des STM verwendet werden, um diese molekularen Prozesse im System Wasser auf Au(111) und Wasser auf Ag(111) auszulösen. Dabei ist die Abhängigkeit der Diffusion von der Energie der Elektronen als auch von der Zeit, in der die Anregung der Moleküle erfolgt, untersucht worden. Es wird außerdem untersucht, inwiefern sich bei der Verwendung von D₂O ein Isotopeneffekt bemerkbar macht. Dazu werden die Ergebnisse der Messungen mit dem bereits untersuchten System H₂O auf Cu(111) verglichen.

Kapitel 1

Die Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie geht zurück auf den Topographiner, der bereits 1966 - 1971 von R. Young, J. Ward und F. Scire entwickelt wurde [YWS71], [YWS72]. Ihnen gelang die Abbildung eines Beugungsgitters, das kleiner als die Wellenlänge des Lichtes war. Dieses Projekt wurde jedoch eingestellt, da die Voraussetzungen für Aufnahmen mit atomarer Auflösung zu diesem Zeitpunkt noch nicht gegeben waren. Technisch gelang es G. Binnig und H. Rohrer erst 1981, das erste funktionstüchtige Rastertunnelmikroskop, im folgenden STM (scanning tunneling microscope) genannt, zu bauen [BRGW82.1], [BRGW82.2], [BiR82] und ein Jahr später die ersten Bilder mit atomarer Auflösung aufzunehmen [BRGW83]. Dafür wurden sie 1986 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Seit der Einführung durch G. Binnig und H. Rohrer hat sich die Rastertunnelmikroskopie zu einer weit verbreiteten Methode der Oberflächenphysik entwickelt. Mit ihr ist es möglich, metallische und halbleitende Festkörperoberflächen topografisch abzubilden. Heute wird sie jedoch nicht nur zur Abbildung von Oberflächen, sondern ebenso zu deren gezielter Manipulation verwendet [Mey96]. Dies gelang Eigler und Schweizer erstmals 1990. Sie nahmen Xe-Atome, die auf einer Ni(110)-Oberfläche adsorbiert waren und veränderten mit der STM-Spitze durch laterale Manipulation ihren Platz auf der Probenoberfläche [EiS90], [StE91].

Ein breites Anwendungsspektrum des STM bietet zudem die Rastertunnelspektroskopie, die es erlaubt, Informationen über die elektronischen Zustände der Oberfläche zu erhalten. Aus der Rastertunnelmikroskopie sind zudem zahlreiche Rastersondenmethoden hervorgegangen, mit deren Hilfe man zum Beispiel Informationen über optische Eigenschaften, Bindungen im Molekül sowie über Temperaturgradienten erhalten kann [Wie94].



Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der STM-Spitze mit dem Spitzenapex, der aus den letzten Atomen an der Spitze gebildet wird, sowie einer Probenoberfläche mit einer Stufenkante und einem Fremdatom.

Die Funktion des STM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt (Abb. 1.1). Man verwendet hierfür eine Metallspitze, die man im Abstand von einigen Nanometern über die zu untersuchende Probenoberfläche rastert. Die Elektronen müssen dabei eine Potentialbarriere zwischen Spitze und Probe überwinden, die größer ist als ihre Energie. Dies wird auch als Tunneln der Elektronen bezeichnet. Bei Spannungen bis zu einigen Volt, fließt ein Strom der Größenordnung nA, der exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt.

Kapitel 2

Grundlagen

Bei dem in einem STM vorliegenden System aus Metallprobe und Metallspitze ist es klassisch gesehen nicht möglich, dass Elektronen, die sich in der Spitze des STM befinden, das nicht leitende Medium zwischen Spitze und Probe überwinden können. In diesen Fall stellt das Medium einen Potentialwall dar (Abb. 2.1a)).

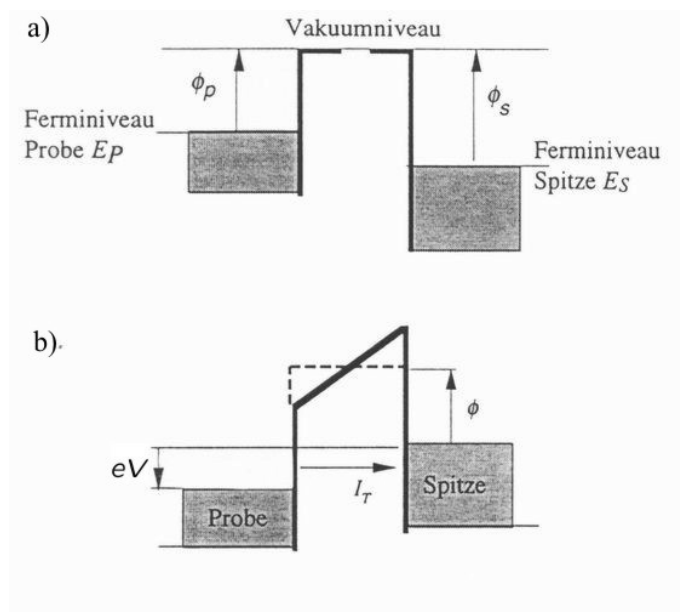


Abbildung 2.1: Potentiale von Spitze und Probe mit Potentialbarriere. a) zwei nicht miteinander verbundene Elektroden; b) äußere Spannung liegt an, es kommt zur Verschiebung der Fermienergielevels gegeneinander.

Beim STM bringt man zwei Elektroden, die Spitze und die Probe, sehr nahe zusammen, was zur Angleichung ihrer Fermienergien führt. Es können dabei Elektronen aus den besetzten Zuständen der einen Elektrode in die unbesetzten Zustände der anderen Elektrode tunneln. Dieser Effekt ist nach dem Ausgleich der Fermienergien symmetrisch, d.h. es fließen ebenso viele Elektronen von der Spitze in die Probe wie umgekehrt. Legt man aber eine äußere Spannung, die Tunnelspannung, zwischen Spitze und Probe an, so verschieben sich, wie in Abbildung 2.1b) zu sehen ist, die Fermienergien gegeneinander. Es ist den Elektronen dann möglich, durch die Potentialbarriere hindurch vermehrt in eine Richtung zu tunneln. Der so zu messende Tunnelstrom soll im Folgenden theoretisch erläutert werden.

2.1 Der Tunnelprozess

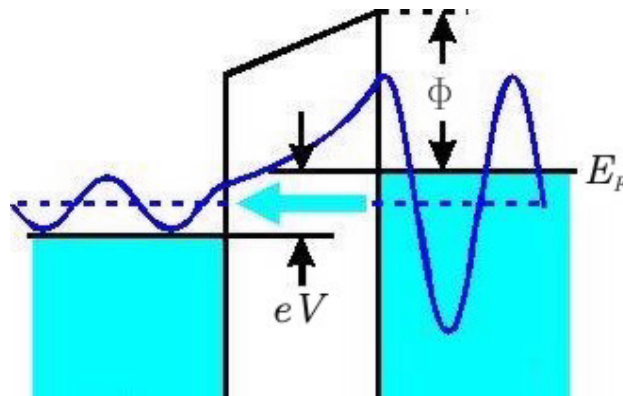


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Wellenfunktionen auf beiden Seiten der Barriere, sowie im Tunnelübergang.

Die einfachste Möglichkeit, einen Ausdruck für die Tunnelwahrscheinlichkeit eines einzelnen Elektrons zu bekommen, besteht beim eindimensionalen, stationären Fall. Dabei ist es möglich, durch stetig differenzierbares Anschließen der Wellenfunktionen (*wave matching*, Abb. 2.2) den Transmissionskoeffizienten, der den Abfall der Wellenfunktion beschreibt, zu

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa s)}{4k^2 \kappa^2}} \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (2.1)$$

zu bestimmen. In dieser Formel ist k der Wellenvektor des tunnelnden Elektrons, κ die minimale reziproke Zerfallslänge der Wellenfunktion im Va-

kuum, $(V_0 - E)$ die Höhe der Potentialbarriere und s die Breite der Potentialbarriere.

Für den Fall einer großen Barriere erhält man für den Transmissionskoeffizienten näherungsweise

$$T = \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)} e^{-2\kappa s} \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (2.2)$$

In dieser Form ist deutlich die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Größe der Potentialbarriere zu erkennen, sie gibt jedoch den dreidimensionalen Fall nicht richtig wieder. 1961 stellte Bardeen daher eine Formel zur Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit auf, die dimensionsunabhängig ist [Bar61]. Er bestimmte dazu die Übergangswahrscheinlichkeit der Wellenfunktionen rechts und links der Barriere und beschrieb den Übergang durch eine Störung des Potentials, die durch die Annäherung der Spitze verursacht wird.

Er erhielt für die Übergangswahrscheinlichkeit die Gleichung:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_S (\Psi_\mu^* \vec{\nabla} \Phi_\nu - \Phi_\nu \vec{\nabla} \Psi_\mu^*) \vec{n}' dS. \quad (2.3)$$

In dieser Gleichung entsprechen Ψ_μ und Φ_ν den Wellenfunktionen rechts und links der Potentialbarriere und \vec{n}' dem Normalenvektor auf der Fläche zwischen Spitze und Probe in Richtung des Tunnelüberganges. Dieser Ausdruck berücksichtigt jedoch nicht die spezielle Geometrie der Elektroden. Tersoff und Hamann entwickelten, um die spezielle Geometrie, sowie eine schwache Kopplung der Elektroden untereinander zu berücksichtigen, eine Theorie, die Bardeens störungstheoretischen Ansatz weiterführt [TeH83], [TeH85]. Durch störungstheoretische Rechnungen erhielten sie in erster Ordnung für den Tunnelstrom I

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu). \quad (2.4)$$

Es sind dabei $M_{\mu\nu}$ das Übergangsmatrixelement, E_μ und E_ν die Energien der Zustände μ und ν sowie $f(E_\mu)$ die Fermifunktion. Unter der Annahme von Temperaturen und Tunnelspannungen, die klein gegenüber den Austrittsarbeiten von Spitze und Probe sind, vereinfacht sich Gl. (2.4) zu

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U_t \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F), \quad (2.5)$$

wobei U_t die Tunnelspannung ist

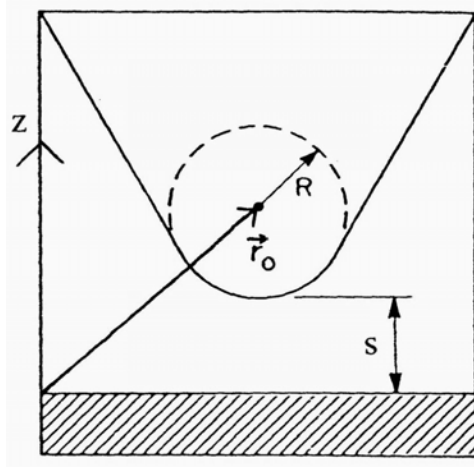


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Spitzengeometrie. Es sind r_0 der Mittelpunkt der Spitze mit dem Krümmungsradius R und dem Abstand s zur Probenoberfläche.

Zur Bestimmung des Übergangsmatrixelementes $M_{\mu\nu}$, wird die Oberflächenwellenfunktion im potentialfreien Raum zerlegt

$$\Phi_\nu = \Omega_s^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{G}} a_G \exp \left[- \left(\kappa^2 + |\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}|^2 \right)^{\frac{1}{2}} r_{\perp} \right] \exp \left[i \left(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G} \right) \vec{r}_{\parallel} \right]. \quad (2.6)$$

Es bedeuten dabei $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$ die Abklingkonstante aufgrund der Austrittsarbeit Φ , Ω_s das Probenvolumen, \vec{k}_{\parallel} ein Oberflächenwellenvektor und \vec{G} der reziproke Gittervektor der Oberfläche.

Unter der Annahme, dass die der Probe zugewandte Seite der Spitze, wie in Abbildung 2.3 gezeigt, kugelsymmetrisch ist, ergibt sich eine s-artige Wellenfunktion für die Spitze

$$\Psi_\mu = \Omega_t^{-\frac{1}{2}} c t \frac{\kappa \text{Re}^{\kappa R}}{\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} \exp(-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|). \quad (2.7)$$

Hierbei steht Ω_t für das Spitzenvolumen und c für den Normierungsfaktor, der ≈ 1 ist.

Mit diesen Wellenfunktionen ergibt sich das Übergangsmatrixelement zu

$$M_{\mu\nu} = -\frac{2\pi\hbar^2}{m} \Omega_t^{-\frac{1}{2}} \text{Re}^{\kappa R} |\Phi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F). \quad (2.8)$$

In Formel (2.5) eingesetzt ergibt dies

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 U_t \Phi^2 R^2 e^{2\kappa R}}{\hbar \kappa^4} D_t(E_F) \sum_{\nu} |\Phi_{\nu}(\vec{r}_0^{\rightarrow})|^2 \delta(E_{\nu} - E_F), \quad (2.9)$$

wobei $D_t(E_F)$ die Zustandsdichte der Spitze pro Volumen ist. Für die lokale Zustandsdichte der Probe am Ort der Spitze, auch LDOS (local density of states) genannt, erhält man

$$\rho(\vec{r}_0^{\rightarrow}, E_F) = \sum_{\nu} |\Phi_{\nu}(\vec{r}_0^{\rightarrow})|^2 \delta(E_{\nu} - E_F). \quad (2.10)$$

Möchte man also beschreiben, was man mit dem STM im Konstantstrommodus misst, so ist dies in guter Näherung die Verteilung konstanter LDOS der Probenoberfläche.

Wenn man die Bilder exakt interpretieren möchte, muss man außerdem Bildladungseffekte, van der Waals-Kräfte und mechanische Kräfte zwischen Spitze und Probe berücksichtigen. Diese führen zu Überhöhungen der Korrugationsamplituden von einigen 10 pm. Des Weiteren ist es für hohe Ströme nicht mehr korrekt, den Tunneleffekt störungstheoretisch zu beschreiben. Durch die Adsorption von Atomen oder Molekülen an die Spitze kann der chemische Kontrast zwischen Spitze und Probe verändert werden, so dass die Beschaffenheit der Spitze nicht länger vernachlässigt werden kann.

2.2 Messungen mit dem STM

Um mit dem STM topografische Informationen zu erhalten, bieten sich der Betrieb im Konstant-Strom-Modus, bzw. im Konstant-Höhen-Modus an, wobei der Konstant-Strom-Modus die am häufigsten verwendete Messmethode ist.

Im Konstant-Strom-Modus (Abb. 2.4B)) wird der Tunnelstrom durch elektronische Rückkopplung konstant gehalten. Dies erfolgt durch eine Änderung der z -Position der, an einer piezoelektrischen Keramik befestigten, STM-Spitze während des Rasterns. Die z -Position wird dabei als Funktion des Ortes aufgenommen und ergibt so ein „Abbild“ der Probenoberfläche.

Als zweite wichtige Methode ist der Modus konstanter Höhe oder auch konstanten Abstandes zu nennen, bei der der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant gehalten wird (Abb. 2.4A)). Hierbei ist die Messgröße der Tunnelstrom selbst. Diese Methode ermöglicht sehr viel größere Rastergeschwindigkeiten, ist jedoch darauf angewiesen, dass die Korrugation keine allzu großen Unterschiede aufweist, da die Spitze sonst in direkten Kontakt

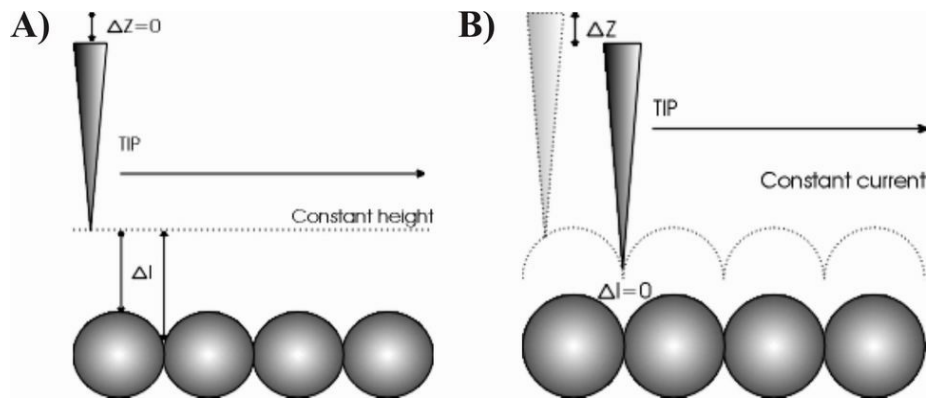


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des STM-Betriebes A) im Modus konstanten Abstandes (constant height mode) und B) im Modus konstanten Stromes (constant current mode).

mit der Probe kommen oder der Abstand zwischen Spitze und Probe zu groß für einen messbaren Tunnelstrom werden kann.

Um Messungen mit dem STM vornehmen zu können, ist eine genaue Positionierung der Spitze im subatomaren Bereich notwendig. Dies erreicht man in allen drei Raumrichtungen durch die Verwendung piezoelektrischer Keramiken, die auf der Grundlage des inversen piezoelektrischen Effektes Spannungen von bis zu 1000 V in Längenänderungen von typischerweise $1 \frac{\text{nm}}{\text{V}}$ umsetzen [Kit86].

Da eine Positionierung in diesem Bereich eine hohe Genauigkeit und Stabilität erfordert, ist es wichtig, das STM von äußeren Störungen und Erschütterungen bestmöglich abzuschirmen [OKW+87]. Dabei ist es vor allem notwendig, das STM von Gebäudeschwingungen und Schallwellen zu entkoppeln und die möglichen Eigenresonanzen der schwingenden Systeme so zu wählen, dass sie sich möglichst um einige Größenordnungen voneinander unterscheiden.

Zur gezielten Manipulation von Adatomen und Molekülen ist es außerdem unabdingbar, deren Mobilität auf ein Minimum zu reduzieren, d.h. thermische Diffusion zu unterbinden. Durch die Verwendung flüssigen Heliums zur Kühlung wird versucht, im STM möglichst nahe am Siedepunkt von 4,2 K zu arbeiten, um tiefe Temperaturen zu Manipulation nutzen zu können. Unter diesen Voraussetzungen ist es möglich, durch die Spitze des STM Oberflächenreaktionen wie Diffusion, Dissoziation und Desorption anzuregen, Femtochemie zu betreiben oder atomare Strukturen gezielt zu erzeugen oder zu verändern.

2.3 Manipulationsmethoden

Das STM ist dahingehend weiterentwickelt worden, dass es nicht mehr nur möglich ist, metallische und halbleitende Oberflächen abzubilden, sondern diese auch gezielt zu verändern, zu manipulieren [BMR97], [MZR97], [MRZ+00]. Auf diese Weise können Nanostrukturen aufgebaut und Oberflächenreaktionen wie Dissoziation, Diffusion und Desorption genauer untersucht werden. Es wurden ferner chemische Reaktionen gezielt durch die STM-Spitze angeregt und untersucht.

Die Manipulation erfordert die Verwendung tiefer Temperaturen und kann prinzipiell auf drei verschiedene Arten geschehen, man unterscheidet hierbei nach *lateraler und vertikaler Manipulation*, sowie *elektroneninduzierter Manipulation*.

2.3.1 Laterale Manipulation

Bei der lateralen Manipulation von Adatomen oder Molekülen bleibt das Teilchen stets in Kontakt mit der Probenoberfläche und gleitet entlang energetisch günstiger Richtungen, z.B. entlang von dichtgepackten Reihen, über die Oberfläche. Dabei kann die nötige Wechselwirkung zwischen Spitze und zu manipulierendem Adsorbat attraktiver oder repulsiver Art sein.

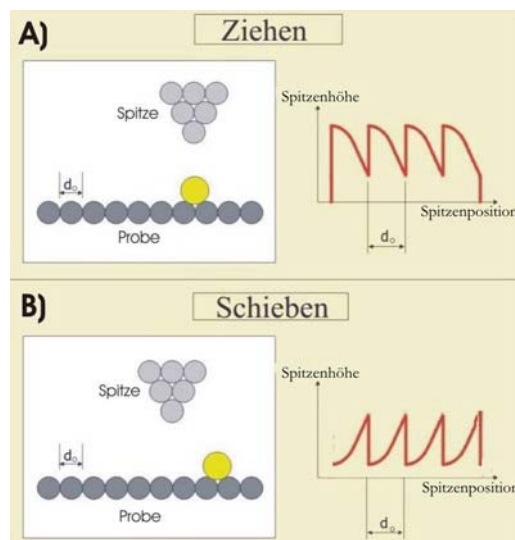


Abbildung 2.5: Schematisch dargestellt ist die Manipulation im Modus konstanten Abstandes durch A) Ziehen und B) Schieben von Adsorbaten, sowie das typische Verhalten des Tunnelstroms während der Manipulation.

Die Erzeugung von atomaren Strukturen auf der Probenoberfläche kann, abhängig von der Wechselwirkung zwischen Spitze und Adsorbat auf zwei verschiedene Arten erfolgen.

Besteht zwischen der Spitze und dem zu manipulierenden Adsorbat eine attraktive Wechselwirkung, kann das Adsorbat auf der Oberfläche entlang energetisch bevorzugter Richtungen gezogen werden. Ist die Wechselwirkung repulsiver Art, springt das Adsorbat vor der STM-Spitze her, was einem Schieben des Adsorbats gleichkommt.

Liegen zwischen Spitze und dem zu manipulierendem Adsorbat Potentiale verschiedenen Vorzeichens vor, so kommt es zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen STM-Spitze und Adsorbat. Das gezielte Bewegen eines Adatoms oder Moleküls kann wie im Folgenden beschrieben werden (siehe dazu auch Abb. 2.5(A)).

Zunächst senkt man die STM-Spitze über dem zu manipulierenden Teilchen ab. Dabei wird die Wechselwirkung zwischen Spitze und Teilchen stärker, was sich auch in einem Anstieg des Tunnelstromes und im Konstant-Strom-Modus in einem Zurückziehen der Spitze bemerkbar macht. Bewegt man die Spitze nun langsam entlang einer bestimmten Richtung, so wird der Abstand zwischen Spitze und Adsorbat größer, wodurch der Tunnelstrom und damit gegebenenfalls auch der Abstand zwischen Spitze und Probe sinkt. Das Adsorbat wird dann, da es einer attraktiven Wechselwirkung unterliegt, versuchen der Spitze zu folgen. Gelingt dies, springt das Teilchen entlang einer energetisch günstigen Richtung in den nächsten freien Adsorptionsplatz, was sich im plötzlichen Anstieg des Tunnelstroms und dem entsprechenden Zurückziehen der Spitze bemerkbar macht. Man kann diesen Vorgang auch als Ziehen des Adteilchens bezeichnen.

Bei einer repulsiven Wechselwirkung zwischen der STM-Spitze und dem Adatom oder Molekül kommt es dazu, dass das Adsorbat beim Annähern der Spitze versuchen wird von der Spitze weg, in den nächsten freien Adsorptionsplatz, zu springen. Diese Art der Manipulation mit dem STM nennt man Schieben des Adsorbats. Auch hierfür gibt es einen typischen Verlauf des Tunnelstroms und des Abstandes von Spitze und Probe. In diesem ist ein stetiger Anstieg des Tunnelstroms, bzw. des Abstandes beim Annähern der Spitze zu sehen, gefolgt von einem plötzlichen Abfallen des Stromes und damit im Konstant-Strom-Modus des Abstandes durch das Davonspringen des Adsorbats (Abb.2.5(B)).

Die zur Manipulation von Adatomen oder Molekülen nötige Kraft hängt von der Energiekorrigatur der Probenoberfläche ab und beträgt typischerweise 10...30 % der Adsorptionsenergie [StE91].

2.3.2 Vertikale Manipulation

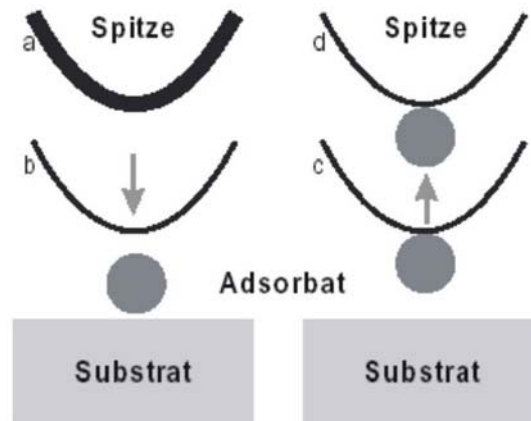


Abbildung 2.6: Verlauf der vertikalen Manipulation: a) die STM-Spitze wird über dem Adsorbat positioniert und b) abgesenkt. Dann wird das Adsorbat an die Spitze transferiert c) und die Spitze anschließend d) zurückgezogen. Die Deponierung am Zielort erfolgt in umgekehrter Reihenfolge.

