

Kapitel 3

Aufbau der Meßapparatur

Zur Untersuchung von laserangeregten Oberflächenprozessen an Einzelmolekülen ist im Rahmen dieser Doktorarbeit ein hochstabiles Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop mit optischem Zugang aufgebaut worden. Dabei sind in Design und Aufbau folgende Aspekte besonders berücksichtigt worden:

- Laserfoki im Bereich weniger μm zur Minimierung thermischer Aufheizeffekte und Maximierung der Anzahl möglicher Vorher-Nachher-Experimente,
- kleine Relativbewegung des Laserspots bezüglich der Tunnelspitze während des Experiments (klein gegen die Fokusgröße) zur quantitativen Auswertung der Reaktionsraten
- und freier optischer Zugang des Laserstrahls zur Minimierung der Pulsverlängerung durch Dispersion.

Als erstes wird die Ultrahochvakuum(UHV)-Anlage beschrieben und das darin integrierte Tieftemperatur(TT)-Rastertunnelmikroskop(RTM) vorgestellt. Im Anschluß wird auf das fs-Lasersystem eingegangen und die für das Experiment wichtige Kombination beider Systeme erläutert. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die sichere Einkopplung des Laserstrahls und die Bestimmung der für die quantitative Auswertung wichtigen Laserfluenz gelegt. Zum Schluß werden die Leistungsmerkmale der Anlage zusammengefaßt und ein Ausblick auf weitere Optimierungen gegeben.

3.1 UHV-System

Das UHV-System besteht im wesentlichen aus einer Hauptkammer und zwei Nebenkammern und ist in Abbildung 3.1 als Zeichnung dargestellt. Die Hauptkammer wird durch ein eingeschweißtes Plattenventil in zwei Teile getrennt, die Präparationskammer (rechte Hälfte) und die RTM-Kammer (linke Hälfte). An der Präparationskammer befinden sich die beiden ebenfalls mit Plattenventilen abgetrennten Nebenkammern. Die eine ist die sogenannte Ladekammer (Aufsicht, unten links), die andere der Moleküleinlaß (Aufsicht,

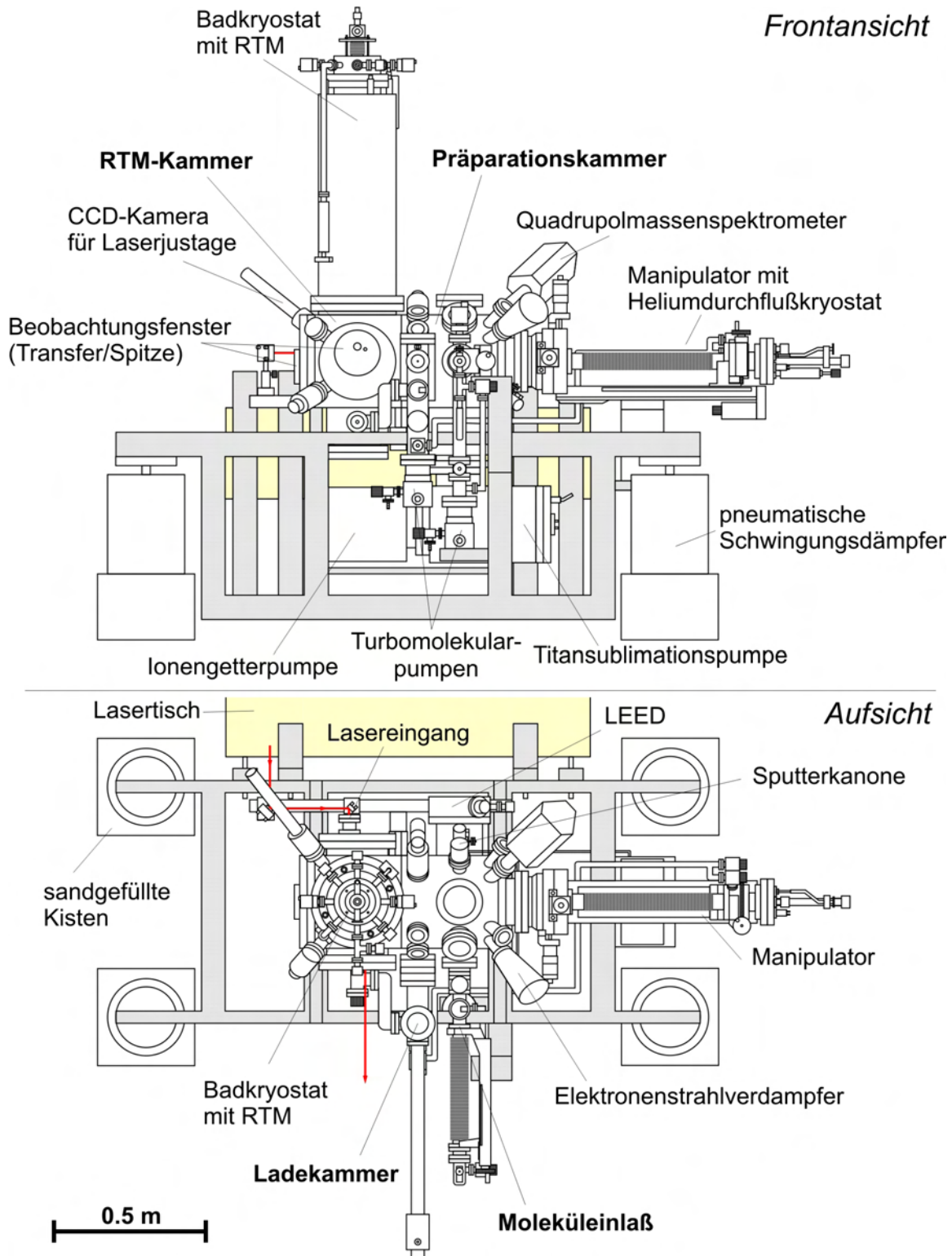


Abbildung 3.1: Zeichnung der UHV-Anlage in der Frontansicht (oben) und Aufsicht (unten). Gezeigt ist ebenfalls die Position des optional angeschraubten Lasertisches (Aufsicht, oben).