Bei der vertikalen Manipulation von Adatomen oder Molekülen nimmt man mit der STM-Spitze ein einzelnes Teilchen auf und legt es dann am Depositionsort wieder ab (Abb.2.6). Während der Zeit des Transfers hat das zu manipulierende Adsorbat keine Bindung zur Probenoberfläche mehr. Der Transfer des Teilchens unter die Spitze kann dabei durch verschiedene Prozesse ausgelöst werden. Er kann bei Kontakt, oder Beinahe-Kontakt der Spitze mit dem Teilchen direkt geschehen. Es ist jedoch auch möglich, dass der Transfer zunächst eine Modifikation des Teilchens, zum Beispiel durch Ionisierung, erfordert und anschließend erst der Transfer an die STM-Spitze stattfindet.

2.3.3 Elektroneninduzierte Manipulation

Bei dieser Art der Manipulation wird das Adsorbat, welches manipuliert werden soll, nicht über die Oberfläche bewegt. Es werden hierbei vielmehr Schwingungen und damit Reaktionen des Adsorbats durch Elektronen aus der Tunnelspitze angeregt, induziert [SRH+97], [KDO01]. Dies können Reaktionen wie Diffusion, Desorption und Dissoziation sein [MoR02a]. Es können aber auch einzelne Moleküle miteinander verbunden werden. Dies wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Rieder am Beispiel der Synthese von Biphenyl aus zwei Iodbenzoldmolekülen gezeigt [HBMR00].

In meinen Experimenten habe ich diese Art der Manipulation verwendet, um die Diffusion von D_2O auf Ag(111) und Au(111) bei tiefen Temperaturen anzuregen und so die Anregungsbarriere zu bestimmen.

Kapitel 3

Aufbau eines fs-Laser-LT-STM

Ein Schwerpunkt meiner Diplomarbeit ist die Mitwirkung beim Aufbau einer Messapparatur, die ein Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop mit einem Femtosekunden-Lasersystem kombiniert.

Die Verwendung des fs-Lasers ermöglicht es, Oberflächenreaktionen, wie Diffusion, Dissoziation und Desorption, nicht nur mit Tunnelelektronen, sondern auch mit *heißen Elektronen* aus der Metalloberfläche, anzuregen. Dazu werden die *heißen Elektronen* durch fs-Laserpulse der Zentralwellenlänge von 800 nm im Substrat erzeugt. Es besteht ferner die Möglichkeit, das Laserlicht in der Frequenz zu verdoppeln, bzw. zu verdreifachen, was zu einer höheren Energie des Laserlichtes und zur Steigerung der deponierten Energie im Metallsubstrat führt.

Die Kombination von STM und fs-Laser ist dahingehend interessant, als dass das STM eine Messmethode bietet, die metallische und halbleitende Oberflächen mit atomarer Auflösung darstellen kann, zum anderen aber durch den fs-Laser in einem Zwei-Puls-Experiment auch zeitaufgelöste Messungen realisiert werden können. Es ist also möglich, nicht nur quantitative Aussagen über eine Oberflächenreaktion zu treffen, sondern auch den genauen Ort der Oberfläche zu bestimmen, an dem die Reaktion unter gegebenen Bedingungen bevorzugt stattfindet. So werden beispielsweise Unterschiede zwischen den Reaktionen, die an glatten Oberflächen und solchen, die bevorzugt an Stufenkanten oder Defekten stattfinden, erwartet.

Die Kombination soll durch den Vergleich der Reaktionsprozesse unter verschiedenen Anregungsvoraussetzungen eine genauere Untersuchung der Elektronentransferprozesse ermöglichen, als es durch alleinige Verwendung des STMs bisher möglich war. Die geplanten Experimente stellen an den Aufbau hohe Anforderungen. So ist es beispielsweise nötig, eine stabile Verbindung zwischen dem, zur Schwingungsdämpfung auf pneumatischen Füßen gelagerten, Kammergestell der UHV-Kammer mit STM und dem ebenfalls

gedämpft gelagerten Lasertisch zu schaffen. Dies ist notwendig, um eine exakte Justierung des Lasers unter die STM-Spitze über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten. Eine weitere Anforderung an das Experiment ist die möglichst störungsfreie Einkopplung des fs-Lasers in das STM. Dies erfordert zum einen optische Komponenten und Aufbauten, die den Laserpuls in Länge und Form nicht wesentlich verändern, zum anderen muss aber auch auf eine möglichst gute thermische Isolierung der Kammer nach Außen geachtet werden. Die Umsetzung dieser Forderungen ist im vierten Teil des Aufbaus, welcher sich mit dem STM-Kopf beschäftigt, ausführlicher beschrieben.

Wie diese und andere technische Voraussetzungen im Einzelnen umgesetzt wurden, werde ich im folgenden Kapitel ausführlicher beschreiben.

Die Beschreibung des Aufbaus der Messapparatur gliedert sich in vier Teile:

1. die Ultrahochvakuum-Kammer inkl. der verwendeten Mess- und Präparationsinstrumente
2. das Rastertunnelmikroskop und dessen optische Komponenten
3. den Optik-Aufbau mit Strahlführung außerhalb der UHV-Kammer
4. der Einkopplung des fs-Lasers in das STM.

3.1 Die UHV-Kammer

Der Aufbau des STM als auch der Kammer orientiert sich am Design und der Funktion der UHV-Kammern, wie sie in der Arbeitsgruppe bereits mehrfach bei anderen LT-STM-Aufbauten Verwendung finden [Rep99]. Die gesamte UHV-Anlage ist aus VA-Stahl gefertigt und besteht aus fünf funktionellen Komponenten:

- der Präparationskammer,
- der Ladekammer,
- einem Moleküleinlasssystem,
- der STM-Kammer und
- dem Helium-Badkryostaten,

die inklusive der dazugehörigen Pumpen, Mess- und Analysemöglichkeiten, sowie verschiedenen Komponenten zur Präparation und Charakterisierung der Proben, im Folgenden vorgestellt werden.

3.1.1 Die Präparationskammer

Der größere Teil des UHV-Rezipienten dient als Präparationskammer für die STM-Proben und -Spitzen. Dieser Kammerteil hat eine Länge von rund 40 cm und einen Durchmesser von 30 cm. Es ist möglich, die Präparationskammer durch ein eingeschweißtes Plattenventil von der STM-Kammer abzutrennen. Die Präparationskammer befindet sich in Abbildung 3.1 im Vordergrund.

Für den Transfer der Proben in das STM, sowie zur Positionierung während der Präparation befindet sich an der Endseite der Präparationskammer ein Manipulator mit Helium-Durchflußkryostat der Firma VAB.

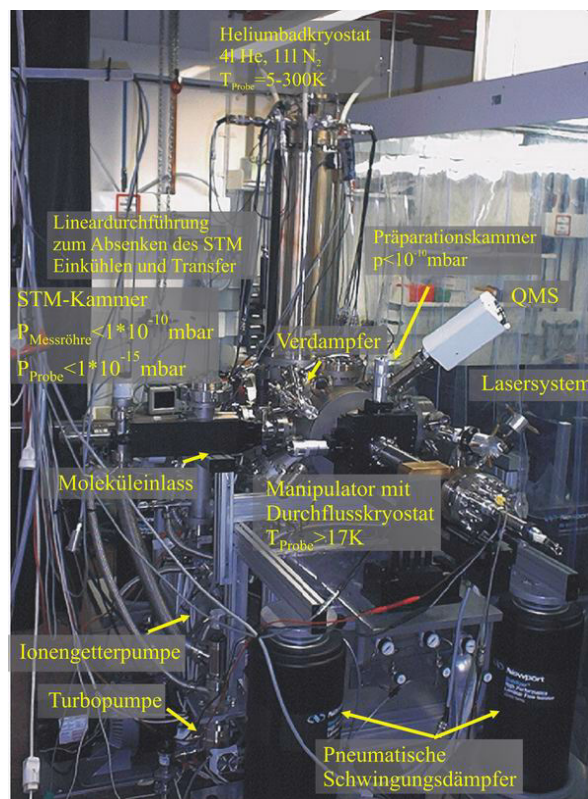


Abbildung 3.1: Blick auf die UHV-Anlage: vorn ist die Präparationskammer mit dem Manipulator, den Pumpen sowie Mess- und Analysegeräten zu sehen. Im hinteren Teil der Kammer befinden sich STM und Badkryostat, sowie die Ladekammer.

Gepumpt werden kann dieser Teil der UHV-Kammer über die Turbomolekularpumpe der Ladekammer, über eine Ionengetterpumpe der Firma *VARIAN Serie Vaclon Plus 300*, sowie über eine Titansublimationspumpe (TSP) der Firma *VAb*, die mit flüssigem Stickstoff eingekühlt werden kann, um sie als Kryopumpe zu verwenden. Über welche dieser Pumpen die Kammer gepumpt wird, hängt von der Art der Nutzung der Präparationskammer ab. So dient die TSP zum gelegentlichen Abpumpen von Wasserstoff und Helium, sowie deren stickstoffkalte Wände zum Pumpen während der Präparation der Probe. Die Ionengetterpumpe wird dazu verwendet, einen stabilen Druck in der Präparationskammer auch während der Messung im Tunnelbetrieb zu gewährleisten, da dann ein Pumpen über die Turbomolekularpumpen, aufgrund mechanischer Schwingungen, die diese Pumpen typischerweise im Bereich von 1500 Hz erzeugen, nicht praktikabel ist.

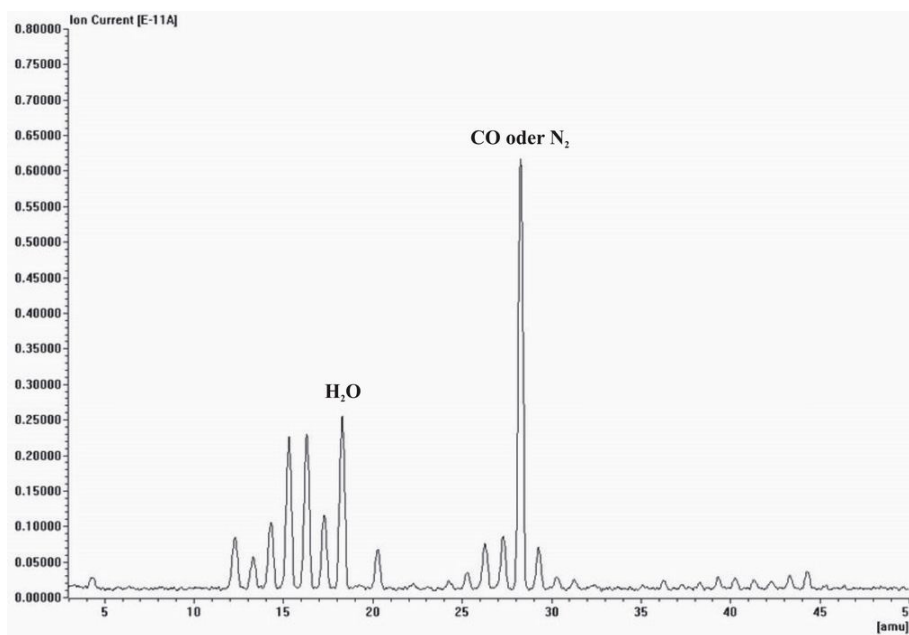


Abbildung 3.2: Massenspektrum des Restgases bei einem Gesamtdruck von $3 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Um eine gute Präparation der Proben zu ermöglichen, befinden sich Mess- und Analysegeräte in diesem Bereich der UHV-Kammer. Es ist eine Heißkathodenmessröhre der Firma *VARIAN Typ 580 Nude* zur Bestimmung des Restgasdrucks in der Kammer, sowie ein Quadrupol-Massenspektrometer der Firma *Pfeiffer Vacuum Typ QMS 200* zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung des Restgases installiert. Ein typisches Restgasspektrum ist

in Abbildung 3.2 gezeigt.

Zur Präparation der Proben gibt es in der Kammer ferner einen Verdampfer der Firma *Omicron* Typ *EFM3*, eine Quarzwaage der Firma *Inficon*, sowie zur Präparation via Ionenätzen eine Sputterkanone der Firma *Specs* Typ *IQE11A/35*.

Die Ordnung der so präparierten Proben kann mithilfe eines LEED (Low Energie Electron Diffractometer) charakterisiert werden. Das *SPECTALEED* der Firma *Omicron* ist um einen Schutzschirm, der an einer Drehdurchführung befestigt ist, ergänzt worden und soll beim Aufdampfen von Molekülen bzw. Metallfilmen das Bedampfen des empfindlichen LEED-Schirmes verhindern.

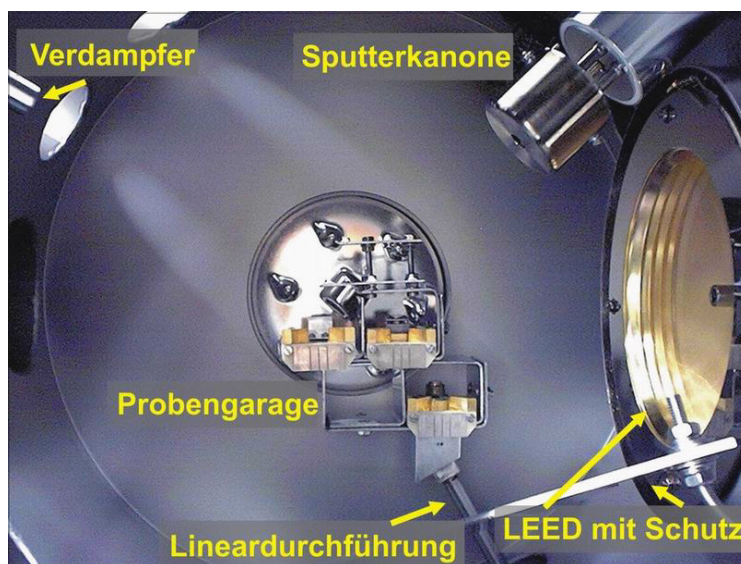


Abbildung 3.3: Blick in die Präparationskammer entlang der Manipulatorachse.

Auf einer Probengarage werden die Proben im Vakuum gelagert. Die aus VA-Stahl gefertigte Probengarage bietet ausreichend Platz für drei Proben, einen modifizierten Probenhalter, der zum Spitzentransfer dient, sowie für sechs STM-Spitzen. Sie kann mithilfe einer Linearverschiebung vor das Plattenventil zwischen STM- und Präparationskammer gefahren werden, um sie mit dem Manipulator erreichen zu können. Ansonsten befindet sie sich unterhalb des Ventils, um so während des Probentransfers nicht zu behindern.

Für die Beobachtung des Transfers und für die Positionierung der Proben dienen außerdem vier Fenster in verschiedenen Richtungen und Ebenen an der Kammer. Diese befinden sich zum einen in der Ebene des Transferstabes, sowie der Probengarage und zum anderen oberhalb der Manipulatorebene.

Der Manipulator

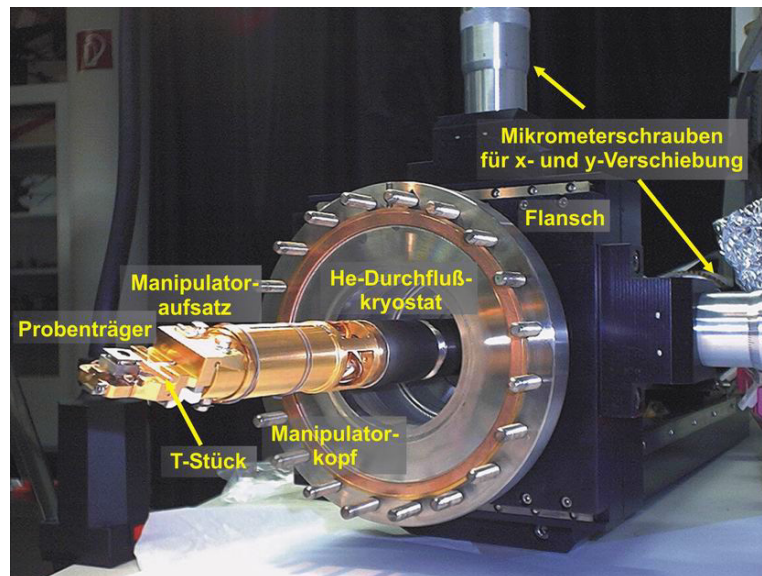


Abbildung 3.4: Frontansicht des Manipulators der Firma VAb mit wichtigen funktionellen Komponenten.

Der in Abbildung 3.4 gezeigte Manipulator wird für den Transfer der Proben ins STM, sowie für die Positionierung der Proben vor den verschiedenen genannten Mess- und Präparationsgeräten benötigt. Er kann dazu in allen Raumrichtungen frei um ± 25 mm bewegt werden. Außerdem ist es möglich, den Manipulatoraufsatz mittels einer differentiell gepumpten Drehdurchführung um 360° zu rotieren. Dies ist notwendig, um die Probe vor dem LEED und der Sputterkanone zu positionieren. Für den Transfer der Proben in das eingekühlte STM und für die Probenpräparation verfügt der Manipulator über einen Helium-Durchflußkryostaten, mit dem eine Temperatur der Probe von minimal 17 K erreicht werden kann. Dies ist nötig, da der Abkühlvorgang der Probe im STM aufgrund der schlechten Wärmeanpassung zu lange dauern würde. Zur Messung der Temperatur am Manipulator dient eine Temperaturdiode, die am Manipulatorkopf befestigt ist.

Für das Aufnehmen der Probenhalter ist der Manipulatorkopf mit einem Aufsatz aus vergoldetem Kupfer versehen worden. Dieser besitzt neben den nötigen elektrischen Kontakten zwei Schrägen gegen die die Probenträger gedrückt werden, um sie dann mit einem T-Stück, welches durch eine Mikrometerschraube zu bewegen ist, zu fixieren. Dies ist anschaulich in Abbildung 3.5 dargestellt.

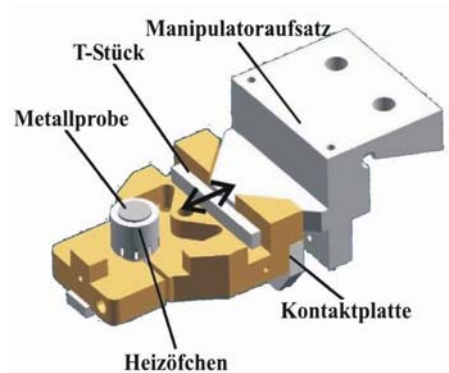


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Aufnahme der Probenhalter mit dem Manipulator.

3.1.2 Die Ladekammer

Da es zwischen Messungen notwendig werden kann, STM-Spitzen und Proben in das Vakuum zu transferieren, wurde eine Ladekammer entworfen, die ein Einschleusen der Spitzen und Proben zulässt, ohne dabei das Vakuum der Hauptkammer zu brechen.

Die Ladekammer wurde dabei so konstruiert, dass es möglich ist, im Innern innerhalb einer Nacht einen Druck zu erzielen, bei dem ein Transfer in die Präparationskammer durchgeführt werden kann. Dafür ist es notwendig, die Ladekammer zu evakuieren und den Druck innerhalb der Kammer zu überwachen. Die Ladekammer wird mit einer Turbomolekularpumpe der Firma *BOC Edwards* mit vorgeschalteter Scrollpumpe gepumpt und der Druck innerhalb der Kammer mit einer Kaltkathoden-Messröhre der Firma *Pfeiffer Vacuum* überwacht. Der Druck in der Ladekammer liegt typischerweise $<5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Für den Transfer der Probenträger aus der Lade- in die Präparationskammer ist an der Ladekammer ein magnetischer Transferstab montiert. Mit ihm ist es möglich, einen Probenträger auf dem Manipulator abzusetzen, um ihn dann im Vakuum zu präparieren oder auf der Probengarage abzusetzen, sowie Spitzen in das Vakuum zu transferieren.

Über einen Wellschlauch mit Ventil ist es außerdem möglich, die an der Ladekammer befindliche Turbomolekularpumpe zum Abpumpen der STM-Kammer zu verwenden.

3.1.3 Das Moleküleinlasssystem

Die Motivation für die Konstruktion eines speziellen Moleküleinlasssystems (linker Teil in Abb. 3.6) besteht in der Minimierung des Kontaminationsrisikos beim Arbeiten mit Gefahrenstoffen. Es besteht daher die generelle Bemühung, die Menge der Moleküle, die zur Präparation der Proben nötig sind, so gering wie möglich zu halten und dabei eine möglichst hohe Konzentration am Ort der Probe zu gewährleisten.

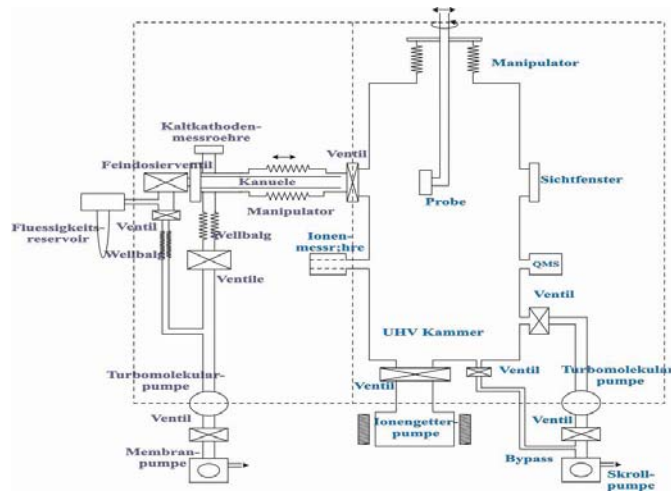


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der UHV-Kammer mit besonderem Augenmerk auf das Moleküleinlasssystem, den Pump- und Absperrmöglichkeiten.

Es ist dazu eine, mit einer durchgehenden Kanüle versehene Lineardurchführung an der Präparationskammer befestigt, die durch ein Ventil von der Präparationskammer abgetrennt ist.

Am einen Ende der Kanüle ist ein Feindosierventil mit einem Reagenzglas installiert, in welches flüssige Moleküle, Moleküle mit niedrigem Schmelzpunkt oder Flüssigkeiten eingefüllt werden können. Das andere Ende der Kanüle wird während des Aufdampfens bis auf zwei Zentimeter vor die Probe geführt. Dadurch ist im Falle einer Kontamination nur der Bereich des Moleküleinlasssystems, sowie die Probe betroffen und nicht die gesamte Präparationskammer.

Um die Flüssigkeit, die aufgedampft werden soll, bereits im Vorfeld zu säubern, besteht die Möglichkeit, den Dampfdruck oberhalb der Flüssigkeit in dem Reagenzglas abzupumpen. Ferner kann die Linearverschiebung mit der Turbomolekularpumpe abgepumpt werden, um so ein eigenständiges UHV-System zu bewahren.

3.1.4 Die STM-Kammer

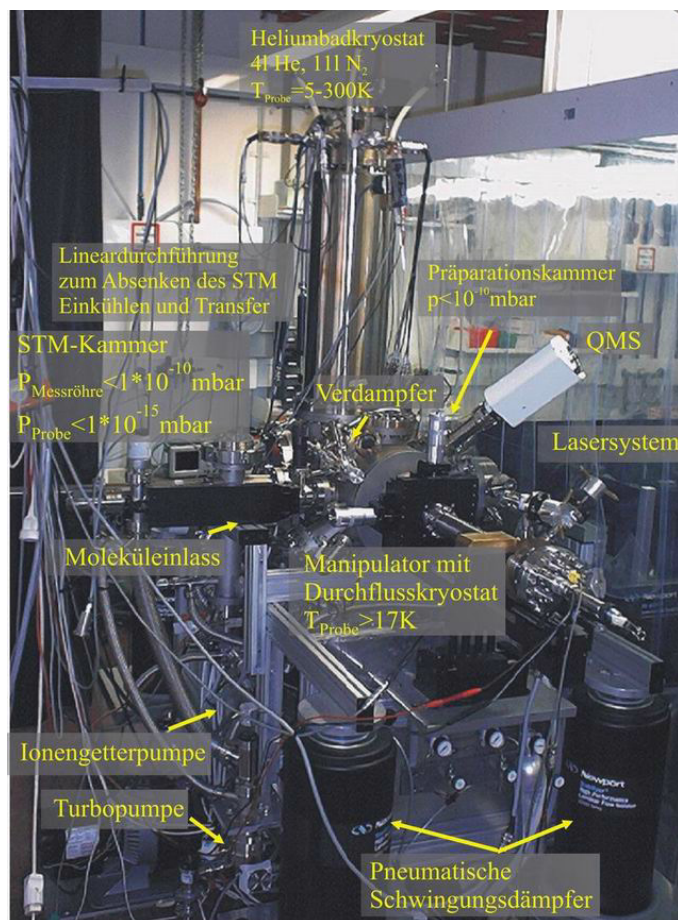


Abbildung 3.7: Messapparatur von Seiten der STM-Kammer. Zu sehen ist der Badkryostat, das Kammergestell, sowie im linken hinteren Bereich der optische Aufbau mit Staubschutzzelt.

Die STM-Kammer ist der kleinere Teil der von der Firma VAb gefertigten Hauptkammer. Sie ist in Abbildung 3.7, mit dem oberhalb des STM befindlichen Kryostaten, im Vordergrund zu sehen.

An der STM-Kammer befinden sich vier Fenster, wobei das kleinste, dem Lasertisch zugewandte ein Saphir-Fenster ist. Dies ermöglicht die Einkopplung des Lasers ohne größere Veränderungen der Pulsform und -länge. In einem Winkel von 30° schräg nach oben zeigend ist ein zweites Fenster montiert. Dieses wurde mit einer CCD-Kamera versehen und dient der Justierung des Lasers auf der Probenoberfläche. Ein drittes größeres Fenster befin-

det sich auf der dem Saphir-Fenster gegenüberliegenden Seite und dient als optischer Zugang für den Proben- und Spitzentransfer mittels Beobachtung durch ein außerhalb der Kammer befestigtes Fernrohr. Da dies nur einen sehr eingeschränkten Blick in das STM zulässt, wurden in der Kammer Spiegel montiert, die einen Blick in die Transferebene erlauben. Das vierte Fenster befindet sich an der Stirnseite der Kammer und dient ebenfalls der Beobachtung während des Probentransfers.

Um einen Druck im Bereich von 10^{-10} mbar im Inneren der STM-Kammer zu erzeugen, wird folgende Kombination von Pumpen verwendet. Mit geöffnetem Plattenventil wird die STM-Kammer über die Präparationskammer gepumpt. Während der Probenpräparation wird über die stickstoff- und heliumkalten Wände, der in der Kammer befindlichen Kälteschilde gepumpt. Diese funktionieren als sehr effektive Kryopumpen und erzeugen einen Druck im Bereich von 10^{-11} mbar. Alternativ gestattet es das Kammerdesign, über eine direkte Verbindung zur Ladekammer mit der dort befindlichen Turbomolekularpumpe die STM-Kammer zu pumpen.

Der Druck im STM-Teil der Hauptkammer wird mittels einer Bayard-van-Alpert-Messröhre der Firma *VARIAN* Typ *UHV-24* in einem Bereich von 10^{-4} ... 10^{-11} mbar gemessen und liegt, wenn das STM nicht eingekühlt ist, bei typischerweise $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Nach dem Einkühlen mit flüssigem Helium kann ein Druck von $1 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht werden.

3.1.5 Der Badkryostat

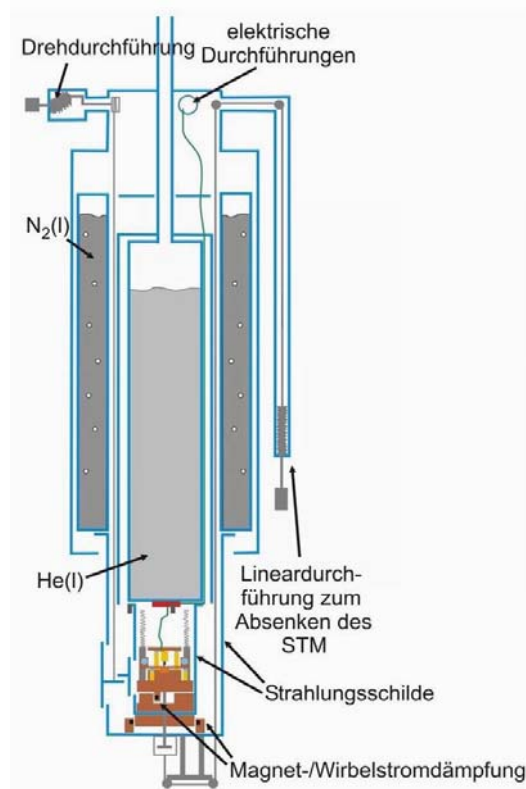


Abbildung 3.8: Schematische Zeichnung des Helium-Badkryostaten mit He(l)- und N₂(l)-Tank, den beiden Strahlungsschilden, sowie den benötigten elektrischen und mechanischen Durchführungen

Auf der STM-Kammer ist ein UHV-Helium-Badkryostat der Firma *Cryo-Vac* montiert (Abb. 3.7 und 3.8). Dieser besteht aus zwei Tanks, die durch ein abgasgekühltes Strahlungsschild gegeneinander isoliert sind. Der innere Tank des Kryostats, der ein Volumen von 4 l Inhalt umfasst und mit flüssigem Stickstoff oder Helium befüllt werden kann, wird auf eine Temperatur von 77 K, bzw. 4,2 K gekühlt. Der äußere Tank mit 15 l Inhalt wird mit Stickstoff gefüllt, um ihn auf 77 K zu kühlen. Der äußere Tank stellt somit eine Kälteisolierung zur Raumtemperatur außerhalb des Kryostaten dar. Diese Kombination von Stickstoff- und Helium-Kryostat erlaubt eine Standzeit der Apparatur im eingekühlten Zustand von etwa zwei Tagen.

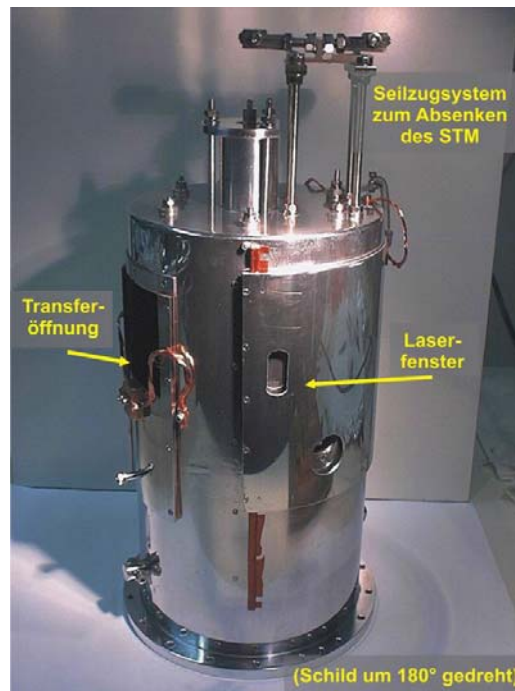


Abbildung 3.9: Stickstoffschild aus Reinstaluminium (um 180°gedreht)

Im oberen Teil des Kryostats befinden sich zwei mechanische Drehdurchführungen zum Öffnen und Schließen der Shutter der Strahlungsschilde (Abb. 3.9: LN₂-Schild, Abb. 3.10: LHe-Schild), sowie eine Lineardurchführung zum Absenken des STM auf den Boden des He-Schildes. Dies ist notwendig, um einerseits eine gute thermische Ankopplung des STM während des Einkühlvorgangs zu gewährleisten und um andererseits den Transfer der Proben in das STM zu ermöglichen. Es sind zusätzlich fünf elektrische Zehnfach-Durchführungen am Kryostat angeschraubt. Die insgesamt 50 elektrischen Kontakte der Durchführungen sind im Vakuum, um sie mechanisch und thermisch zu entkoppeln, zunächst an eine gekühlte Lötbrücke geführt, von der die Drähte dann weiter zum STM geleitet werden. Die elektrischen Kontakte dienen der Steuerung von Laufring, STM-Spitze und Optikringe, der im Folgenden beschrieben wird, sowie zum Anlegen der Tunnelspannung, zum Messen des Tunnelstromes und der Temperaturen von STM, Optikring und dem Boden des He(1)-Tanks, sowie zum Heizen des STMs.

Durch die beiden Tanks werden Schilde aus Reinstaluminium gekühlt, die sich am unteren Ende des Kryostats befinden. Die Strahlungsschilde sind mit Duranglas-Fenstern versehen, um eine optische Beobachtung zu ermöglichen,

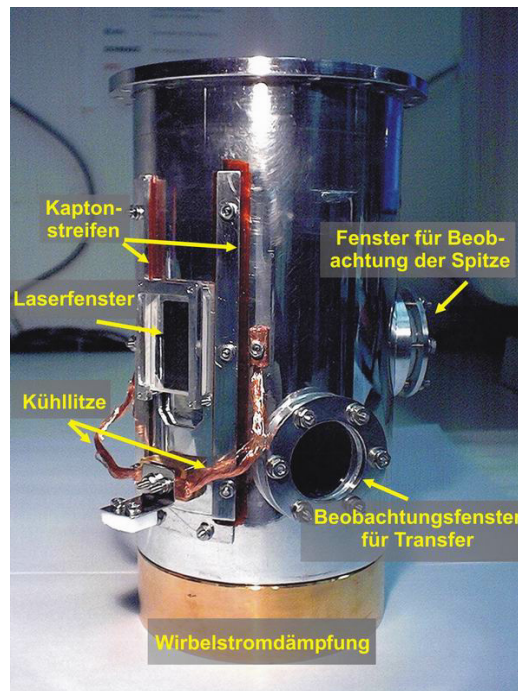


Abbildung 3.10: Heliumschild aus Reinstaluminium mit diversen Zugängen. Unter den Shutterleisten sind Kaptonstreifen befestigt, die eine leichtere Bewegung der Shutter ermöglichen.

ohne gleichzeitig Wärmestrahlung in das STM zu lassen. Es sind außerdem Fenster ohne Glaseinsätze in den Schilden. Diese dienen zur Lasereinkopplung ohne weitere Pulsverbreiterung und sind, um für gute thermische Isolierung zu sorgen, im reinen STM-Betrieb durch Blenden (Shutter) geschlossen. Innerhalb der Strahlungsschilde befindet sich, an Edelstahlfedern hängend, der STM-Kopf, den ich in Abschnitt 3.3 detailliert beschreiben werde. Dieser erreicht unter den beschriebenen thermischen Voraussetzungen eine minimale Temperatur von 5 K.

3.2 Der Kopf des STM

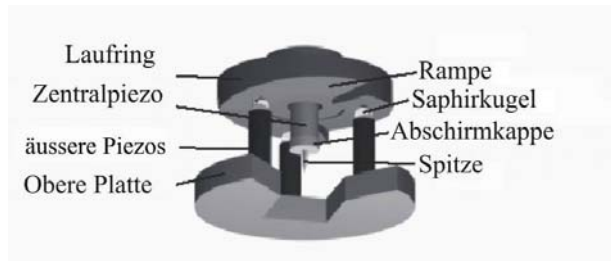


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung eines STM-Kopfes aus der Arbeitsgruppe Rieder, wie er als Grundlage für unser STM diente.

Der STM-Kopf ist der wesentliche Teil des STM. In ihm befinden sich die Probe, die Piezokeramik mit der Tunnelspitze, die Piezoelemente, die für die Bewegung der Spitze über der Probe zuständig sind, sowie der ebenfalls beweglich auf Piezoelementen gelagerte Optikring, der zur Fokussierung des fs-Lasers auf die Probe dient. Da der Kopf somit sowohl für das Erzeugen der Aufnahmen mit dem STM, als auch für die Einkopplung des Lasers verantwortlich ist, werden an ihm, was mechanische und thermische Stabilität betrifft, besonders hohe Anforderungen gestellt. Er ist auf der Grundlage eines STM-Kopfes des Besocke-Typs aufgebaut worden, da dieser Typ besonders gute thermische Eigenschaften besitzt, einfach und symmetrisch aufgebaut ist und leicht verändert werden kann [Bes87], [FWBT89].

Der STM-Kopf wurde über die in unserer Arbeitsgruppe bereits mehrfach modifizierte Kopf dieses Typs (Abb. 3.11) [Zoe00] hinaus so gefertigt, dass ein optischer Zugang zur Spitze besteht, was für den Aufbau einen erheblichen Mehraufwand bedeutet.

Die Metallteile des STM-Kopfes wurden, mit wenigen Ausnahmen, aus Kupfer gefertigt und anschließend vergoldet, um eine bessere Wärmeleitung zu gewährleisten und Wärmestrahlung effektiv zu reflektieren.

Die einzelnen Teile des STM sollen nun im Folgenden beschrieben werden. Dabei werde ich zunächst auf die Teile des Kopfes eingehen, die für das Positionieren und Annähern der STM-Spitze, sowie für den Messbetrieb notwendig sind und anschließend die Teile des Kopfes erläutern, die das Einkoppeln des fs-Lasers ermöglichen.

Der unterste Teil des STM besteht aus einer Platte (in Abbildung 3.11 als obere Platte bezeichnet) gegen die, von unten kommend, der Probenträger mit der zu untersuchenden Probe gedrückt wird. Auf dieser Platte sind

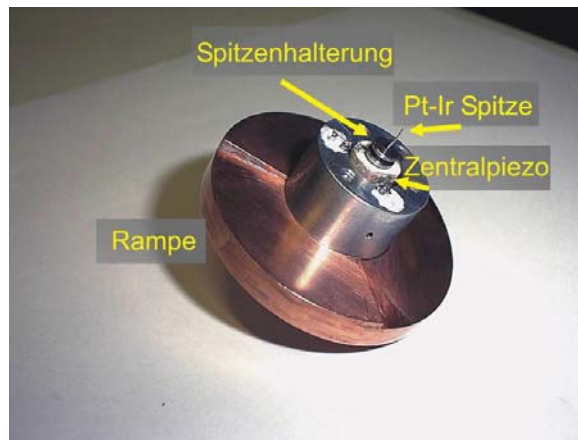


Abbildung 3.12: Aufnahme des aus Kupfer gefertigten Laufrings. Zu sehen ist in der Mitte der Zentralpiezos, außerdem ein Spitzenhalter aus Nickel mit einer geschnittenen Platin-Iridium-Spitze

drei segmentierte Röhrenpiezos befestigt, die den auf Saphirkugeln liegenden, kupfernen Laufring (Abb. 3.12) tragen. Durch das Anlegen von Spannungen an die Piezos ist es möglich, den Laufring in der x- und y-Richtung zu bewegen. Dabei werden die Piezos synchron langsam in die zu bewegendende Richtung ausgelenkt, was eine Bewegung des Laufringes in dieser Richtung zur Folge hat. Beim anschließenden plötzlichen Zurückziehen der Piezos kann der Laufring aufgrund seines Trägheitsmomentes der Bewegung der Piezos nicht folgen. Diese Bewegungen der Piezos lassen sich am einfachsten durch das Anlegen einer Sägezahnspannung erreichen.

Für die Bewegung in der z-Richtung wurden in den Laufring drei Segmente à 120° und mit einer Steigung von 2° gefräst. Diese wirken als Rampe, so dass es bei einer Drehung des Laufrings zu einer Auf- oder Abwärtsbewegung der STM-Spitze kommt. Der Bewegungsspielraum in z-Richtung beträgt dabei rund 0,8 mm, in x- und y-Richtung rund 6 mm. Die Limitierung in x- und y-Richtung ist durch eine Laufringbegrenzung begründet, die ein Herunterfallen des Laufrings von den Saphirkugeln verhindert.

Wie sehr sich die Spitze bewegt, hängt dabei zum einen stark von der Temperatur des STMs ab, da bei eingekühltem STM die Ausdehnung der Piezos eingeschränkt ist. Außerdem kann durch die Veränderung der Parameter Amplitude und Frequenz der Spannung die Bewegung beeinflusst werden. Möchte man eine schnellere Bewegung des Laufrings erreichen, empfiehlt sich außerdem, statt der einfachen Sägezahnspannung einen hyperbolischen Spannungsverlauf zu verwenden, da dieser die Geschwindigkeit der Bewegung

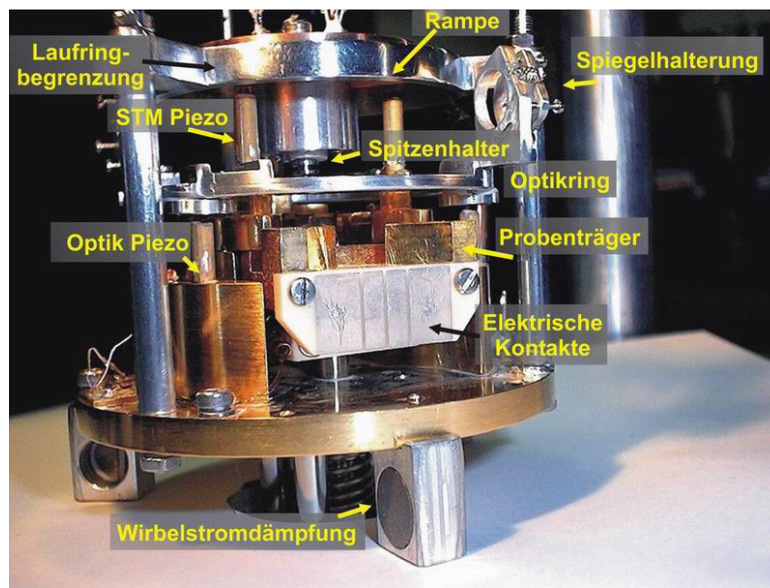


Abbildung 3.13: Aufnahme des aus Kupfer gefertigten und vergoldeten STM-Kopfes mit aufgesetztem Laufring, Optikring und eingesetztem Probenhalter

um bis zu 30% steigern kann. In der Regel werden die äußeren Piezos zum Abrastern der Probe während der Messungen verwendet.

Im Zentrum des Laufrings ist der Zentralpiezo mit der STM-Spitzhalterung befestigt. Der Zentralpiezo ermöglicht durch seine Segmentierung in vier Teile ebenfalls eine Bewegung der Spitze in x- und y-Richtung und somit ein Rastern der Probe. Zusätzlich kann man mit dem Piezo die Höhe der Spitze über der Probe variieren. Die am Ende des Piezos befestigte magnetische Halterung erlaubt, durch die Verwendung von aus Nickel gefertigten Spitzhaltern, einen in-situ Spitzentausch.

Dieser ist für alleinige STM-Messungen auf Metallproben zwar nicht zwingend erforderlich, ist jedoch bei Messungen mit dem Laser und bei der Verwendung von halbleitenden Proben notwendig, um das STM nicht bei jedem Spitzenaustausch ausbauen zu müssen. Bei der Verwendung eines Lasers ist ein Spitzenaustausch des Öfteren notwendig, da das Spitzenmaterial stets das gleiche sein und nicht unbedingt dem der Probe entsprechen sollte. Außerdem ist beim Beleuchten der Probe auch ein Beleuchten der Spitze nicht ausgeschlossen, was zu einer thermischen Ausdehnung dieser führt und so eine Veränderung der Spitze zur Folge haben kann.

Beim Probentransfer wird das STM durch einen Zugmechanismus auf die im Heliumschild befestigte Ablage gezogen, um eine stabile Position beim Transfer zu garantieren. Dann wird der Probenträger auf den nach unten gezogenen, beweglichen Stempel unterhalb der oberen Platte abgesetzt und anschließend durch das Lösen des Stempels gegen die obere Platte gedrückt. In dieser Position des Probenträgers befindet sich die Probe in einem wohldefinierten Abstand unterhalb der Spitze (Abb. 3.13).

Auf der unteren Platte des STM-Kopfes befinden sich zusätzlich zu den drei STM-Piezos, welche auf der oberen Basisplatte sitzen, noch drei typen-gleiche Piezos, die zur Steuerung des Optikrings verwendet werden. Dieser verfügt über tellerartige Flächen auf der Unterseite, die, wiederum auf drei Saphirkugeln gelagert, auf den Optik-Piezos sitzen. Der Optikring ist mit zwei, auf gegenüberliegenden Seiten des Ringes befestigten, justierbaren Spiegelhaltern versehen worden, in welchen sich jeweils kleine silberbeschichtete off-axis-Parabolspiegel mit einer Brennweite von 25 mm befinden. Diese werden benötigt, um den Laserspot auf der Probe im Bereich unter der Spitze zu fokussieren. Der Einfallswinkel des Lasers beträgt 25° zur Probenoberfläche, und der Laserspot hat auf der Probe einen Durchmesser von wenigen μm .

Über diesen Aufbau wird der fs-Laser bei späteren Experimenten eingekoppelt, um dann die *heißen Elektronen* aus der Probenoberfläche anzuregen.

3.2.1 Schwingungsverhalten des STM

Das Schwingungsverhalten der gesamten Apparatur setzt sich aus verschiedenen Komponenten mit verschiedenen Schwingungseigenschaften zusammen, wobei das System sowohl von außen als auch durch den Betrieb des STM mit Schwingungen ganz verschiedener Frequenzen angeregt werden kann.

Man unterscheidet dabei zwei Kategorien. Zum einen sind dies die niederfrequenten Schwingungen im Bereich einiger weniger Hertz, die durch Gebäudeschwingungen, die durch Wind, Klimaanlage und umherlaufende Personen entstehen, verursacht werden. Zum anderen gibt es aber auch höher- und hochfrequente Störungen, die entweder elektronischer Natur sein können oder durch Eigenresonanzen des Systems, z.B. durch Schwingen des Kopfes während des Rasterns über die Probe begründet sind.

Ein erster Versuch die Schwingung zu minimieren, liegt in der Wahl der Eigenresonanzen der verwendeten Komponenten. Typischerweise liegen die Eigenresonanzen der verwendeten UHV-Systeme im Bereich von wenigen Hertz, wohingegen die Eigenresonanzen der STM-Komponenten, um einige Größenordnungen entfernt bei 800 bis 2000 Hertz liegen.

Um die Gebäudeschwingungen effektiv zu dämpfen, wurde die gesamte UHV-Kammer, sowie das Laser-System auf acht pneumatische Füße der Firma Newport gestellt. Diese erzeugen mit Druckluft ein Polster unter dem Kammergestell und dem steif mit der Kammer verbundenen Lasertisch, so dass dieser sich um einige Millimeter anhebt und Gebäudeschwingungen, sowie Störungen durch umherlaufende Personen dämpft.

Die Füße werden dabei so miteinander gekoppelt, dass es bei insgesamt acht Füßen drei aktive Regelzentren gibt, über die die Höhe der Messapparatur bestimmt wird. Die übrigen Füße dienen der passiven Unterstützung, da das Gewicht und die Fläche, die angehoben werden muss, sonst zu groß wären, um eine stabile Lage zu gewährleisten. Der geometrische Mittelpunkt der drei aktiven Punkte ist dabei so gewählt, dass er mit dem Massenmittelpunkt des Systems aus STM-Kammer und Lasertisch zusammenfällt. Die Füße wurden zusätzlich, um eine optimal Ausrichtung zu gewährleisten und um niederfrequente Schwingungen noch effektiver zu dämpfen in, mit Sand gefüllte, Holzkisten gestellt.

Für den getrennten Messbetrieb mit STM oder Laser ist es ferner möglich, die Füße so zu betreiben, dass es jeweils eine separate Regelung für den Lasertisch, wie auch für die STM-Kammer gibt. So ist es möglich, mit dem STM zu messen und parallel dazu den Laser für weitere Messungen zu justieren.

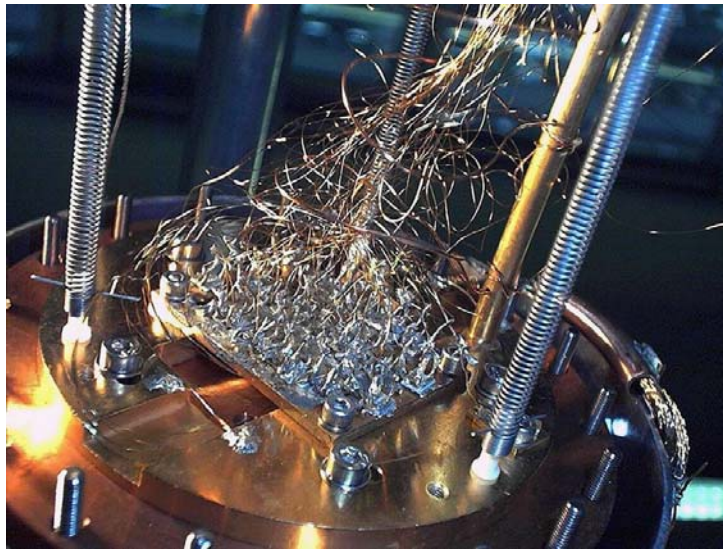


Abbildung 3.14: Aufnahme der Lötbrücke (um 180° gedreht), die sich im Vakuum oberhalb des STMs am Helium-Kryostat befindet. Zu sehen sind die rund 50 kaptonisierten Kupferdrähte, sowie die Edelstahlfedern, an denen das STM hängt.

Um die Stabilität des STM-Kopfes zu erreichen, wurden verschiedene Schritte unternommen, ihn von Schwingungen der UHV-Anlage zu entkoppeln. So ist beispielsweise der unter dem Kryostat befestigte STM-Kopf über drei Edelstahlfedern aufgehängt. Die dennoch vorhandenen Schwingungen des STM-Kopfes werden durch drei Magnete auf der Unterseite des Kopfes und den dazugehörigen kupfernen Gegenstücken im Inneren des Heliumschildes über Wirbelströme effektiv gedämpft. Der heliumgekühlte Teil des Kryostats hängt an einem dünnwandigen Edelstahlrohr. Dieses schwingende System wird durch eine zusätzliche Wirbelstromdämpfung zwischen den Kälteschilden effektiv gedämpft.

Ferner wurden die elektrischen Zuleitungen, die aus mit Kapton isolierten Kupfer, bzw. Edelstahldrähten bestehen, nach außen zuerst an eine Lötbrücke geführt, um das STM mechanisch zu entkoppeln (Abb. 3.14). Die Lötunkte sind aus Berylliumoxid um eine gute Wärmeleitfähigkeit zu gewährleisten, da sie so zusätzlich als dünne Kühllitzen fungieren. Eine Schwingungsdämpfung des STM wird zusätzlich durch das Aufhängen des STM an drei Edelstahlfedern erreicht. Teflonhalterungen fungieren dabei als effektive Dämpfer von Schallwellen, die über den Kryostat in das STM einkoppeln können.

3.2.2 Die Probenträger

Die Probenträger sind alle nach dem gleichen Prinzip aufgebaut (Abb. 3.15). Sie sind aus Kupfer gefertigt und vergoldet und besitzen am Manipulator seitigen Ende eine aus Keramik gefertigte Kontaktplatte mit vier Anschlüssen. Jeweils zwei der Kontakte sind für die Temperaturmessung mittels eines NiCr-Ni-Thermoelements am Probenträger, in direkter Nähe zur Oberfläche und zum Heizen der Probe. Da sich die Probe direkt oberhalb des Heizofens, der zum Heizen der Probe bis auf einen Temperatur von 1100 K dient, befindet, wird über diesen Kontakt ebenfalls die Tunnelspannung angelegt.

Die auf dem Probeträger befindlichen Schrägen dienen als Kontaktfläche für den Manipulator beim Transfer.

Beim Einsetzen der Probe in das STM wird der Probenträger auf den Stempel des STM unterhalb der oberen Platte abgelegt und dann mit dem Manipulator gegen die Kontaktfedern des STM gedrückt. Dabei rastet der an der Unterseite vorne befestigte Einrastklotz des Probenträgers hinter dem Stempel ein, was eine definierte Position der Probe garantiert.

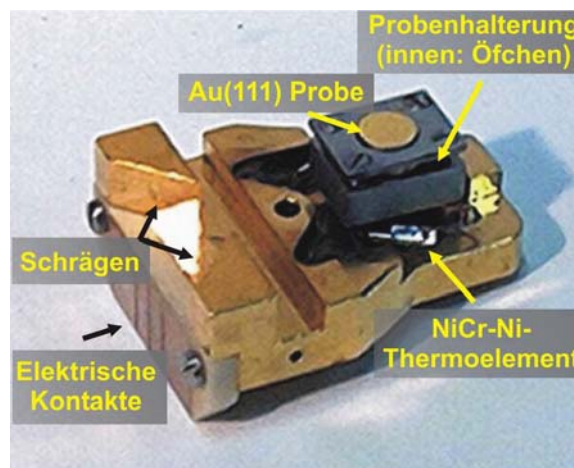


Abbildung 3.15: Aufnahme des vergoldeten Probenträgers mit aufgesetzter Au(111) Probe. An die Schrägen setzt der Manipulator beim Transfer an, um die Probe zu fixieren und guten thermischen Kontakt zum Durchflußkristall zu gewährleisten.

3.2.3 Die Messelektronik

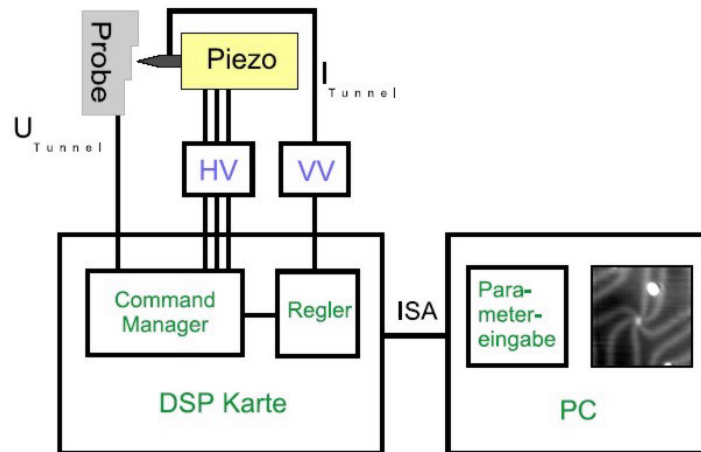


Abbildung 3.16: schematische Darstellung der Regel- und Messelektronik des STM. Es stehen HV für den Hochspannungsverstärker, VV für den Vorverstärker des Tunnelstroms und ISA für die verwendete Schnittstelle im PC.

Die Steuerung des STM, wie in Abbildung 3.16 dargestellt ist, erfolgt mittels DSP-Karte (digital signal processor) über einen PC. Diese gibt die digitalen Steuersignale des PCs über insgesamt vier D/A-Wandler an die nachfolgende Messelektronik weiter. Diese besteht aus einem Hochspannungsverstärker (HV) mit zugehörigem Netzgerät zur Steuerung der Piezos und einem Trennverstärker für die Tunnelspannung. Zum Messen des Tunnelstroms, der in der Größenordnung einiger nA liegt, ist ein Vorverstärker (VV) nötig, um den Tunnelstrom dann mit dem PC weiter verarbeiten zu können.

Des Weiteren gibt es vier A/D-Wandler zum Einlesen der STM-Signale in den PC. Dies ist zum Einlesen in den PC und ggf. zum Regeln des Tunnelstroms (im Konstant-Strom-Modus), sowie zum Einlesen des Lock-In-Signals im Tunnelspektroskopiebetrieb notwendig. Außerdem existiert eine Umschaltbox, mit deren Hilfe die Steuerung der STM-Piezos auch für die Optik-Piezos verwendet werden kann, da diese nicht ständig benötigt werden.

Die Eingabe in den PC geschieht über eine spezielle, in der Programmiersprache Delphi geschriebene Software, die von G. Meyer 1989 entwickelt und von ihm ständig weiter verbessert wurde. So ist es heute möglich, nicht nur alle wesentlichen Tunnelparameter getrennt zu regeln, sondern auch vertikale und laterale Manipulation durch simple Eingabe von Start- und ggf. Zielort

durchzuführen und ermöglicht ein Formen der Spitze durch gezielten Kontakt oder Fast-Kontakt mit der Probenoberfläche. Das Programm sieht für die Tunnelspektroskopie außerdem den Messbetrieb mit Lock-In-Verstärker vor.

Ferner bestehen im Programm selbst verschiedenste Möglichkeiten, die erhaltenen Messdaten grafisch zu bearbeiten und zu filtern, sowie sie dreidimensional darzustellen.

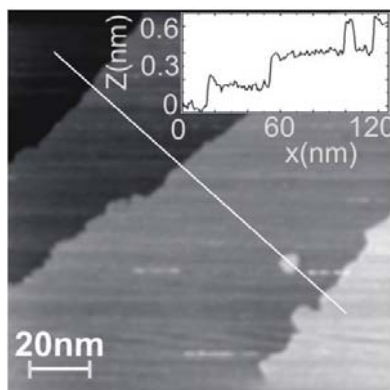
Als weiteres Messgerät benutzen wir außerdem ein Mehrkanalmessgerät der Firma *Hewlett Packard (HP 34970A mit dem Modul HP 34901A)*. Dieses misst Daten wie die verschiedenen Temperaturen an den verschiedenen STM- und Kammer-Komponenten oder auch die Heizleistung beim Ausheilen der STM-Proben und übergibt sie dem PC, wo sie auch direkt in das STM-Programm eingelesen werden können.

3.3 Erste Messungen mit dem STM

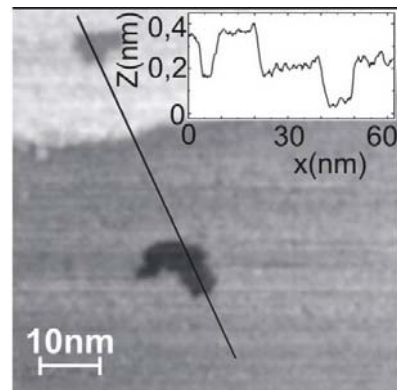
Als erster Funktionstest mit dem STM wurden Messungen an reinen Au(111)- und Cu(111)-Einkristalloberflächen durchgeführt.

Die Goldmessungen wurden hierbei in einem Zustand durchgeführt, bei dem das STM an den Edelstahlfedern hängend außerhalb der UHV-Kammer aufgebaut war. Bei den Bildern ist also eine thermische Drift und eine schnelle Verunreinigung der Oberfläche zu berücksichtigen. Zu Erkennen ist die frisch präparierte Au(111)-Oberfläche mit drei Stufenkanten und einer Adatominsel.

Die Bilder, die mit dem STM von der Cu(111)-Einkristalloberfläche aufgenommen worden, wurden in Vakuum, bei einer Temperatur von 100K (Stickstoff gekühlter innerer Kryostat) durchgeführt. Auch hier sind eine Stufenkante sowie zwei Vertiefungen in den beiden Terrassen zu erkennen.



Au(111) an Luft,
Tunnelparameter: 0,2V, 10nA
@300K



Cu(111) im UHV,
Tunnelparameter: 0,17V, 3nA
@100K

3.4 Das Lasersystem

Zur Erzeugung von *heißen Elektronen* benötigen wir einen Laser, der Pulse mit möglichst hoher Einzelenergie bei möglichst kurzen Pulsdauern erzeugt. Dazu wurde ein System installiert, dass diese Bedingungen bestmöglich erfüllt.

Es wurde ein, durch einen Diodenlaser der Firma *Coherent Typ Verdi* mit einer Pumpleistung von 5 W bei einer Wellenlänge von 532 nm, gepumpter fs-Laser, der als aktives Lasermedium einen Titan-Saphir-Kristall ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) nutzt, angeschafft [Mou86]. Der Oszillator der Firma *Femtolasers Typ scientific xl* (Abb. 3.17) liefert bei einer Einzelpulslänge von 17 fs eine Pulsenergie von 12 nJ bei einer Wellenlänge von 800 nm. Um die Pulsenergie weiter zu erhöhen wird der Laserstrahl durch einen integrierten Teleskopaufbau geleitet, bei dem der Laser durch Mehrfachdurchlauf auf eine Einzelpulsenergie von >30 nJ bei einer Repetitionsrate von 10 MHz gesteigert wird.

Es gewährleistet des Weiteren eine möglichst hohe Stabilität der Pulse sowie des gesamten Aufbaus und sollte einfach zu bedienen sein.

Im Folgenden wird erläutert, wie in dem Oszillator die ultrakurzen Laserpulse erzeugt und eine Steigerung der Pulsenergie beim Durchgang durch das Teleskop erreicht wird.

3.4.1 Der fs-Oszillator

Um mit den $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ -Kristall einen Laserpuls erzeugen zu können, bedarf es einer Umbesetzung der elektronischen Zustände im Kristall, so dass der energetisch höhere Zustand stärker besetzt ist als der niederenergetische Zustand (Besetzungsinversion). Dies wird durch einen geeigneten Energietransfer zwischen Pumplaser und aktivem Medium des Oszillators umgesetzt. Dabei kann der Pumplaser sowohl ein im cw- (contineous wave-) Modus betriebener als auch ein gepulster Laser sein.

Beim Abbau der Besetzungsinversion kommt es zur Emission von Laserlicht, dessen Anzahl longitudinale Moden von der Geometrie des verwendeten Resonators abhängen. Zur Erzeugung der ultrakurzen Laserpulse ist es notwendig, die verschiedenen Lasermoden zueinander in eine definierte Phasenbeziehung zu bringen. Die minimal erreichbare Pulsbreite ist zur Anzahl der gekoppelten Moden proportional. Dabei interferieren die longitudinalen Moden in der Zeitdomäne konstruktiv miteinander und erzeugen so Pulse, deren Länge im Bereich einiger fs liegen können. Dies erreicht man in einem $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ -Oszillator durch die Verwendung einer Resonatorgeometrie, bei der die Kerr-Nichtlinearität des aktiven Lasermediums zu einem self-mode-locking der Lasermoden führt [SLS+95]. Diese Art der Modenkopplung

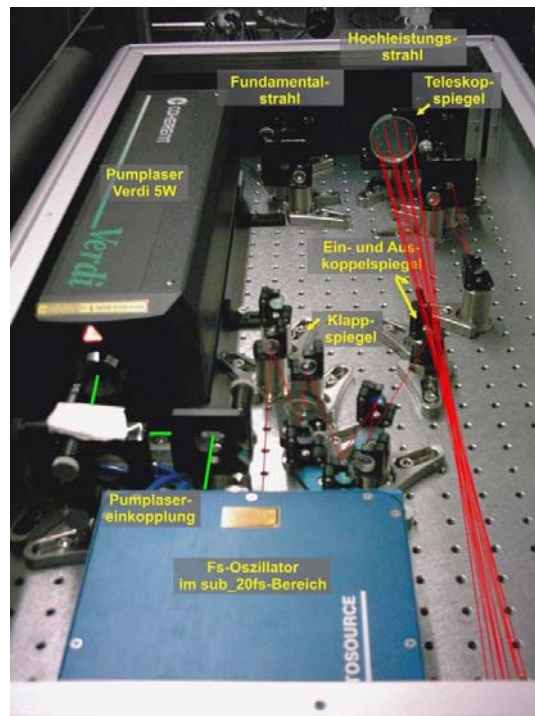


Abbildung 3.17: Aufnahme der fs-Laserquelle scientific xl der Firma Femtolasers.

beruht auf dem optischen Kerr-Effekt, der dazu führt, dass es bei hohen Intensitäten zu einer Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex des Lasermediums kommt, d.h. dass ein bereits modengekoppelter Puls einen größeren Brechungsindex sieht als ein energieärmerer Einzelpuls einer Mode.

Da der Prozess des „Kerr lens mode-lockings“ nicht selbststartend ist, muss er durch Manipulation von außen initiiert werden. Dies erreicht man beispielsweise durch die mechanische Störung zweier Spiegel.

Die so mit einem Ti:Sa-Oszillator erreichbaren Pulse besitzen typischerweise eine Pulsenergie von 12 nJ bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm und einer Repetitionsrate von 80 MHz. In dem von uns verwendeten Aufbau der Firma *Femtolasers* ist es möglich diese Pulse direkt für den weiteren Aufbau zu verwenden oder den Laserstrahl durch einen Teleskopaufbau zu leiten [PLKS00], [TrB80].

Das Teleskop des Oszillators besteht im Wesentlichen aus zwei parabolischen Spiegeln, die dem Mehrfachdurchgang der Laserpulse dienen, sowie aus weiteren zum Aus- und Einkoppeln der Laserpulse benötigten Spiegeln.

Im Teleskop werden die Laserpulse insgesamt achtmal über einer Strecke von jeweils 800 mm hin und zurück reflektiert. Dies führt zu einer Erhöhung

der Resonatorlänge und damit auch zu einer Erhöhung der Durchgangszeit der Pulse durch den Resonator. Damit ist es möglich den Grad der Besetzungsinversion im Ti:Sa-Kristall zu erhöhen, was zu einer Erhöhung der Pulsenenergie auf >30 nJ und durch den längeren Weg auch zu einer Erniedrigung der Repetitionsrate auf 10 MHz führt.

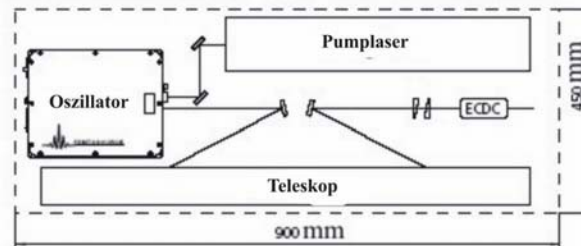


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung der Strahlführung im Oszillatorkaufbau inkl. des Teleskops. Es bezeichnet ECDC eine Einheit, die zum Entzerren der Laserpulse dient

3.4.2 Pulsverzögerung und Frequenzvervielfachung

Der ausgekoppelte Laser wird aus dem Oszillator kommend auf dem, durch pneumatische Dämpfer der Firma *Newport* gedämpften, Lasertisch weitergeführt, wobei er als erstes eine Kombination eines $\lambda/2$ -Plättchens und eines Polarisators durchläuft (Abb. 3.20). Durch diese Kombination ist es möglich die Intensität des Laserlichtes zu variieren, ohne die Leistung des Pump Lasers zu verändern. Dabei wird die Polarisation des s-polarisiertem Licht der Laserquelle gedreht, wobei der Anteil der einzelnen Komponenten von der Ausrichtung des $\lambda/2$ -Plättchens abhängt. Anschließend wird mit dem Polarisator der s-polarisierter Teil des Lichtes durchgelassen.

Für eine Analyse der Pulse ist hinter dieser Anordnung ein Strahlteiler (*Beamsplitter*) montiert, der einen Anteil von 0,7% des Laserlichtes in ein mit einer CCD-Zeilenkamera versehenes Gitterspektrometer der Firma *Oriel* Typ *MS125 Modell 77400* leitet. Dieses ermöglicht eine spektrale Analyse des Lichtes im Bereich von 200 nm bis 1200 nm.

Über dielektrische Spiegel mit einer Reflektivität von 99% bei einer Wellenlänge von 800 nm wird der Laserstrahl dann in eine selbstkonstruierte Delay-Stage zur Pulsverzögerung geführt. In der Delay-Stage wird der Laserstrahl mittels eines Strahlteilers in zwei gleiche Anteile zerlegt und über

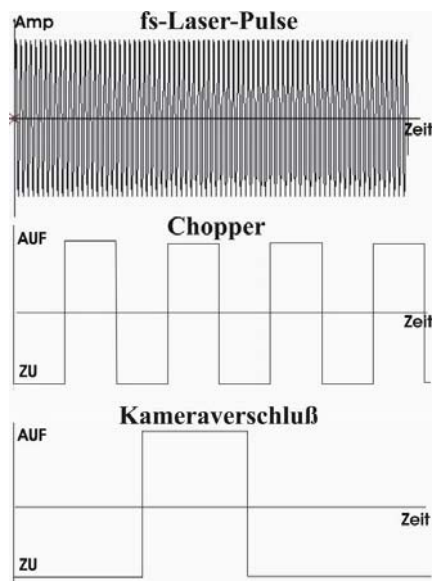


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Pulsselektion

zwei verschieden lange Wege über einen zweiten Strahlteiler wieder zusammengeführt, was zu einer variablen zeitlichen Verschiebung der Laserpulse gegeneinander führt.

Da wir die Probe nur für einen kurzen Augenblick mit einer bestimmten Anzahl (typischerweise 1000 ± 10) von Pulsen beleuchten möchten, wird hinter der Delay-Stage eine Vorrichtung installiert werden, die es erlaubt Licht nur in einen bestimmten Zeitintervall auf die Probe zu lassen (Abb. 3.19). Es wird hierzu der Laserstrahl über zwei Hohlspiegel mit einer Brennweite von 500 mm in einen *Chopper*, der mit einer Frequenz von 100 Hz arbeitet, fokussiert und mit einem mechanischen Verschluss kombiniert. So ist es möglich durch den *Chopper* ca. 1000 Pulse auszuschneiden, die alle 10 ms kommen, und mit dem Kameraverschluss zu garantieren, dass nur ein Pulszug von rund 1000 Pulsen auf die Probe gelangt.

Außerdem kann die Frequenz des verwendeten Laserlichtes durch einen Frequenzvervielfacher der Firma *Inrad Typ 5-050* verdoppelt und verdreifacht werden. Dies geschieht über Kristalle, die durch nichtlineare optische Prozesse die zweite und dritte harmonische Eigenschwingung verwenden, um Licht mit Wellenlängen von rund 400 nm und 266 nm aus den eingestrahelten 800 nm zu erzeugen. Die frequenzverdoppelten Pulse haben dann eine Einzelenergie von 73 nJ.

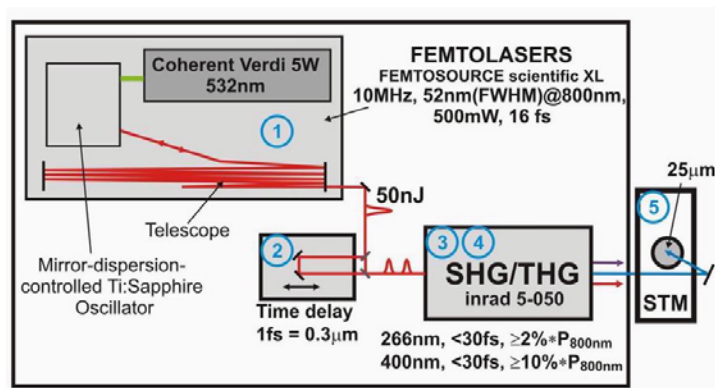


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung der Strahlführung des Lasers außerhalb der UHV-Kammer.

Abschließend wird der Strahl dann über einen Periskopaufbau in der Höhe dem Saphir-Fenster in der STM-Kammer angepasst und schließlich von außen auf den ersten auf dem Optikring sitzenden Spiegel justiert.

3.4.3 Laserschutzmaßnahmen

Um einen reibungslosen Betrieb des Laseraufbaus zu gewährleisten, ist es notwendig die optischen Komponenten, wie Spiegel und Strahlteiler vor Staub und starken Temperaturschwankungen, wie sie z.B. beim Ausheizen einer UHV-Kammer entstehen können, zu schützen. Es wurden daher verschiedene Vorkehrungen ergriffen, um einer Beschädigung der Komponenten vorzubeugen.

Zum Schutz der Spiegel und anderer Komponenten vor Staub wurde, wie Abbildung 3.21 zu erkennen ist, über dem Lasertisch eine Flowbox aufgehängt, die einen kontinuierlichen Luftstrom nach unten erzeugt und somit verhindert, dass sich Staub auf den Spiegeln absetzt. Außerdem wurde die Flowbox mit einer speziellen Holzkonstruktion versehen, an welcher transparente PVC-Streifen von der Ebene der Flowbox bis kurz über den Boden des Labors hängen, um so den Staub aus diesem Bereich des Labors fernzuhalten.

Da große Temperaturschwankungen im Labor zur Dejustierung und Zerstörung einzelner optischer Komponenten führen können, wurde zum einen zur bestehenden Hausklimaanlage eine eigene Klimaanlage installiert, die stabile Temperaturen um 21 Grad Celsius garantiert. Zum anderen wurde für das Ausheizen der UHV-Kammer eine Kühlwand angefertigt, die zwischen der Kammer und dem Lasertisch aufgestellt wird und so durch Wasserküh-

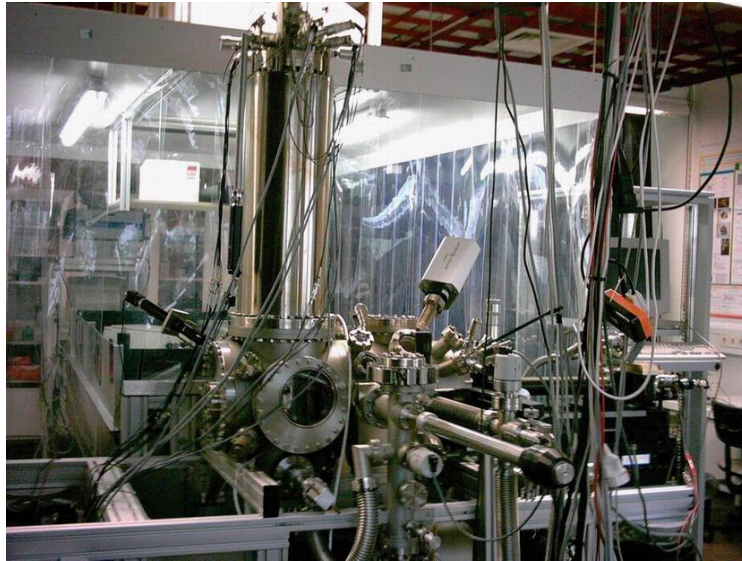


Abbildung 3.21: Aufnahme der STM-Kammer. Im Hintergrund ist die Flowbox mit dem, den Lasertisch umgebenden, Zelt und den Schutzblenden an der Tischrändern zu erkennen.

lung, einen Anstieg der Temperatur um mehr als vier Grad am Lasertisch verhindert.

Aus Laserschutzgründen wurden die Ränder des Lasertisches außerdem mit lichtundurchlässigen Blenden versehen, da die Strahlebene typischerweise auf gleicher Ebene zur Monitorhöhe ist, auf den man während des Messens blickt. Um ein sicheres Arbeiten im Labor zu ermöglichen, bzw. eventuelle Gäste vor dem Laser zu schützen, wurden Laserschutzvorhänge um Eingangsbereich und Meßplatz installiert.

3.5 Lasereinkopplung in das STM

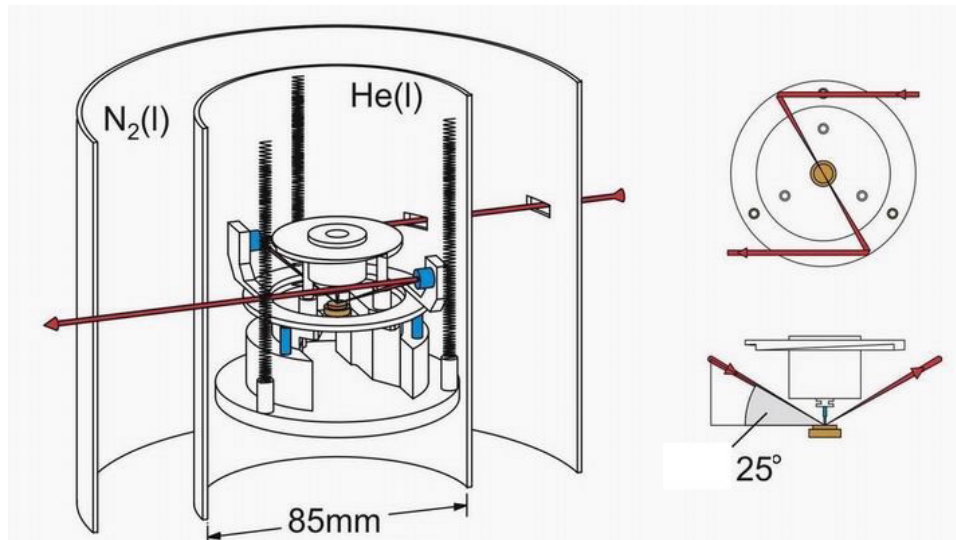


Abbildung 3.22: Schematische Darstellung der Lasereinkopplung in das STM und auf die unter der Spitze befindliche Probe.

Die Einkopplung des fs-Lasers in das STM erfolgt durch das Einstrahlen des Laserlichtes in das Saphirfenster der UHV-Kammer. Dieses ist in seiner Polarisation so ausgerichtet, dass es die Polarisation des Laserlichtes nicht beeinflusst. Dazu wurde das Fenster drehbar an der Kammer befestigt und die Polarisationsrichtung in einem Vorabexperiment bestimmt. Anschließend wurde die Ausrichtung des Fensters so angepasst, dass s-polarisiertes Licht ungehindert eintreten kann.

In der UHV-Kammer passiert der Laserstrahl bei geöffnetem Lasershutter die beiden Strahlungsschilde am Stickstoff- und Helium-Kryostat und trifft dann auf den ersten der beiden am Optikring befestigten off-axis-Parabolspiegel. Dieser fokussiert den Laser auf die Probe, welche ihn wiederum aufgrund ihres metallischen Charakters reflektiert und auf den zweiten Hohlspiegel wirft. Von dort aus wird der Strahl durch ein weiteres Fenster in den Strahlungsschilden aus der UHV-Kammer geführt, um ein Aufheizen des STM zu verhindern. Dies ist in Abbildung 3.22 schematisch gezeigt. In Abbildung 3.23 und Abbildung 3.24 ist eine Aufnahme des STM-Kopfes bei Beleuchtung der Probe mit einem HeNe-Laser zu sehen.

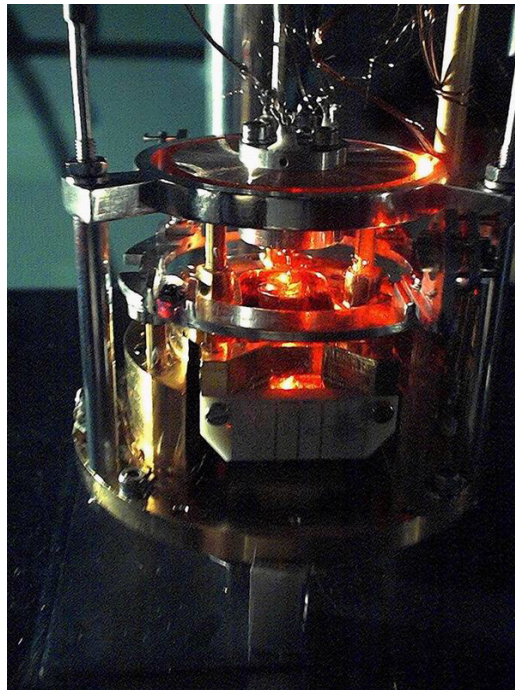


Abbildung 3.23: Aufnahme des STM-Kopfes bei Beleuchtung des Optikringes mit einem HeNe-Justierlaser. Der Spot der Probe trifft dabei nahezu mittig die Probe des STM.

3.5.1 Stabilität der Verbindung

Eine ganz allgemeine Voraussetzung an einen Laseraufbau stellt auch hier wieder die Stabilität gegen äußere Schwingungen dar. Dies löst man im Allgemeinen durch die Verwendung von pneumatischen Dämpfern, auf denen man den gesamten Aufbau lagert. Auch andere Varianten der Schwingungsdämpfung, wie beispielsweise aktive Dämpfer finden in einigen, meist kleineren Aufbauten Verwendung. Im Falle unserer Messapparatur ist es jedoch bei einem Lagern des Tisches auf pneumatischen Füßen zusätzlich erforderlich, für eine stabile Verbindung zwischen Lasertisch und dem ebenfalls auf pneumatischen Füßen gelagertem Kammergestell zu sorgen, damit der Laserspot auch bei Erschütterungen und Schwingungen des System weiterhin auf der selben Stelle der Probe fokussiert bleibt. Dazu wurden unten an den Lasertisch Schienen der Firma *ITEM* geschraubt und über Winkel an vier Stellen mit dem Kammergestell desselben Schienensystems verbunden. Außerdem wurden die Gewinde am Längsende des Tisches dazu verwendet, insgesamt acht 14 mm starke Gebindebolzen mit dem Kammergestell zu verbinden.

Die erreichte Stabilität wurde mit einem Interferometeraufbau quantitativ bestimmt. So kommt es bei starkem Anschlagen des Lasertisches oder der Kammer zwar zu einer leichten Bewegung der beiden Teile gegeneinander (in der Größenordnung weniger μm), die aber nach wenigen Sekunden wieder zur Ruhe kam. Außerdem stellt das Anstoßen der Kammer eine Störung dar, wie sie im laufenden Messbetrieb nicht zu erwarten ist.

Um einen separaten Messbetrieb von Laser und STM zu ermöglichen, wurde die Verbindung so gestaltet, dass sie schnell und unproblematisch gelöst werden kann.

3.5.2 Justage des Spots auf der Probe

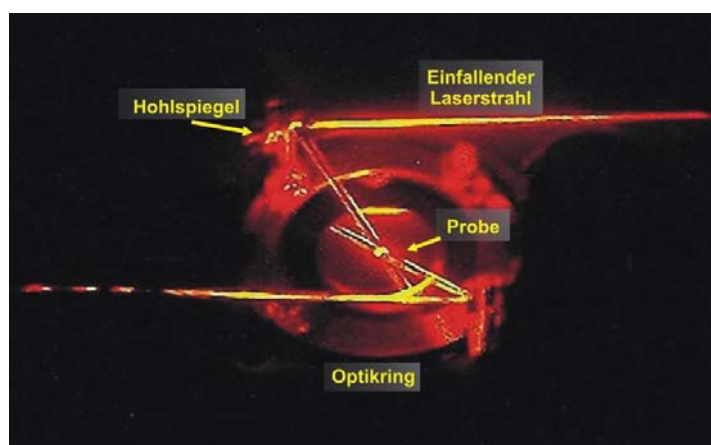


Abbildung 3.24: Aufnahme des aus Aluminium gefertigten Optikrings außerhalb des Vakuums und des STM. Am Ort der Probe sitzt ein Spiegel, der als Probenäquivalent dient. Zum Testen des Optikrings wurden ein HeNe-Justierlaser verwendet.

Die am Optikring befestigten Spiegelhalter bieten die Möglichkeit, mittels jeweils dreier Schrauben die dort befindlichen Parabolspiegel grob zu justieren, bevor das STM in die UHV-Kammer eingelassen wird. Danach ist der Zugang zu diesen Justierschrauben nicht mehr gegeben. Es besteht dann jedoch die Möglichkeit, den Optikring über die Piezos zu bewegen. Damit ist eine Verschiebung des Spots auf der Probenoberfläche in x- und y-Richtung innerhalb eines Bereiches von 5 mm möglich. Der Einstrahlwinkel sowie die Höhe des Spots über der Probe lassen sich gut von außerhalb der UHV-Kammer über den Winkel der Einstrahlung in die UHV-Kammer bestimmen.

Der Optikring ist so konstruiert, dass der Einfallswinkel 25° zur Probenoberfläche beträgt und somit für einen bestmöglichen Energieübertrag auf die Oberfläche der Probe unter den gegebenen geometrischen Voraussetzungen sorgt. Besonders wichtig ist auch die Übereinstimmung der Spotposition und der Position der STM-Spitze. Es ist geplant, für eine Bestimmung der korrekten Position des Spots Beugungseffekten des Laserlichtes an der Spitze auszunutzen.

3.6 Charakterisierung der STM-Spitzen

Bei Messungen mit dem STM sind die Form und das Material der verwendeten STM-Spitzen von entscheidender Bedeutung. Durch die Spitze wird das Abbildungsverhalten des STM bestimmt. Dabei gilt besonderes Augenmerk der Schärfe der Spitze sowie der Länge des Spitzenapex als solchem. Eine zu lange Spitze führt zu instabilen Messungen, was sich in Störungen im STM-Bild bemerkbar macht. Man bevorzugt daher Spitzen, deren Verhältnis von Dicke zu Länge der Spitze ungefähr eins ist. Die Präparation solcher Spitzen geht dabei eher auf Erfahrung als auf reproduzierbare Verfahren zurück.

Für unsere Messungen verwenden wir Spitzen aus Wolfram- oder Platin-Iridium-Draht der Dicke 0,25 mm. Wolframspitzen finden bei unseren Messungen Verwendung, da sie beim Beleuchten mit dem Laser eine hohe Reflektivität und einen kleinen Ausdehnungskoeffizienten bei Wärme haben. Dies ist besonders wichtig beim Arbeiten mit dem Laser, da aufgrund der auftretenden Felder, Veränderungen der Spitze nicht auszuschließen sind. Aufgrund dieses Feldeffektes sind für reproduzierbare Messungen mit einem fs-Laser-STM gut charakterisierte Spitzen von großer Bedeutung.

Platin-Iridium-Spitzen hingegen sind gut geeignet für die Manipulation von Adsorbaten und lassen sich leichter präparieren als Wolfram-Spitzen.

Entscheidend für den Tunnelprozess ist dabei vor allem das vorderste Ende der Spitze, der Spitzenapex. An diesem sitzt in vorderster Reihe idealerweise nur ein einzelnes Atom, über welches der Tunnelkontakt erfolgt.

3.6.1 Platin-Iridium-Spitzen

Zur Präparation von Pt-Ir-Spitzen findet ein Verfahren Anwendung, dass in seiner Einfachheit überzeugt. Man benutzt hierzu eine Zange oder Schere und schneidet mit dieser in einem scharfen Winkel und unter leichtem Druck und Ziehen des Drahtes ein Stück des Drahtes ab. Das übrig gebliebene Stück hat dann eine Spitze, die sich an ihrem vorderen Ende durch das Ziehen beim Schneiden verjüngt hat.

3.6.2 Wolfram Spitzen

Bei der von uns verwendeten Methode zum Ätzen von Wolfram-Drähten der Dicke 0,25 mm in einer Ringelektrode aus Silberdraht benutzen wir eine 7,5%ige Natronlauge. Mit dieser benetzen wir die Ringelektrode (siehe auch [MMH+99]). Dann befestigen wir den Draht in einer Krokodilklemme und legen an diese, sowie an die Silberelektrode, eine 5 V Wechselspannung an. Beim langsamen Eintauchen des Drahtes in den Film in der Silberelektrode beginnt der Ätzzvorgang mit dem Wegätzen der Oxide und sonstiger äußerer Verunreinigungen des Drahtes, den wir auf die von uns benötigte Länge durch die Ringelektrode schieben. In dieser Position lassen wir den Draht dann auf Höhe der Ringelektrode ätzen, bis der, von uns als STM-Spitze verwendete, untere Teil des Drahtes durch sein Eigengewicht an der dünnsten Stelle reißt und in einen speziellen Schaum fällt, der so die Spitze vor Beschädigungen schützt.

Das bereits angesprochene Verhältnis von Dicke zu Länge der Spitze ist dabei ungefähr zwei bis drei, was allerdings für Messungen unter Beleuchtung mit dem Laser von Vorteil ist, da so das Volumen, das mit dem Laser beleuchtet und somit erwärmt wird, gering ist.

Die Elektronenmikroskop-Aufnahme (REM-Aufnahme) einer typischen Spitze ist in Abbildung 3.25 gezeigt.

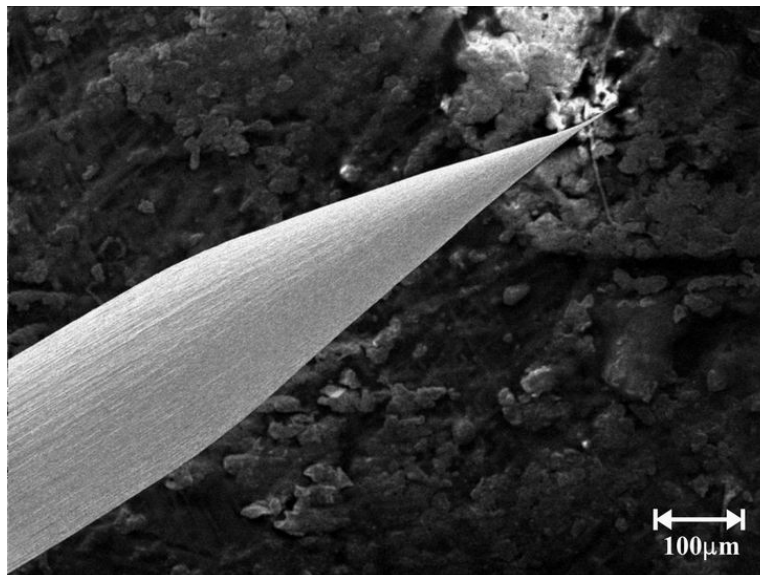
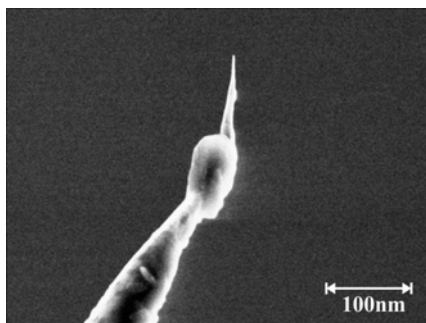
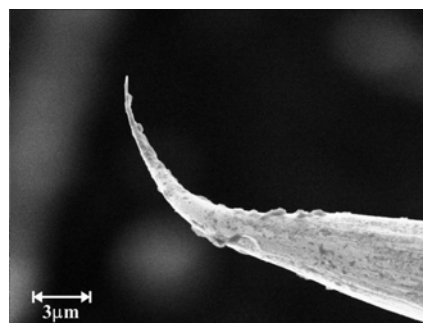


Abbildung 3.25: REM-Aufnahme einer Wolfram Spitze.

Dass diese Methode allerdings nicht unbedingt reproduzierbare Ergebnisse liefert, zeigt sich an einigen REM-Aufnahmen, die an unter den gleichen Bedingungen hergestellten Spitzen gemacht wurden. Dabei ist zu erkennen, dass es durch die beim Ätzen entstehenden Temperaturen von einigen Hundert Grad Celsius zum Schmelzen des Wolframs (unten links), und zu dessen Verbiegen beim Herunterfallen des Drahtes (unten rechts) kommen kann. Die Reproduzierbarkeit ist auch bei anderen Spannungen und Konzentrationen nicht gegeben.



REM-Aufnahme einer Wolframspitze mit Verdickung aus geschmolzenem Wolfram an der Spitze



REM-Aufnahme einer beim Ätzen verbogenen Wolframspitze.

Eine alternative Methode zur Spitzenpräparation mittels elektrochemischen Ätzens besteht im Ätzen in NaOH oder KOH mit schnellstmöglicher elektronischer Abschaltung bei Beendigung des Ätzvorgangs [IBB90+]. Als Tunnelspitze wird dann der obere Teil des Drahtes verwendet.

Der technische Aufbau, der für diese Methode benötigt wird, ist im Aufbau und soll zu einem späteren Zeitpunkt eventuell das Ätzen in der Ringelektrode ersetzen, da es Spitzen mit einem besseren Länge-zu-Dicke-Verhältnis ermöglicht und weniger Ausdauer und Geschick beim Präparator erfordert.

3.6.3 Qualität der Spitzen

Da es für die Abbildung der Oberflächen mit dem STM wesentlich auf die Form und Stabilität der STM-Spitze ankommt, möchte ich an dieser Stelle kurz darstellen, welche Abbildungseigenschaften eine gute Spitze besitzt und wie die Form der Spitze die Darstellung der Oberflächen und deren Adsorbate beeinflussen kann.

Oftmals weisen rastertunnelmikroskopische Messungen Strukturen auf, die ihre Ursache nicht in Oberflächeneigenschaften haben, sondern auf unregelmäßige Spitzengeometrien (z.B. Mehrfachspitzen) zurückzuführen sind. In vielen Fällen lassen sich anhand der auftretenden Strukturen Informationen über die Spitzengeometrie erhalten. Abbildung 3.26 zeigt anhand einiger Beispiele den Einfluss der Spitzengeometrie auf STM-Messungen.

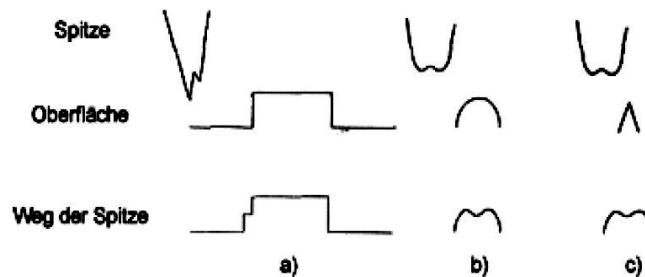


Abbildung 3.26: Schematische Darstellung des Einflusses der Spitzengeometrie auf das STM-Bild. Die Bildkontur ist als Weg der Spitze dargestellt.

In Abbildung 3.26a) ist der Einfluss einer Doppelspitze dargestellt. Sie führt im STM-Bild zu einer Doppelstufe, wobei die erste Stufe eine zu geringe Korrugation aufweist und somit nicht real sein kann. Außerdem ist bei mehreren Stufen die Terrassenbreite der virtuellen Stufenkanten bei allen Stufen über das gesamte Bild konstant. Die Doppelkante tritt bei einer Doppelspitze an allen Strukturen der Oberfläche auf.

Eine weitere ungünstige Spitzengeometrie ist in Abbildung 3.26b) dargestellt. Hierbei ist die laterale Ausdehnung der Spitze größer als die auf der Substratoberfläche existierenden Strukturen. Bei einer Abbildung mit einer solchen Spitze wird auf ein rundliches strukturloses Objekt eine fiktive Struktur projiziert. Um einen Abbildungsfehler dieser Art zu erkennen, benötigt man auf der Oberfläche eine bekannte Struktur, deren Abmessungen kleiner sind als die der Spitze (Abb. 3.26c)).

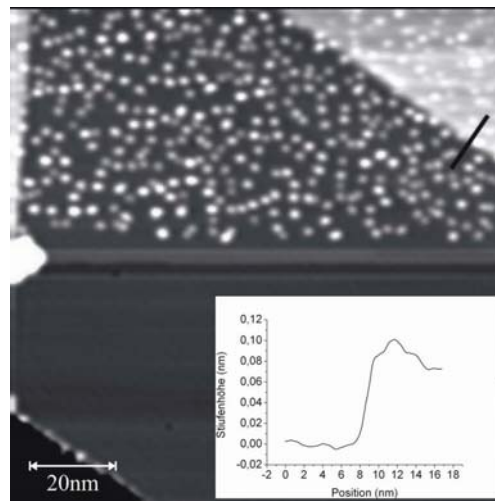


Abbildung 3.27: STM-Aufnahme einer Adsorbat bedeckten Ag(111)-Einkristalloberfläche, Tunnelparameter: 135mV, 0,99nA @5,5K

Ein gutes Maß für die Schärfe einer STM-Spitze ist die präzise Abbildung von Stufenkanten oder Oberflächen-Versetzungslinien. Diese sollten, wie dies in dem Linienscan in Abbildung 3.27 zu sehen ist, einen möglichst steilen Anstieg auf den jeweiligen Wert der Stufenhöhe zeigen. Dabei ist die Breite des Anstiegs ein Maß für die Schärfe der Spitze.

STM-Spitzen können sich während des Rasterns der Probenoberfläche verändern und, wie ebenfalls in Abb. 3.27 zu sehen ist, zu einer veränderten Darstellung der Oberfläche führen. Dies ist in obiger Abbildung ab etwa der Hälfte des Bildes der Fall. Dort werden, nach einer Veränderung der Spitze (heller Fleck am linken Rand), die Adsorbate nicht länger als Erhöhung abgebildet. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sie sich noch auf der Oberfläche der Probe befinden und sich lediglich der chemische Kontrast geändert hat. Bei einem erneuten Rastern der Oberfläche sind auch im oberen Teil der Abbildung keine erhöhten Adsorbate mehr zu erkennen.

Kapitel 4

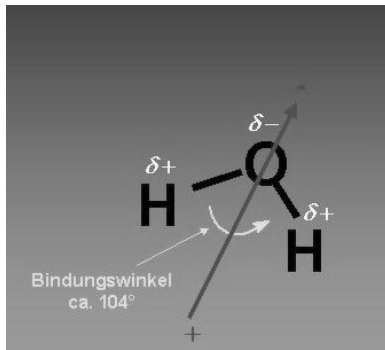
STM-Messungen

4.1 Einführung

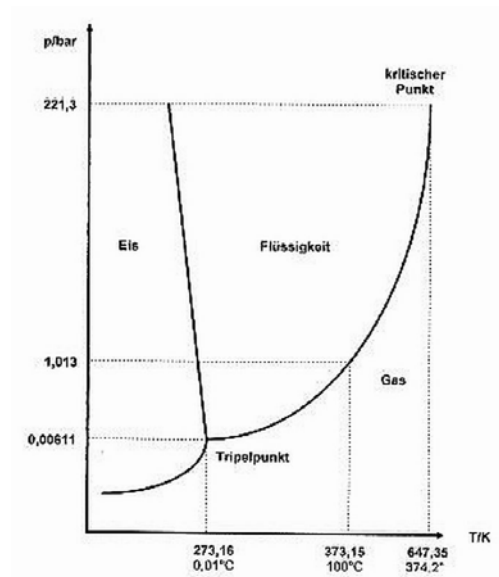
Die Messungen an den Systemen D_2O auf $Ag(111)$ und D_2O auf $Au(111)$ sollen die in der Arbeitsgruppe Rieder bereits durchgeführten Messungen an den Systemen H_2O auf $Ag(111)$ [Mor02], sowie H_2O auf $Cu(111)$ [MoR02a], [MoR02b] fortführen. Es wurden in den bereits vorhandenen Messungen auf $Cu(111)$ Anregungsenergien bestimmt, bei denen durch Anregung von H_2O -Scherenschwingungen sowie OH-Streckschwingungen im Wassermolekül eine Diffusion des Moleküls beobachtet werden konnte. Die beobachteten Energien liegen hierbei bei 200 mV und 410 mV.

4.1.1 Wasser und schweres Wasser

Wasser ist eines der am meisten untersuchten Moleküle, da es in den verschiedensten Bereichen Einfluss hat. So wird es von Chemikern, Biologen, Geologen, Astronomen und Physikern untersucht. Dabei kommen verschiedenste Untersuchungsmethoden zur Anwendung, die jedoch einige Fragen bisher nicht beantworten konnten. In der Physik untersucht man Wasser vor allem, wenn es um Prozesse der Katalyse und Korrosion von Oberflächen geht.



Schematische Darstellung eines Wassermoleküls mit Polarität und resultierendem Dipolmoment.



Phasendiagramm von Wasser

Das Wassermolekül H_2O besteht in der Gasphase aus einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen, die in einem Winkel von $104,52^\circ$, mit einer Bindungslänge von $0,9572 \text{ nm}$ am Sauerstoffatom gebunden sind. Die große Elektronegativitätsdifferenz von 1,4 Einheiten zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffatomen führt dabei zu einer starken Polarisierung der Wassermoleküle und damit zu einem starken Dipolmoment von $(6,186 \pm 0,001) \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$. Dies erlaubt die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen. Im gefrorenen Zustand gibt es, abhängig von Druck und Temperatur, mindestens zwölf verschiedene Modifikationen (Eis I bis XII) [PeW99].

Bei der Form des schweren Wassers (D_2O) handelt es sich um ein Isotop, bei dem die beiden ursprünglichen Wasserstoffatome des Wassermoleküls durch zwei Deuteriumatome (chem. Symbol D oder ^2H) ausgetauscht sind. Der Deuteriumkern besteht, wie auch der des Wasserstoffs, aus einem Proton, verfügt jedoch zusätzlich über ein Neutron. Der natürliche Anteil des schweren Wassers beträgt 0,015% dieser Anteil kann durch Elektrolyse aus natürlichem Wasser auf bis zu 98% erhöht werden.

Physikalisch unterscheidet sich schweres Wasser von normalem Wasser H_2O durch einen erhöhten Schmelzpunkt von $3,82^\circ\text{C}$ gegenüber $0,01^\circ\text{C}$ und einen höheren Siedepunkt von $101,42^\circ\text{C}$. Es besitzt seine größte Dichte ($1,107 \text{ g/cm}^3$) bei $11,2^\circ\text{C}$ (H_2O bei $3,9834^\circ\text{C}$) [ThM87], [Hen02].

Die für diese Arbeit interessanten Schwingungsmoden des Wassermole-

küls auf Au(111) sind mit EELS (electron energy loss spectroscopy) bestimmt worden. Es sind dies die OH-Streckschwingung bei 409 meV und die Scherenschwingung bei 200 meV. Weitere interessante Schwingungsmoden sind die Metall-Molekül-Schwingung bei etwa 80 meV sowie die frustrierte Translation bei 34 meV.

4.1.2 fcc(111)-Oberflächen

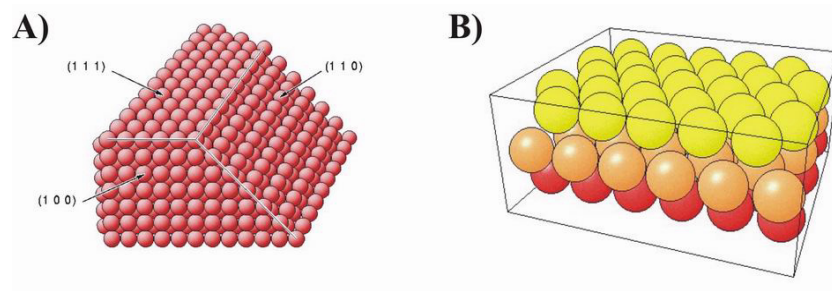


Abbildung 4.1: A) Verschiedene Schnitte durch einen fcc-Einkristall. B) Schematische Darstellung der in den folgenden Experimenten verwendeten fcc(111)-Oberfläche.

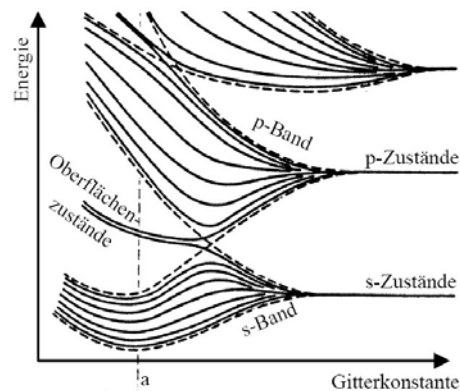


Abbildung 4.2: Darstellung der Energiebänder für ein eindimensionales Gitter aus acht Atomen. Für kleine Gitterkonstanten entsteht ein Oberflächenzustand in der Bandlücke der sich überlappenden s- und p-Bänder (aus: [Sho48]).

Die bei meinen Messungen verwendeten fcc (111)-Metalloberflächen (Abb. 4.1) sind zum einen die Ag(111)- und zum anderen die Au(111)-Oberfläche.

Beide Oberflächen besitzen eine fcc (111)-Struktur und haben einige Ähnlichkeiten. So besitzen beide Oberflächen eine Gitterkonstante von 0,289 nm und einen nächsten Nachbar (NNN) Abstand von 0,501 nm. Ihre elektronische Struktur gleicht sich ebenfalls. Die beiden verwendeten Edelmetalle besitzen komplett gefüllte d-Bänder und ein einfach besetztes s-Band. In kristalliner Form überlappen sich das halb gefüllte s-Band mit den unbesetzten p-Bändern (siehe Abbildung 4.2), wodurch sich in der (111)-Richtung eine Bandlücke um die Fermienergie ausbildet [KeG87], [WRS86], in der sich elektronische Oberflächenzustände ausbilden können. Die Unterkante dieser Oberflächenzustände liegt bei Au(111) bei -505 mV und bei Ag(111) bei -65 mV.

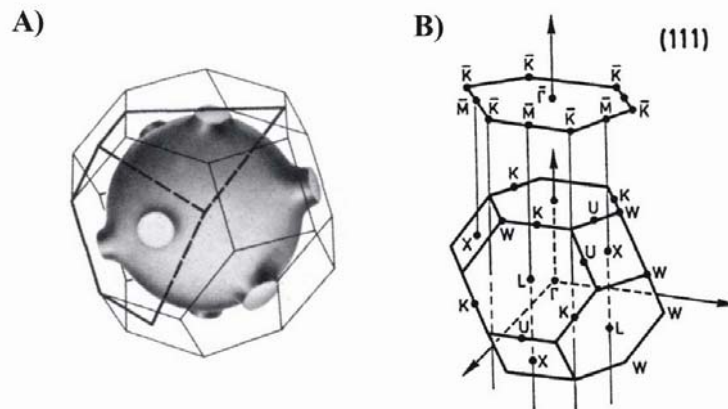


Abbildung 4.3: A) Fermifläche von Au(111) (aus [Roa62]). B) Volumen- und Oberflächen-Brillouinzone der Au(111)-Oberfläche (aus [Lue95])

Aus der Betrachtung der Fermifläche von Au(111) in Abbildung 4.3A) wird dies auch noch einmal deutlich. Sie besitzt eine sphärische Form mit sog. Halsbahnen in den acht gleichberechtigten (111)-Richtungen. Diese schneiden die hexagonalen Flächen der Brillouinzone kreisförmig (Abb. 4.3B). Daraus ergibt sich, dass es bei der Fermieenergie in (111)-Richtung keine propagierenden Elektronenwellen gibt, womit eine Voraussetzung für Oberflächenzustände erfüllt ist.

Die bisher genannten Eigenschaften der Oberflächen gelten sowohl für die Ag(111)- als auch für die Au(111)-Oberfläche. Darüber hinaus weist die Au(111)-Oberfläche als Besonderheit eine ausgeprägte Rekonstruktion auf, die so genannte Herringbone-Struktur. Sie besteht aus einer $22 \times \sqrt{3}$ Überstruktur benachbarter Doppelreihen (Abb. 4.4), die auf einem Einkristall zusätzlich sägezahnartig typischerweise alle 12,5 nm ihre Richtung um 60°

ändern. Die Rekonstruktionslinien trennen jeweils zwei Domänen mit unterschiedlicher Stapelfolge der obersten Atomlage voneinander. So setzt sich in den mit 3,8 nm etwas breiteren Domänen die kubisch flächenzentrierte Stapelung des Kristallgitters fort (fcc), wohingegen in der anderen Domäne die Zwischengitterplätze mit der hexagonal dichtesten Kugelpackung besetzt werden (hcp). Diese haben eine Breite von 2,5 nm (Abb. 6.4). Die Rekonstruktionslinien kommen im Übergangsbereich von fcc- zu hcp-Domänen durch Ausweichen der Atome entlang der Oberflächennormalen zustande und sind dabei um ca. 18 pm und die hcp-Domänen um ca. 5 pm gegenüber den fcc-Domänen erhöht. Dies ist im experimentellen Linienscan in Abbildung 4.4 zu erkennen.

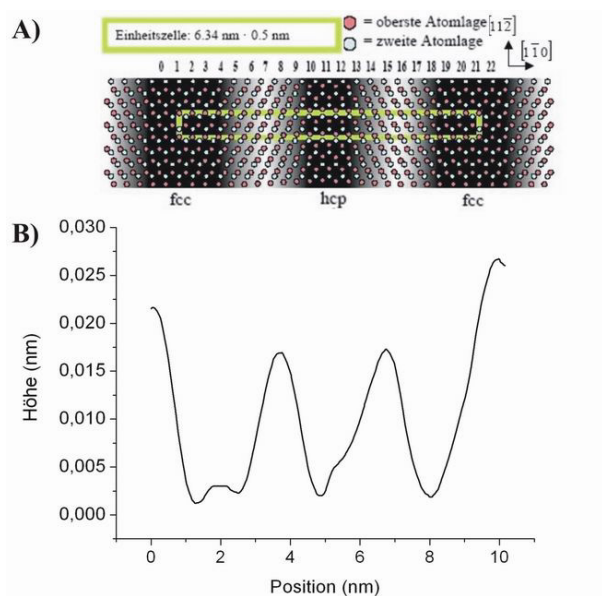


Abbildung 4.4: A) Darstellung der beiden obersten Atomlagen der $22 \times \sqrt{3}$ Rekonstruktion. Eingezeichnet ist außerdem die Einheitszelle. B) Experimenteller Linienscan senkrecht zu den Rekonstruktionslinien.

Die sägezahnartige Faltung ergibt sich durch die drei möglichen Orientierungsrichtungen aufgrund der Symmetrie der Oberfläche und erzeugt die charakteristische Herringbone-Struktur [NaV92]. Der Übergang zwischen den verschiedenen Domänen wird als Ellenbogen bezeichnet. Der 60° -Winkel zwischen den Rekonstruktionslinien wurde beim Aufbau unseres STM zur Kalibrierung der Piezos verwendet.

4.2 Probenpräparation

Bei der Beschreibung der Probenpräparation werde ich im Folgenden zum einen die Präparationsmethode zur Erzeugung einer sauberen Probenoberfläche und zum anderen die Präparation von D_2O auf den verwendeten fcc (111)-Oberflächen beschreiben.

4.2.1 Oberflächenpräparation

Vorpräparation

Die von uns verwendeten Ag(111) und Au(111) Proben der Firma *Matek* mussten, da sie neu angeschafft wurden, zunächst einmalig vorpräpariert werden, um das noch darauf befindlichen Poliermittel sowie vorhandene Unebenheiten zu beseitigen. Es wurden dazu Zyklen von Ionenätzen (*Sputtern*) mit Neon-Ionen und anschließendem Ausheilen der Oberfläche durch Heizen verwendet.

Das Sputtern der Probe erfolgt durch Beschuss der Probenoberfläche mit hochenergetischen Neon-Ionen bei einem stationären Druck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Bei einer angelegten Beschleunigungsspannung von 1,2 KeV fließt dabei ein Strom von rund $3 \mu A$. Das Ausheilen der Oberfläche geschieht durch Heizen mit dem unter jeder Probe befindlichen Heizöfchen bei einer Temperatur von ca. $450^\circ C$. Ein typischer Sputter-Heiz-Zyklus besteht aus ein bis fünf Stunden Sputtern und ca. 30 min Ausheilen der Probe. Um eine hinreichend glatte Oberfläche zu erhalten, werden die Zyklen wiederholt durchgeführt. Man kommt so auf eine Vorpräparationszeit von insgesamt 35 Stunden. Die dann vorliegenden Oberflächen sind weitgehend frei von Verunreinigungen und weisen atomar glatte Terrassen mit Weiten bis zu ca. $1 \mu m$ auf.

Präparation einer sauberen Oberfläche

Bei den verwendeten Gold- und Silberprobe ist für die Präparation einer sauberen, reinen Oberfläche für Messungen mit dem STM ein nur noch geringer Aufwand zu betreiben, da diese Oberflächen kaum reaktiv sind. Selbst für den Fall, dass der verwendete Einkristall zuvor längere Zeit an Luft lagerte, genügt es zwei bis drei Sputterzyklen à 30 min mit anschließendem rund zehn minütigem Hochheizen der Proben auf rund $700^\circ C$.

Nach Beendigung der Präparation erhält man Probenoberflächen, wie sie in Abbildung 4.5 von Ag(111) dargestellt sind.

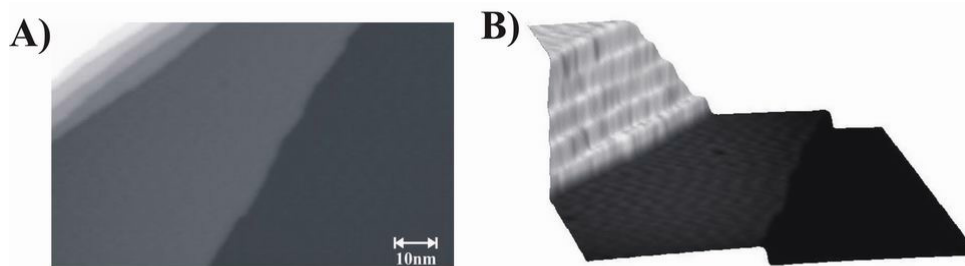


Abbildung 4.5: A) STM-Aufnahme der Ag(111)-Oberfläche, Tunnelparameter: -0,057V, 0,33nA. B) Drei-dimensionale Darstellung desselben Oberflächenausschnittes.

4.2.2 Präparation: D₂O auf Ag(111) und Au(111)

Die präparierten Ag(111)- und Au(111)-Proben werden vor Beginn des Aufbringens des D₂O stets mit dem STM auf Reinheit der Oberfläche überprüft. Es wurden dabei nur geringe Verunreinigungen der Oberflächen festgestellt, so dass eine Identifizierung der Adsorbate nach dem Aufbringen des D₂O unproblematisch war.

Das Ausbringen des D₂O erfolgt stets im, durch den Durchflußkryostat des Manipulators, gekühlten Zustand der Probe bei 17 K. Zur Untersuchung von einzelnen Molekülen ist dies notwendig, da D₂O auf Oberflächen sehr leicht diffundiert.

Um D₂O auf die Oberfläche kontrolliert dosieren zu können, wurde an der Ladekammer ein Feindosierventil mit angeschraubtem Reagenzglas, in welchem sich das schwere Wasser befindet, befestigt.

Zum Aufdampfen wird dann als erster Schritt durch Öffnen des Feindosierventils ein vorher festgelegter Druck im Bereich von $1 \dots 6 \cdot 10^{-7}$ mbar in der Ladekammer erzeugt. Von dem dann in der Ladekammer vorhanden Gas wurde ein Massenspektrum aufgenommen, welches in Abbildung 4.6 dargestellt ist.

Durch Vergleich mit dem Restgasspektrum in Abb. 3.2 ist deutlich der erhöhte Anteil von H₂O ($m=18$), HDO ($m=19$) und D₂O ($m=20$) zu erkennen. Dabei liegt das Verhältnis von H₂O zu D₂O bei ungefähr 1 : 0,6. Obwohl hochreines D₂O verwendet wird, ist es schwer dieses in Reinform auf die Oberflächen zu bringen. Da stets Wasserstoff vorhanden ist, führen Austauschreaktionen sowohl zu HDO als auch zu H₂O. Es besteht also die Schwierigkeit die drei vorhandenen Wasserisotope in späteren STM-Aufnahmen zu identifizieren. Dies wird später noch weiter ausgeführt. Da durch den Glühdraht im Massenspektrometer die Austauschreaktion verstärkt wird, ist während

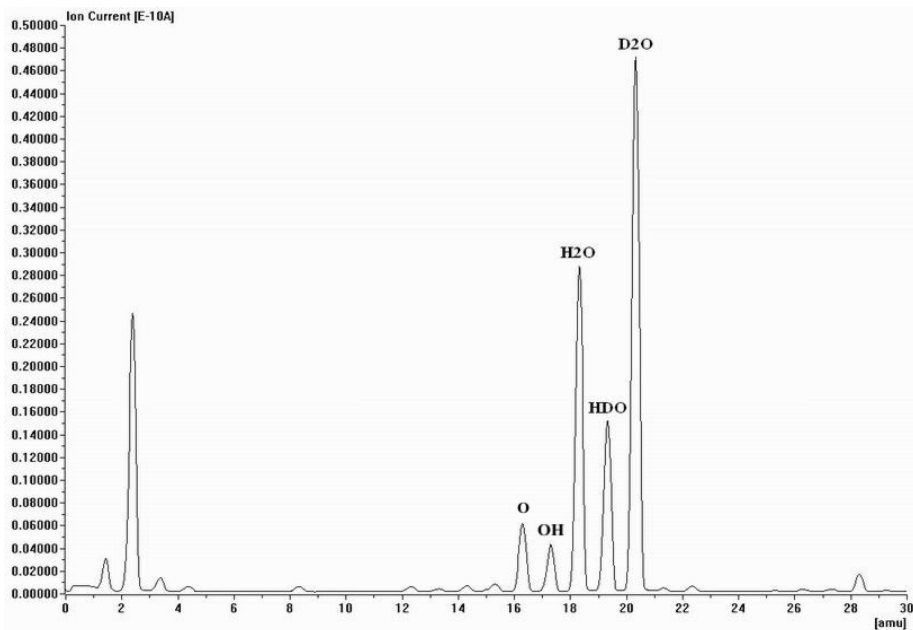


Abbildung 4.6: Massenspektrum der Gaszusammensetzung bei der Präparation mit D_2O .

des Ausbringens des Wassers von einem günstigeren Verhältnis auszugehen. Bei der Deponierung werden zusätzlich alle Heizkathoden-Messröhren abgeschaltet.

Als zweiter Schritt wird die Probe vor der Eintrittsöffnung der Ladekammer positioniert. Dann wird das zuvor geschlossene Ventil zwischen Präparations- und Ladekammer geöffnet wodurch der Druck in der Ladekammer von $5,1 \cdot 10^{-7}$ mbar auf $4,6 \cdot 10^{-9}$ mbar sinkt und in der Präparationskammer von $3,5 \cdot 10^{-9}$ mbar auf $4,6 \cdot 10^{-9}$ mbar steigt.

In der festgelegten Aufdampfzeit von 45 bis 70 Sekunden wird die Probe dann schnellstmöglich senkrecht vor die Eintrittsöffnung des Gases gedreht, dort für einen bestimmten Zeitraum festgehalten und anschließend, vor dem Schließen des Ventils zur Ladekammer, schnellstmöglich wieder zurückgedreht. Das Drehen der Probe ist notwendig, um ein Bedampfen der Probenoberfläche mit Fremdmolekülen, die bei Betätigen des Ventils austreten, zu verhindern.

Die Präparation führt zu einer Bedeckung von Wasser, die etwa 0,5% einer Monolage entspricht. Die Oberflächen der Einkristalle mit den aufgebracht Wassermolekülen sind im Folgenden dargestellt.

4.3 D₂O Bedeckung auf Ag(111) und Au(111)

Die folgenden Messungen wurden an einem von K.-F. Braun aufgebauten STM in der AG Rieder durchgeführt. Das STM arbeitet dabei ebenfalls im UHV und erreicht am STM eine Temperatur von 5,5 K [Bra00].

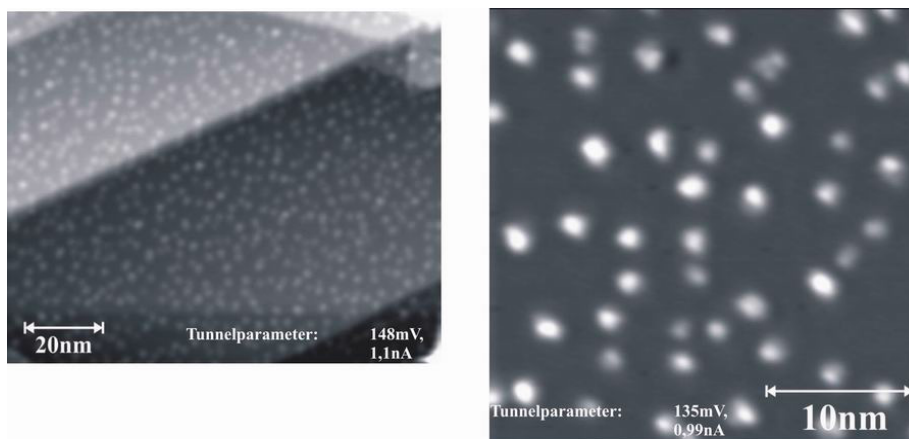


Abbildung 4.7: STM-Aufnahmen der mit D₂O präparierten Ag(111)-Oberfläche

Bei der Betrachtung der STM-Aufnahmen von D₂O auf Ag(111) in Abbildung 4.7 fällt im Wesentlichen eine zufällige Verteilung der Adsorbate auf der Metalloberfläche auf. Die Moleküle verbleiben also an dem Ort, an dem sie auf die Oberfläche treffen (hit-and-stick-Mechanismus, keine Diffusion). Die Bedeckung wurde durch Auszählen zu 0,5% einer Monolage bestimmt. Dabei ist eine Monolage so definiert, dass sie erreicht ist, wenn jedem Oberflächenatom ein Wassermolekül zugeordnet werden kann.

Im Gegensatz zu dieser zufälligen Verteilung der Adsorbate ist in der STM-Aufnahme der bedampften Au(111)-Oberfläche in Abbildung 4.8 deutlich ein bevorzugter Adsorptionsplatz von Adsorbaten auf den Ellenbogen der Rekonstruktionslinien erkennbar. Diese Adsorptionsplätze werden zudem von vielen Metallen zur Adsorption bevorzugt [VMA91]. Ferner ist erkennbar, dass die in verschiedene Richtungen abknickenden Ellenbogen der Rekonstruktionslinien unterschiedlich stark bevorzugt sind. So ist bei geringeren Bedeckung nur jede zweite Reihe vollständig besetzt, wohingegen die anderen Reihen noch freie Adsorptionsplätze an den Ellenbogen aufweisen. Erst wenn alle Ellenbogenplätze belegt oder der nächste freie Adsorptionsplatz weiter entfernt sind, adsorbieren die Moleküle auf den Rekonstruktionslinien, bzw.

auf den hcp-Domänen. Eine Adsorption auf einer fcc-Domäne konnte nicht beobachtet werden. Die Adsorbatverteilung in Abb. 4.8B) zeigt, dass die Moleküle bereits bei einer Aufdampftemperatur von 19K über viele nm mobil sind.

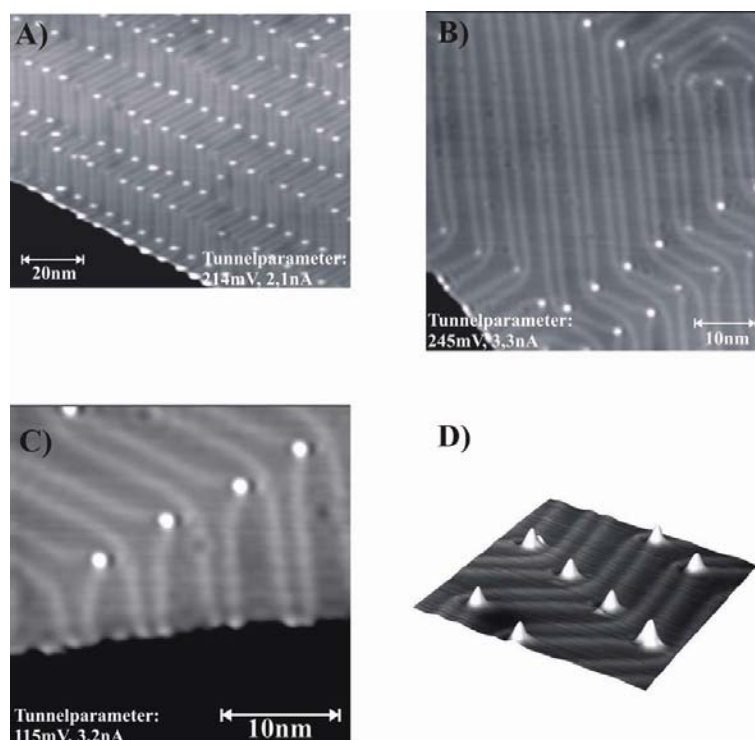


Abbildung 4.8: STM-Aufnahmen eines Ausschnittes der mit D_2O präparierten Au(111)-Oberfläche.

Es wurden die scheinbaren Höhen der Adsorbate auf den beiden Substratoberflächen bestimmt. Diese sind in der Abbildung 4.9 grafisch dargestellt.

Bei der statistischen Auswertung der Adsorbathöhen über der Ag(111)-Oberfläche sind in Abbildung 4.9 deutlich drei Maxima bei 0,11, 0,135 und 0,16 nm scheinbarer Höhe zu erkennen. Ein Vergleich mit Abb. 4.6 zeigt, wenn man das Spektrum entlang der y-Achse spiegelt, einen ähnlichen Verlauf, wie die Maxima der Wasserisotope. Unter der Annahme eines ähnlichen Haftkoeffizienten ergibt sich daraus eine Zugehörigkeit des Maximums bei 0,11 nm zu D_2O , des Maximums bei 0,13 nm zu HDO und des Maximums bei 0,16 nm zu H_2O .

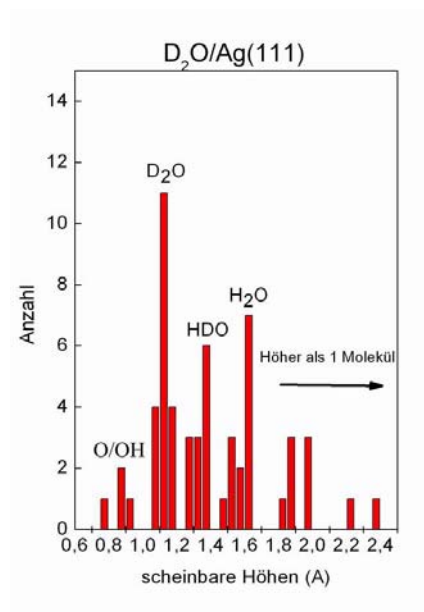


Abbildung 4.9: Darstellung der scheinbaren Adsorbathöhen auf Ag(111).

Auf der Au(111)-Oberfläche weisen die Höhen eine breitere Streuung als auf der Ag(111)-Oberfläche auf und es sind keine Maxima zu erkennen (Abb. 4.10). Dies kann verschiedene Ursachen haben. Eine denkbare Erklärung der breiteren Streuung liegt im zu geringen Auflösungsvermögen. Nicht ausgeschlossen werden kann außerdem, dass der Unterschied in den scheinbaren Höhen zu gering ist, um ihn mit der hier verwendeten Methode feststellen zu können. Eine weitere Möglichkeit ist, dass nur ein bestimmtes Wasserisotop in den Ellenbogen der Rekonstruktionslinien adsorbiert und somit bei einer Bedeckung, wie sie in den Messungen verwendet wurde, die anderen Wasserisotope noch mobil auf der Oberfläche adsorbiert sind.

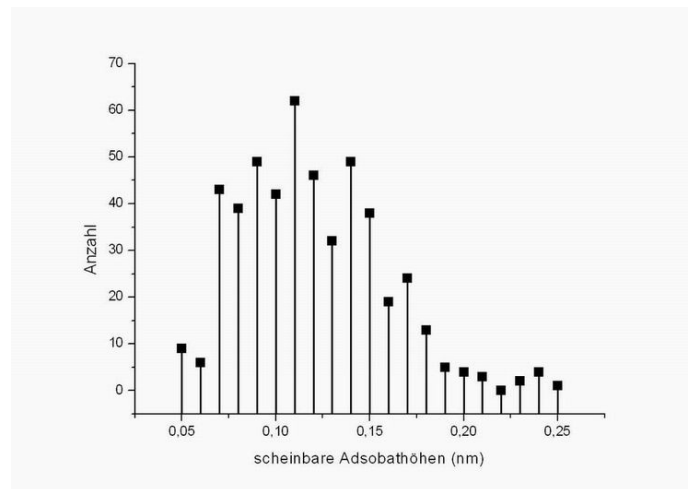


Abbildung 4.10: Darstellung der scheinbaren Adsorbathöhen auf Au(111).

4.4 Diffusion von D₂O

Zur Untersuchung der Anregungsenergie zur Diffusion von D₂O auf den vorhandenen Metalloberflächen, wurden auf die Metalloberflächen, wie oben beschrieben, Wassermoleküle aufgebracht. Diese wurden mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie im UHV bei einem Druck von $9 \cdot 10^{-11}$ mbar und bei einer Temperatur von ca. 5,5 K untersucht.

Die Anregung der Moleküle geschieht hierbei mittels Elektronen aus der STM-Spitze. Dabei wurde die Tunnelspannung langsam so lange variiert bis eine Bewegung der Moleküle festgestellt werden konnte. Dies wurde entweder in den STM-Aufnahmen, die vor und nach der Anregung genommen wurden, oder durch eindeutige Veränderungen im Tunnelstrom, der während der Anregung aufgezeichnet wurde, identifiziert. Für das System H₂O auf Cu(111) wurden Anregungsenergien von 200 mV und 410 mV bestimmt und als Anregung der Scherenschwingung und der OH-Streckschwingung identifiziert [MoR02b].

4.4.1 Auf der Ag(111)-Oberfläche

Für die Bestimmung der Diffusionsenergie von D₂O auf der Ag(111)-Einkristalloberfläche wurden neun Messreihen mit Anregungsenergien von 200 bis 700 mV aufgenommen. Hierbei kam es in allen Fällen zu einer Diffusion der untersuchten Moleküle bei einer durchschnittlichen Anregungsenergie von (400 ± 10) mV. Es wurde bei den Messungen darauf geachtet die Anregungs-

energien für überwiegend eine Spezies von Molekülen zu bestimmen. Dies waren Molekülen mit einer scheinbaren Höhe in den STM-Aufnahmen von ca. 0,13 nm, was unter den in 4.3 gemachten Annahmen HDO-Molekülen entspräche.

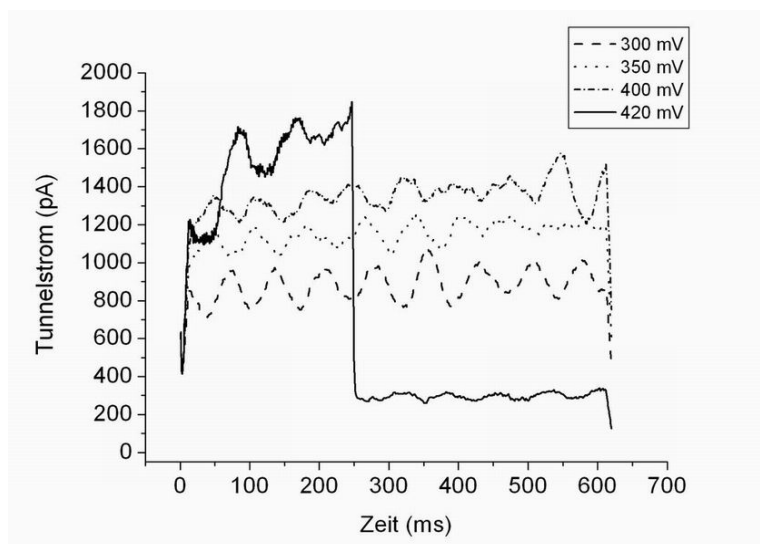


Abbildung 4.11: Strom-Zeit-Verlauf während der Anregung eines Wassermoleküls auf Ag(111) mit Tunnelelektronen.

Eine typische Strom-Zeit-Kurve, wie sie während der erfolgreichen Anregung der Moleküle aufgezeichnet wurde, ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

Bei der zeitlichen Beobachtung der Diffusion konnte festgestellt werden, dass bei einer Anregungsenergie von 540 mV die Diffusion nach durchschnittlich 80 ms stattfindet. Es kam hierbei stets zu einer Diffusion der Adsorbate, so dass von einer Quanteneffizienz von etwa $1/5 \cdot 10^5$ ausgegangen werden kann.

4.4.2 Auf der Au(111)-Oberfläche

Auf Au(111) wurde die Anregungsenergie zur Diffusion der in den Ellenbogen sitzenden Moleküle bestimmt.

Bei der Anregung der Wassermoleküle in den Ellenbogen konnte bei Messungen im gleichen Spannungsbereich, im Gegensatz zur Anregung auf Ag(111), nicht in jedem Fall eine Diffusion festgestellt werden. So konnte bei nur sieben von insgesamt 24 untersuchten Adsorbaten eine Diffusion festgestellt werden. Hierbei betrug die durchschnittliche Anregungsenergie

(440 ± 10) mV, was im Vergleich zur Anregung auf der Ag(111)-Oberfläche eine zehn prozentige Erhöhung bedeutet. Die Verschiebung um 40 mV kann im unterschiedlichen Adsorptionsplatz begründet sein, der zu einer unterschiedlichen Rotverschiebung der Schwingung führt. Der von mir bestimmte Wert von 440 mV ist deutlich höher als der mit EELS bestimmte Wert von 410 mV. Da EELS aber bei höheren Bedeckungen durchgeführt wird, ist davon auszugehen, dass dort die Schwingungen der auf den Domänen und Domänengrenzen adsorbierten Moleküle dominieren. Es existieren keine Daten für Ag(111), so dass ein direkter Vergleich nicht möglich ist.

Auf beiden Oberflächen findet also keine Diffusion aufgrund der angelegten Scherenschwingung statt, sondern immer aufgrund der OH-Streckschwingung.

Es wurden bei der Anregung der Wassermoleküle zwei weitere Effekte beobachtet. Dies sind, die im Folgenden dargestellte Abspaltung einzelner Moleküle aus einem größeren Cluster, sowie die Diffusion eines auf einem hcp-Platz sitzenden Clusters.

4.4.3 Direkte Abspaltung einzelner Moleküle

Die in Abbildung 4.12 gezeigten STM-Aufnahmen zeigen in den Bildern A) bis E) die Veränderung eines in den Aufnahmen oben rechts befindlichen, etwa 10 Moleküle großen Clusters durch Anregung des Clusters mit Tunnelelektronen. Es wurden hierbei Tunnelspannungen von 400 bis 550 mV verwendet, wobei die erste Veränderung des Clusters bei einer Anregungsenergie von 440 mV durch Vergleich der STM-Aufnahmen vor (Abb. A)) und nach der Anregung (Abb. B)) festgestellt wurde. Eine weitere Veränderung des Clusters konnte auch bei Anregungsenergie von 460 mV (Abb. B)→C)) und 520 mV (Abb. D)→E)) festgestellt werden. Die jeweiligen Strom-Zeit-Kurven sind in die Abbildungen eingefügt. Sie zeigen einen deutlichen Abfall des Tunnelstroms im Moment der Manipulation des Clusters.

In den Abbildungen F) bis H) ist die Manipulation eines weiteren Clusters (ca. sechs bis acht Moleküle) zu erkennen. Hierbei wurde bei Spannungen von 780 mV und 940 mV das Cluster unten links angeregt. Dies führte bei der zweiten Anregung (940 mV) zu einer weitgehenden Auflösung des Cluster, wie es in Abbildung 4.12H) zu sehen ist.

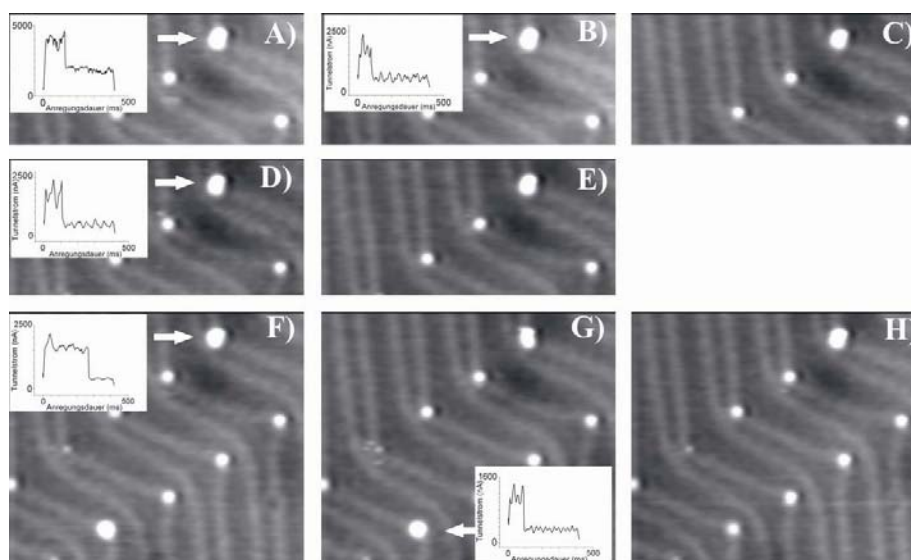


Abbildung 4.12: STM-Aufnahmen der Au(111)-Oberflächen jeweils vor und nach der Anregung einzelner Moleküle durch Tunnelelektronen aus der Spitze des STMs. Tunnelparameter: 193mV, 2,1nA.

4.4.4 Indirekte Anregung der Diffusion in einer hcp-Domäne

Die in Abbildung 4.13 gezeigten STM-Aufnahmen stellen die Diffusion des größeren in der Mitte des Bildes sitzenden Wasserclusters bei indirekter Anregung dar. Es wurden hierbei die auf den Reihen oberhalb und unterhalb des Clusters liegenden Wassermoleküle mit STM-Spitzen-Elektronen angeregt.

Es konnte hierbei keine direkt angeregte Diffusionsbewegung der Moleküle festgestellt werden. Es war jedoch möglich bei einer Anregungsenergie von 500 mV (Abb. C)) ein transientes Verschwinden eines Moleküls festzustellen. Bei nochmaligem Rastern der Probenoberfläche war das Molekül wieder zu erkennen, was durch eine Rückdiffusion dieses oder eines anderen mobilen Moleküls während des Rasterns erklärt werden kann. Dies zeigt, dass selbst bei niedrigen Temperaturen die Diffusion der Wassermoleküle auf Au(111) deutlich schneller als die Rastergeschwindigkeit ist. Es lässt sich hieraus eine obere Grenze der Diffusionsenergie von 12 meV abschätzen.

Ferner konnte ab einer Anregungsenergie von 480 mV eine Diffusion des auf einem hcp-Platz sitzenden Clusters in den STM-Aufnahmen beobachtet werden. Dabei zeigen die Strom-Zeit-Kurven anders als bei der direkten Anregung keinen charakteristischen Verlauf. Bei einer Anregungsenergie von

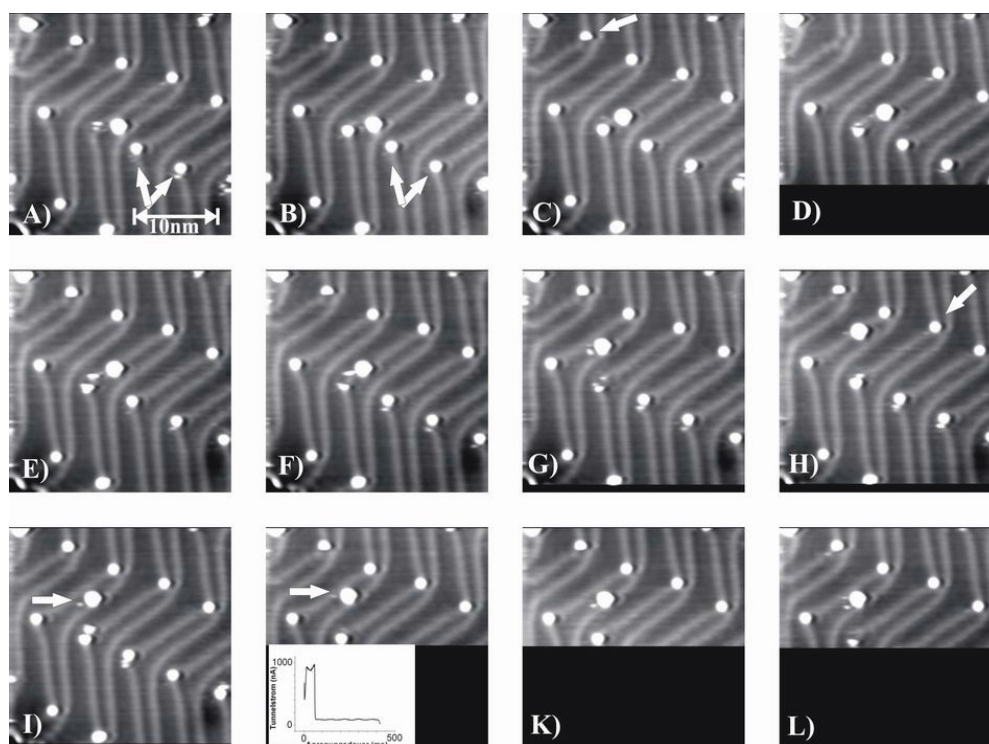


Abbildung 4.13: STM-Aufnahmen einer weiteren Anregungsreihe. Es wurden hierbei die ähnlich ausschauenden Moleküle in den beiden Reihen in der Mitte der STM-Aufnahmen mit Tunnelelektronen angeregt. Die Anregungsenergie variiert von 200 bis 600mV. Tunnelparameter: 218mV, 2,2nA.

580 mV, die auf die beiden Moleküle rechts und links unterhalb des Clusters angelegt wurden, springt das Cluster auf die nächstliegende hcp-Domäne. Dabei konnte keine Adsorption auf einem dazwischen liegenden fcc-Platz festgestellt werden.

Bei einer direkten Anregung des Clusters mit Tunnelelektronen konnte eine Diffusion bereits bei einer Anregungsenergie von 250 mV beobachtet werden (Abb. J) - L)). Hier ist also eine Diffusion durch Anregung des Scherenmodus induzierbar.

Es ist hieraus ersichtlich, dass eine Anregung der in Ellenbogen der Rekonstruktionslinien sitzenden Adsorbate höhere Anregungsenergien erfordert. Dies ist einerseits durch die andere Bindung der Moleküle in den Ellenbogen zu erklären andererseits durch die intramolekulare Bindung im Wassercluster

4.5 dI/dV -Spektroskopie

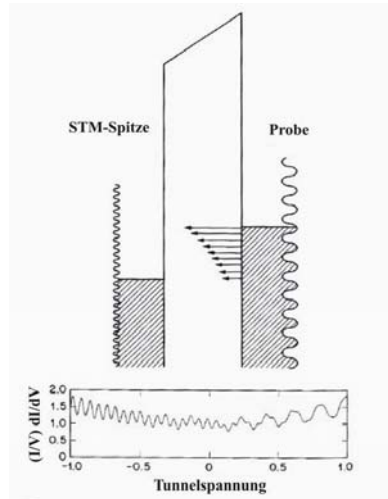


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Tunnelvorgänge während des Tunnel-spektroskopiebetriebs. Die schraffierten Flächen entsprechen den besetzten Zuständen unterhalb des Fermi-niveaus. Die Länge der Pfeile ist proportional zum Transmissionskoeffizienten bei einer bestimmten Energie. Es sind ferner die Oszillationen in den Zustandsdichten von Spitze und Probe dargestellt.

Bei der dI/dV -Spektroskopie fixiert man die STM-Spitze an einer Stelle der Probenoberfläche und variiert die angelegte Tunnelspannung. Gleichzeitig zeichnet man mithilfe einer Lock-In-Technik die Veränderung des Tunnelstroms in Abhängigkeit der angelegten Tunnelspannung auf. Durch die in Kapitel 4.4 besprochene induzierte Diffusion ist der Messbereich auf <400 mV begrenzt. Der Tunnelspannung wird eine geringe Modulationsspannung, typischerweise einige mV, überlagert.

Durch die Auswertung eines dI/dV -Spektrums können Aussagen über die lokale Zustandsdichte getroffen werden.

Man muss dabei jedoch einen mit steigender Tunnelspannung leicht variierenden Hintergrund, welchem die Zustandsdichte überlagert ist, berücksichtigen. Ferner enthält das Spektrum auch Informationen über die STM-Spitze (Oszillationen höherer Frequenzen) und über die Probe (Oszillationen niedriger Frequenzen). Dies äußert sich in den dI/dV -Spektren durch höherfrequente Oszillationen bei negativen Tunnelspannungen, die für die Elektronendichte der STM-Spitze typisch sind, wohingegen die niederfrequenten Oszillationen eher für die Elektronendichte der Probe charakteristisch sind (Abb. 4.14).

4.5.1 Messung des Oberflächenzustandes von Au(111)

Bei der Betrachtung des Oberflächenzustandes von Au(111) auf den verschiedenen Domänen der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche ist in Abbildung 4.15 (unten) eine Veränderung des Oberflächenzustandes in Abhängigkeit vom Ort zu erkennen. Es wurde hierbei die dI/dV -Spektren auf den hcp- und fcc-Domänen über jeweils vier Spektren und auf den Rekonstruktionslinien über drei Spektren gemittelt.

In allen Fällen ist die Unterkante des Oberflächenzustandes der Au(111)-Oberfläche bei einer Energie von -505 mV durch einen steilen Anstieg der Leitfähigkeit zu erkennen.

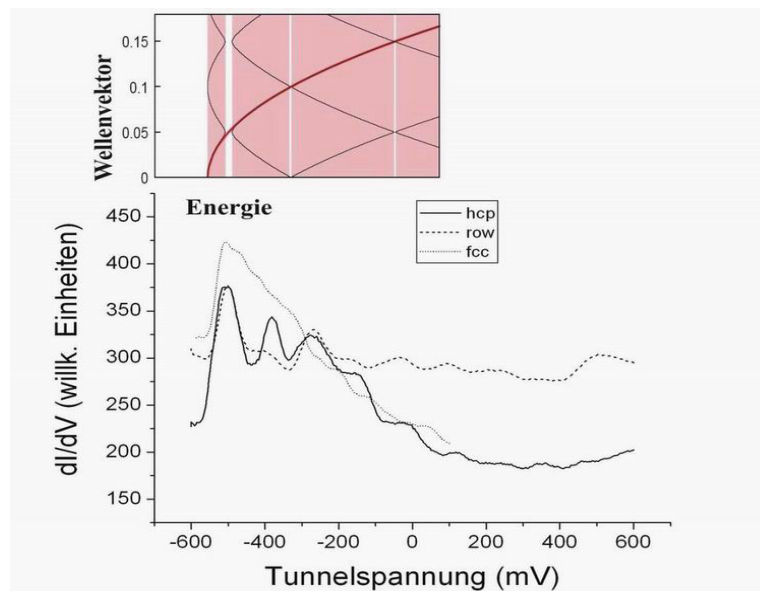


Abbildung 4.15: oben: Bandstruktur der Au(111)-Oberflächenelektronen im erweiterten Kronig-Penney Potential. unten: dI/dV -Spektrum des Oberflächenzustandes aufgenommen über fcc-, hcp- und on-top-Domänen. Tunnelparameter: $U_T=165$ mV, $I_T=1,1$ nA, $U_{mod}=6$ mV.

Im weiteren Verlauf zeigen die dI/dV -Spektren jedoch Unterschiede in Abhängigkeit von der Überstruktur der Oberfläche. So gleichen sich die dI/dV -Spektren auf den hcp-Domänen und auf den Rekonstruktionslinien in den auftretenden Oszillationen, wohingegen das Spektrum auf den fcc-Domänen einen deutlich kontinuierlicheren Verlauf zeigt. In der oberen Darstellung der Abbildung 4.15 ist die Bandstruktur, die aus freien Oberflächenelektronen unter Verwendung des Kronig-Penney Potentials resultiert, abgebildet.

Die im Unterschiede im dI/dV -Spektrum des Oberflächenzustandes auf den verschiedenen Domänen einer Au(111)-Oberfläche wurden als erstes in [CMJC98] beschrieben. Sie haben hierbei die Rekonstruktion der Oberfläche als eine Überstruktur zu den Oberflächenelektronen beschrieben. Die Unterschiede der dI/dV -Spektren können hiernach durch das Übertragen der Oberflächenelektronen in ein erweitertes Kronig-Penney Potential mit derselben Periodizität der Rekonstruktion erklärt werden [SiD97]. Wie für alle periodischen Potentiale befinden sich Bandlücken an den Rändern der Brillouinzone. Die Breite der Bandlücken ist im oberen Teil der Abbildung 4.15 gezeigt.

Vergleicht man diese Darstellung der Bandstruktur mit den dI/dV -Spektren, so fällt auf, dass das Minimum bei etwa -300 mV mit der zweiten Bandlücke zusammenfällt. Die dritte Bandlücke bei etwa -10 mV lässt sich im dI/dV -Spektrum nicht mehr als Minimum erkennen.

4.5.2 Messung des D_2O -Spektrums auf Au(111)

Um anhand eines dI/dV -Spektrums eine Aussage über die Schwingungsmoden eines Adsorbats treffen zu können, vergleicht man das über dem Adsorbat aufgenommene Spektrum mit dem der sauberen Substratoberfläche. Es fällt dabei auf, dass im Spektrum des D_2O der Anstieg aufgrund des Oberflächenzustandes noch ist vorhanden aber die Oszillationen, die man zuvor auf den hcp-Domänen und auf den Rekonstruktionslinien hatte, nicht mehr zu erkennen sind (Abb. 4.16). Der Fortbestand des Oberflächenzustandes deutet (wie bereits die geringe Rotverschiebung der Streckschwingung in Kapitel 4.4.2) auf eine geringe Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat hin. Das Nichtvorhandensein der Oszillationen liegt sehr wahrscheinlich daran, dass die hier ausgewerteten Spektren nur über Adsorbaten, die in den Ellenbogen sitzen, aufgenommen wurden. Denkbar ist aber auch ein Verschwinden der Oszillationen aufgrund des adsorbierten Moleküls.

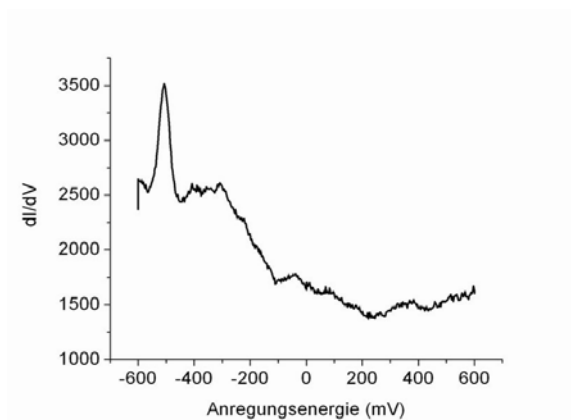


Abbildung 4.16: Darstellung des dI/dV -Spektrums von D_2O auf $Au(111)$ im Bereich von -600 bis 600 mV.

Um genaue Aussagen über die Schwingungsmoden machen zu können, identifiziert man im Spektrum auftretende Maxima anhand vorhandener Vergleichswerte. Das anschließend abgeleitete d^2I/dV^2 -Spektrum sollte Extrema, die aus Schwingungsmoden des Wassermoleküls resultieren rotationssymmetrisch um Null aufweisen.

Um die bereits auf $Cu(111)$ und $Ag(111)$ untersuchte H_2O -Scherenschwingung, Metall-Molekülschwingungen sowie die frustrierte Translation mit dem Anregungsverhalten von D_2O auf $Au(111)$ vergleichen zu können, wurden dI/dV -Spektren im Bereich von -100 bis +100 mV aufgenommen (Abb.4.17).

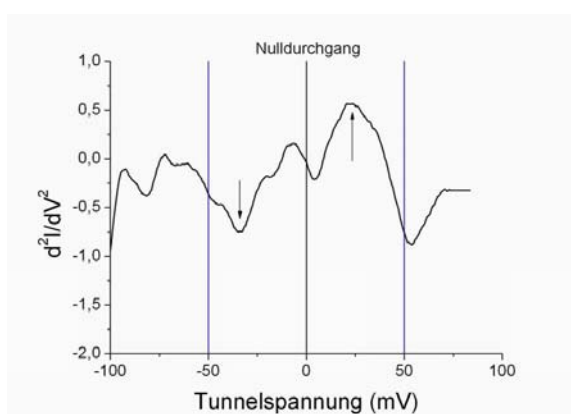


Abbildung 4.17: d^2I/dV^2 -Spektrum von D_2O auf $Au(111)$.

Dies konnte bei einer Anregungsenergie von (40 ± 5) mV beobachtet werden und entspricht in guter Näherung der Anregungsenergie der mit EELS bestimmten Energie der frustrierten Translation [ThM87]. Weitere Anregungsenergien anderer Schwingungsmoden konnten nicht eindeutig identifiziert werden.

Ein Maximum bei 45 mV konnte auch in geschlossenen Waaserlagen auf Cu(111) bestimmt werden [MoR02b]

Kapitel 5

Zusammenfassung

Zusammenfassend bestand der zweifellos längere Teil meiner Diplomarbeit in der AG Rieder in der Mitwirkung beim Neuaufbau einer Messapparatur, die die örtliche Auflösung und Stabilität eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops mit der zeitlichen Auflösung eines Femtosekunden-Lasersystems kombiniert. Dazu ist es erforderlich gewesen, das STM und die UHV-Kammer mit einem optischen Zugang zu versehen, der die fs-Laserpulse in ihrer Länge und Polarisation möglichst wenig beeinflusst. Dies erforderte zum einen eine Miniaturisierung des STM-Kopfes, um Platz für die Optiken zu schaffen, und die Schaffung optischer Zugänge in den Kälteschilden, zum anderen musste aber auch auf die stabile Einkopplung des Lasers und auf die gewünschten Pulseigenschaften der Laserpulse und nicht zuletzt auf Laserschutz geachtet werden.

Der Aufbau der optischen Komponenten des STM konnten abgeschlossen und getestet werden. Der Strahlengang außerhalb der UHV-Kammer ist soweit justiert, dass eine Einkopplung des Lasers in die Tunnelstrecke möglich ist. Die beschriebenen Vorrichtungen zur Pulsselektion und zum zeitlichen Verzögern zweier Laserpulse befinden sich zurzeit noch im Aufbau. Es ist damit zu rechnen, dass ein Betrieb der gesamten Apparatur in den nächsten Wochen möglich sein wird.

Zum Abschluss meiner Diplomarbeit befindet sich das STM in einem Zustand, in dem ein Tunnelbetrieb im UHV bei einer Temperatur von 5 K gegeben ist. Dabei ist jedoch ein Messbetrieb mit kalibrierten Parametern noch nicht gewährleistet, so dass die hier präsentierten Messungen an einem STM ähnlicher Bauart [Bra00] durchgeführt wurden.

Die durchgeführten Messungen an D_2O auf der Ag(111)- und Au(111)-Einkristalloberfläche zeigen die unter verschiedenen Aufdampfbedingungen erzielten Bedeckungen der Oberfläche, sowie die bevorzugten Adsorptionsplätze auf der Au(111)-Oberfläche. Es wurde dann die elektroneninduzierte

Diffusion bei einer Temperatur von rund 5,5 K untersucht. Es zeigt sich, dass die Moleküle auf der Silberoberfläche eine durchschnittliche Anregungsenergie von (400 ± 10) mV und auf den Ellenbogen der Goldoberfläche eine durchschnittliche Energie von (440 ± 10) mV benötigen. Die Diffusion wird hierbei indirekt durch elektroneninduzierte Schwingungsanregung einzelner Moleküle über einige hundert ms induziert. Die Einzelmoleküldiffusion funktioniert hierbei stets über die OH-Streckschwingung. Die Anregung kleiner Wassercluster auf den hcp-Domänen von Gold ist bereits über die Scherenschwingung bei ca. 200 mV möglich.

Unter Verwendung der dI/dV -Spektroskopie wurde der Oberflächenzustand von Au(111) in Abhängigkeit der Rekonstruktionsstruktur der Oberfläche untersucht und mit existierenden theoretischen Bestimmungen und Messungen verglichen. Es ergab sich hierbei eine gute Übereinstimmung zwischen den Spektren und der Bandstruktur der Oberfläche.

Durch Messungen des d^2I/dV^2 -Spektrums von D_2O auf Au(111) konnte eine Anregungsenergie der frustrierten Translation bei (40 ± 5) mV bestimmt werden, die gut mit den Werten, die für Cu(111) gemessen wurden übereinstimmen [MoR02b].

Ferner wurden das dI/dV -Spektrum von D_2O und der örtliche Verlauf von atomaren Fehlstellen, wie Kanten- und Schraubenversetzungen an der Oberfläche untersucht (siehe Anhang).

Kapitel 6

Ausblick

Auf Grundlage der energetisch verschiedenen Adsorptionsplätze auf der Au(111)-Oberfläche ist eine gezielte Untersuchung der Anregungsenergien auf den einzelnen bevorzugten und nicht bevorzugten Adsorptionsplätzen lohnenswert. Es ist dabei zu erwarten, dass wie es bei den Messungen von D₂O auf Au(111) bereits angedeutet wurde, eine Diffusion auf den Rekonstruktionslinie bei niedrigeren Energien als in den Ellenbogen stattfindet. Ferner ist die Untersuchung von auf fcc-Domänen adsorbierten Molekülen zu überlegen. Es könnten so quantitative Aussagen über bevorzugte Reaktionsplätze getroffen werden.

Durch elektroneninduzierte Manipulation ist es außerdem möglich Prozesse, wie Dissoziation und Desorption anzuregen und für dieses System zu untersuchen.

Die Untersuchung von Wasser auf Metalloberflächen bietet auch die Möglichkeit chemische Prozesse, wie die Oxidation von Metalloberflächen mit atomarer Auflösung zu untersuchen.

Des Weiteren kann durch Benutzung der beschriebenen kombinierten Messapparatur aus Rastertunnelmikroskop und Femtosekunden-Laser die Anregungsform der Prozesse verändert werden. Es können somit die bereits genannten Prozesse mit heißen Elektronen angeregt, und mit vorhandenen Messungen der Anregung mit Tunnelektronen verglichen werden.

Kapitel 7

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. K.-H. Rieder für die Möglichkeit meine Diplomarbeit in seiner Gruppe an einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops durchführen zu können. Dadurch wurde mir die Möglichkeit gegeben, einen tieferen Einblick in die Festkörperphysik sowie in das wissenschaftliche Arbeiten mit tiefen Temperaturen und Vakuumtechnik zu bekommen.

Bei Priv. Doz. Dr. K. Morgenstern möchte ich mich für die Möglichkeit an einem Neuaufbau eines Rastertunnelmikroskops sowie der Kombination mit einem Femtosekunden-Laser mitzuwirken bedanken. Dies ermöglichte mir einen zusätzlichen Einblick in Meßmethoden mit ultrakurzen Laserpulsen und machte mir die Anforderungen an eine solche Kombination bewusst. Bedanken möchte ich mich bei Ihr auch für die zahlreichen Tipps beim Messen mit dem STM und der anschließenden Auswertung der Daten.

Hierbei gilt mein Dank auch Dr. K.-F. Braun an dessen STM ich schließlich meine Messungen durchgeführt habe und der mir einige Tipps zum Messen mit dem STM gegeben sowie mir die notwendigen Hintergründe erklärt hat.

Bei Dipl. Phys. M. Mehlhorn möchte ich mich für die, für mich praktisch nicht zu ersetzenden, Einleitungen und Hinweise für physikalisches Arbeiten mit dem UHV und im Umgang mit Kühlmitteln bedanken. Außerdem möchte ich ihm für die Erklärung manch eines Sachverhaltes der Physik wie auch des alltäglichen Lebens danken.

Auch Dipl. Phys. V. Simic-Milosevic gilt mein Dank, da sie es geschafft hat, mir theoretische Sachverhalte und Probleme recht verständlich nahe zu bringen.

Was die optischen Komponenten des Aufbaus und meiner Arbeit betrifft, möchte ich Dipl. Phys. A. Grujic und Dipl. Phys. T. Kampfrath aus der AG Wolf für die Hilfestellungen beim Umgang mit den teils hochempfindlichen Komponenten danken.

Für die Verwendung des Elektronenmikroskops danke ich Dr. Markus Raschke.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit möchte ich ferner Dipl. Phys. K. Franke danken, da sie als nicht direkt Involvierte einen distanzierteren Eindruck meiner Arbeit hatte und Fr. N.-T. Kuleßa, für die selbst die neue deutsche Rechtschreibung kein Hindernis darstellt.

Nicht zu vergessen sind natürlich auch Fr. A. Scheffler, ohne die die gesamte Organisation sicher nicht so einfach gewesen wäre und alle übrigen Mitglieder der AG Rieder, die mich unterstützt haben, und stets für eine angenehme Stimmung in der Gruppe gesorgt haben.

Kapitel 8

Anhang

8.1 Abbildung atomaren Fehlstellen

Versetzungen stellen auf Oberflächen einen wichtigen Faktor für das kontrollierte Kristallwachstum dar [HiL68]. Sie beeinflussen des Weiteren die Oberflächenspannung und beeinflussen damit die atomare Mobilität und das Inselwachstum auf einer Oberfläche [Bru98]. Zur Beschreibung dieser Fehlstellen werden häufig Untersuchungen mittels Elektronenmikroskop unternommen, die jedoch nur den Verlauf der Versetzung im Festkörper abbilden. Zur Betrachtung der an der Oberfläche austretenden Volumenversetzung bietet das STM gute Voraussetzungen. Durch eine Kombination von STM-Messungen und molekulardynamischen Simulationen können dabei Informationen über die atomare Struktur in dem für das STM nicht zugänglichen Bereich unter der Festkörperoberfläche getroffen werden [CMS+02].

Stellt man den Höhenverlauf der Versetzung entlang der Versetzungslinie dar, so erhält man das in Abb. 8.1B) gezeigte Höhenprofil. Dieses gibt Auskunft über den zur Oberfläche senkrechten Anteil der Partialversetzungen, in die Versetzungen im fcc-Kristall aus energetischen Gründen aufspalten. Zu erkennen ist eine Höhe der Versetzung auf Ag(111) von 0,08 nm, was ungefähr einem Drittel der Höhe einer einfachen Stufenkante auf Ag(111) von 0,24 nm entspricht. Bei der in Abb. 8.1 gezeigten Versetzung handelt es sich also um eine Kantenversetzung mit dem Burgersvektor $\frac{1}{2}(011)$ [CMS+02]. Die Länge der Versetzung beträgt, wie in Abbildung 8.2 ersichtlich ist, beträgt (27 ± 1) nm.

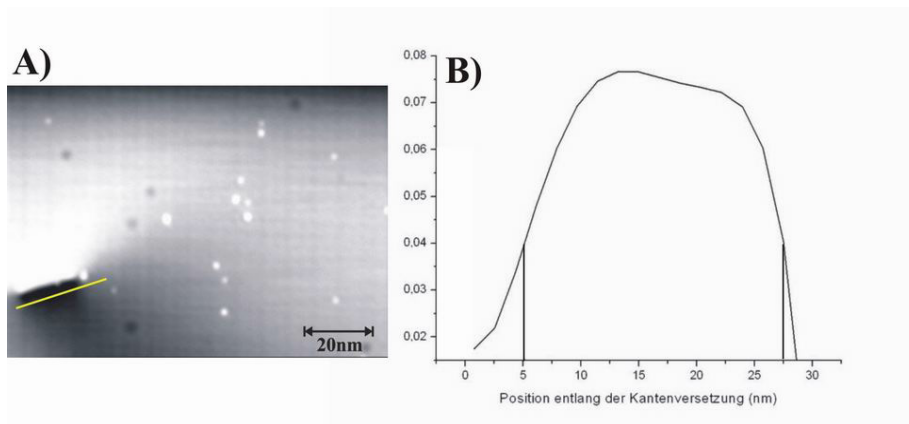


Abbildung 8.1: A) STM-Aufnahme einer Kantenversetzung auf Ag(111), Tunnelparameter: -90 mV, 0,33 nA. B) Höhenprofil der in A) abgebildeten Kantenversetzung (ausgewertet entlang der eingezeichneten Linie).

Die Darstellung in 8.3A) zeigt für Au(111) eine Höhe der Kantenversetzung von 0,15nm, was etwa $\frac{2}{3}$ der Stufenhöhe von 0,24nm entspricht.

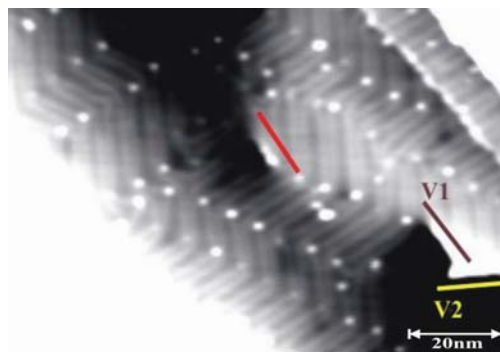


Abbildung 8.2: STM-Aufnahme einer Kantenversetzung (im oberen Teil) und einer Schraubenversetzung (im unteren Teil). Tunnelparameter: 155mV, 1,1nA.

Die in Abbildung 8.3 gezeigten Versetzungen weisen an ihren Kanten, wie aus Abbildung 8.4B) ersichtlich ist, eine Überhöhung um ca. 0,15 nm auf. Dies entspricht Wassermolekülen, die an den Versetzungskanten adsorbiert sind. In selbiger Abbildung ist ebenfalls die korrigierte Höhe der Versetzung dargestellt. Sie entspricht mit 0,20 nm der Höhe einer Stufenkante auf Au(111). Die genannte Partialversetzung ist eine Schraubenversetzung entlang der Verset-

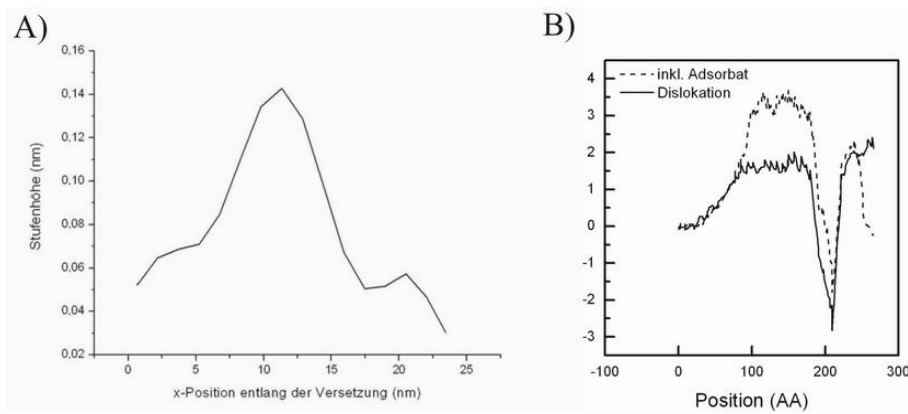


Abbildung 8.3: Höhenprofil der in Abb. 8.2A) gezeigten Kantenversetzung und in Abb. 8.2B) gezeigten Schraubenversetzung entlang V1 sowie entlang des möglichen Lomer-Cottrell-Lock V2.

zungslinie V1 entsteht eine ganze Stufe mit $(0,20 \pm 0,02)$ nm Höhe. Entlang der Versetzungslinie V2 befindet sich wahrscheinlich ein Lomer-Cottrell-Lock.

Literaturverzeichnis

- [Bar61] J. Bardeen, *Tunneling from a many-particle point of view*, Phys. Rev. Lett. 6 (1961), 57
- [Bes87] K. Besocke, *An easily operable scanning tunneling microscope*, Surf. Sci. 181 (1998), 148
- [FWBT89] J. Frohn, J.F. Wolf, K. Besocke, M. Teske, *Coarse tip distance adjustment and positioner for a scanning tunneling microscope*, Rev. Sci. Instrum. 69 (1989), 1200
- [BBK02] L. Bürgi, H. Brune, K. Kern, *Imaging of Electron Potential Landscapes on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. 89 (17) (2002), 176801
- [BiR82] G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning Tunneling Microscopy*, Helv. Phys. Acta, 55 (1982), 726
- [BMR97] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Basic steps of lateral manipulation of single atoms and diatomic clusters with a scanning tunneling microscope tip*, Phys. Rev. Lett. 79 (1997), 600
- [BMSM00] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, *Reversed surface corrugation in STM images on Au(111) by field-induced lateral motion of adsorbed molecules*, Surf. Sci. 457 (2000), 37
- [Bra00] K.-F. Braun, *Oberflächenuntersuchungen und atomare Manipulation mit einem Rastertunnelmikroskop bei tiefen Temperaturen*, Promotionsarbeit FU Berlin, 2000
- [BRGW82.1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. 49 (1982), 57

- [BRGW82.2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett. 40 (1982), 178
- [BRGW83] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *7x7 reconstruction on Si(111) resolved in real space*, Phys. Rev. Lett. 50 (1983), 120
- [Bru98] H. Brune, *Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation*, Surf. Sci. Rep. 31, 1998, 121
- [CLE93] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, *Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas*, Nature 363 (1993), 524
- [CMJC98] W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala, M.F. Crommie, *Scanning Tunneling Microscopy Observation of an Electronic Superlattice at the Surface of Clean Gold*, Phys. Rev. Lett 80 (7) (1998), 1469
- [CMS+02] J. Christiansen, K. Morgenstern, J. Schiotz, K.W. Jacobsen, K.-F. Braun, K.-H. Rieder, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *Atomic-Scale Structure of Dislocations Revealed by Scanning Tunneling Microscopy and Molecular Dynamics Calculation*, Phys. Rev. Lett. 88 (20) (2002), 206106
- [EiS90] D.M. Eigler, E.K. Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*, Nature 344 (1990), 524
- [HBMR00] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Inducing all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip: Towards single molecule engineering*, Phys. Rev. Lett. 85 (2000), 2777
- [Hen02] M.A. Henderson, *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited*, Surf. Sci. Rep. 46 (2002), 1
- [HiL68] J.P. Hirth, J. Lothe, *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill, New York, 1968
- [IBB90+] J.P. Ibe, P.P. Bey, Jr.S.L. Brandow, R.A. Brizzolara, N.A. Burnham, D.P. DiLella, K.P. Lee, C.R.K. Marrian, R.J. Colton, *On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (4) (1990), 3570
- [KDO01] H. Kasai, W. Agerico Diño, A. Okij, *Many body effects in elementary processes at metal surfaces*, Surf. Sci. Rep. 43 (2001), 1

- [KeG87] S.D. Kevan, R.H. Gaylord, *High-resolution photoemission study of the electronic structure of the noble-metal (111) surfaces*, Phys. Rev. B 36 (1987), 5809
- [Kit86] Ch. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley New York (1986)
- [Kli00] J.U. Kliewer, *Dynamics and Manipulation of Surface States*, Promotionsarbeit TH Aachen (2000)
- [Lue95] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials, Third Edition*, Springer Verlag Berlin (1995)
- [Mey96] G. Meyer, *A simple low-temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope capable of atomic manipulation*, Rev. Sci. Instr. 67 (1996), 2960
- [MMH+99] A.-D. Müller, F. Müller, M. Hietschold, F. Demming, J. Jersch, K. Dickmann, *Characterization of electrochemically etched tungsten tips for scanning tunneling microscopy*, Am. Inst. Phys., 70 (10) (1999), 3970
- [MoN02] K. Morgenstern, J. Nieminen, *Intermolecular Bond Length of Ice on Ag(111)*, Phys. Rev. Lett. 88 (6) (2002), 066102
- [Mor02] K. Morgenstern, *Scanning tunneling microscopy investigation of water in submonolayer coverage on Ag(111)*, Surf. Sci. 504 (2002), 293
- [MoR02a] K. Morgenstern, K.-H. Rieder, *Dissociation of water molecules with the scanning tunneling microscope*, Chem. Phys. Lett. 358 (2002), 250
- [MoR02b] K. Morgenstern, K.-H. Rieder, *Formation of the cyclic ice hexamer via excitation of vibrational molecular modes by the scanning tunneling microscope*, J. Chem. Phys. 116 (13) (2002), 5746
- [Mou86] P.F. Moulton, *Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃*, J. Opt. Soc. Am. B 3 (1) (1986), 125
- [MZR97] G. Meyer, S. Zöphel, K.-H. Rieder, *Controlled Manipulation of Atoms and Molecules and Formation of Nanostructures with the Low Temperature Scanning Tunneling Microscope*, Appl. Phys. A (1997), 31

- [MRZ+00] G. Meyer, J. Repp, S. Zöphel, K.-F. Braun, S.W. Hla, S. Fölsch, L. Bartels, F. Moresco, K.-H. Rieder, *Controlled manipulation of atoms and small molecules with a low temperature Scanning Tunneling Microscope*, Single Mol. 1 (1) (2000), 25
- [NaV92] S. Narasimhan, D. Vanderbilt, *Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. 69 (1992), 1564
- [OKW+87] M. Okano, K. Kajimura, S. Wakiyama, F. Sakai, W. Mizutani, M. Ono, *Vibration isolating for scanning tunneling microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987), 3313
- [PeW99] V.F. Petrenko, R.W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press (1999)
- [PiB98] G. Pirug, H.P. Bonzel, *UHV simulation of the electrochemical double layer: adsorption of HClO₄/H₂O on Au(111)*, Surf. Sci. 405 (1998), 87
- [PLKS00] A. Poppe, M. Lenzner, F. Krausz, Ch. Spielmann, *A sub-10fs, 2.5MW Ti:sapphire oscillator*, paper vorgestellt auf der „conference on Ultrafast Optics“, Zürich, Schweiz (1999)
- [Rep99] J. Repp, *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an ultradünnen NaCl-Filmen auf hochindizierten Cu-Substratflächen und Nanostrukturierung auf atomarer Ebene von CO/Cu(211)*, Promotionsarbeit FU Berlin (1999)
- [Roa62] D.J. Roaf, Philosophical Transaction of the Royal Society 255 (1962), 85
- [Sho48] W.B. Shockley, *On the surface states associated with a periodical potential*, Phys. Rev. 56 (1939), 317
- [SiD97] R.H. Silsbee, J. Draeger, *Simulation for Solid State Physics*, Cambridge University Press (1997)
- [SLS+95] A. Stingl, M. Lenzner, Ch. Spielmann, R. Szipöcs, F. Krausz, *Sub-10-fs mirror-dispersion-controlled laser*, OL-20 (1995), 602
- [SRH+97] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, B.I. Lundqvist, *Single-Molecule Dissociation by Tunneling Electrons*, Phys. Rev. Lett. 78 (23) (1997), 4410

- [StE91] J.A. Stroscio, D.M. Eigler, *Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope*, Science 254 (1991), 1319
- [TeH83] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Theory and application for the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. Lett. 50 (1983), 1998
- [TeH85] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B 31 (1985), 805
- [ThM87] P.A. Thiel, T.E. Madey, *The interaction of water with solid surfaces: Fundamental Aspects*, Surf. Sci. Rep. 7 (1987), 211
- [TrB80] W.R. Trutna, R.L. Byer, *Multiple-pass Raman gain cell*, Appl. Opt. 19 (2) (1980), 301
- [VMA91] B. Voigtländer, G. Meyer, N.M. Amer, *Epitaxial growth of thin magnetic cobalt films on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. B 44 (18), (1991), 10354
- [Wie94] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press (1994)
- [WRS86] D.P. Woodruff, W.A. Royer, N.V. Smith, *Empty surface state, image states, and band edge on Au(111)*, Phys. Rev. B 34 (1989), 764
- [YWS71] R. Young, J. Ward, F. Scire, *Observation of Metal-Vacuum-Metal Tunneling, Field Emission, and the Transition Region*, Phys. Rev. Lett. 27 (1971), 922
- [YWS72] R. Young, J. Ward, F. Scire, *The Topografner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography*, Rev. Sci. Instr. 43 (1972), 999
- [Zoe00] S. Zöphel, *Der Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops und Strukturuntersuchungen auf vizinalen Kupferoberflächen*, Promotionsarbeit FU Berlin (2000)