unten rechts). Die Anlage ist auf ein Aluminiumgestell aufgeschraubt, das auf pneumatischen Schwingungsdämpfern (Newport) gelagert wird. Als Basis für die Hauptkammer wurde ein in der Arbeitsgruppe bereits verwendetes Kammerdesign (*VAb*) gewählt und leicht modifiziert [93–95]. Der Aufbau der Anlage entstand unter der Mitwirkung von Heiko Gawronski, und ist in seiner Diplomarbeit bereits grundlegend beschrieben worden [96].

Die Präparationskammer wird durch eine Kombination aus Ionengetterpumpe (*Varian, VacIon Plus 300*), Titansublimationspumpe (*VAb*) und Turbomolekularpumpen, die sich an den Nebenkammern befinden, gepumpt. Sie ist mit einer Reihe, für die Präparation notwendigen Komponenten ausgestattet. Dazu zählen eine Sputterkanone (*Specs, IQE 11A/35*) zum Ionenätzen der Metallproben, ein LEED¹-System (*Omicron, SPECTALEED*), ein Quadrupolmassenspektrometer (*Pfeiffer, QMS 200*), ein Elektronenstrahlverdampfer (*Omicron, EFM3*) für metallische Filme, Feindosierventile zur Dosierung von Gasen und den Nebenkammern. Der Basisdruck während der Präparation liegt mit $<5 \cdot 10^{-10}$ mbar unterhalb der Meßbarkeitsgrenze der benutzten Bayard-Alpert-Meßröhre (*Varian, 580 Nude*). Abbildung 3.2 zeigt ein Restgasspektrum der Präparationskammer.

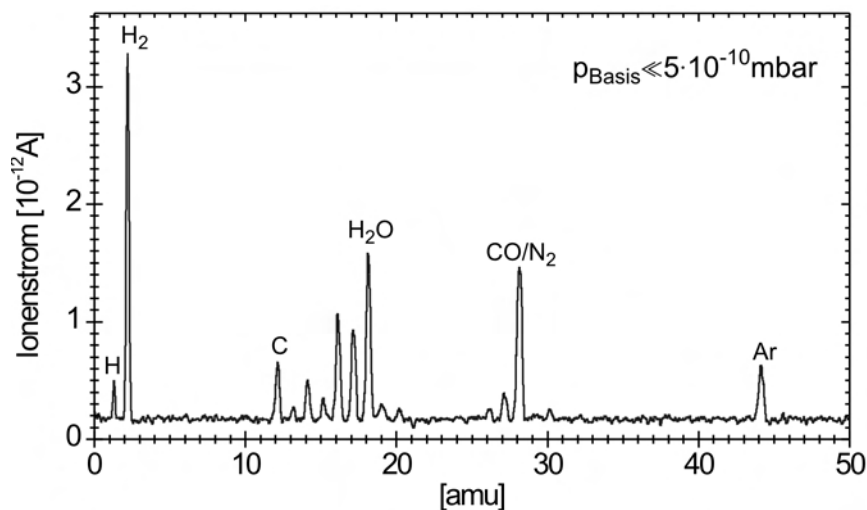


Abbildung 3.2: Restgasspektrum der Präparationskammer bei einem Basisdruck von $p_{\text{basis}} < 5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Für den Transfer zwischen den einzelnen Präparationsschritten und zur Positionierung vor die Komponenten sowie für den Transfer zum RTM ist ein mit flüssigem Helium kühlbare Manipulator angebracht (*VAb*) (Abbildung 3.1, rechts). Die Proben lassen sich damit innerhalb eines Zylinders von 400 mm Länge und 50 mm Durchmesser inklusive Rotation bewegen. Die dafür notwendige differentiell gepumpte Drehdurchführung wird über eine der Nebenkammern regelmäßig abgepumpt.

Mit dem Durchflußkryostat des Manipulators können Probentemperaturen von minimal 17 K (Manipulatoraufsatz 13 K) erreicht werden. Die Temperatur wird am Kryostat, un-

¹Low Energy Electron Diffraction

mittelbar an der Aufnahme des Probenhalters mit einer Siliziumdiode (*LakeShore, DT-471-SD*) und einem NiCr-Ni-Thermopaar gemessen. Die Temperaturmessung am Ort der Probe erfolgt durch die Eichung des dort angebrachten NiCr-Ni-Thermopaars anhand von Meßreihen, bei denen anstelle der Probe eine auf einen Kupferblock gelötete Siliziumdiode (*LakeShore, DT-471-SD*) angebracht ist. Durch die Erwärmung der Probe während des Transfers in das RTM steigt die Minimaltemperatur auf 25 K, Einzelmolekülpräparationen sind somit immer noch möglich.

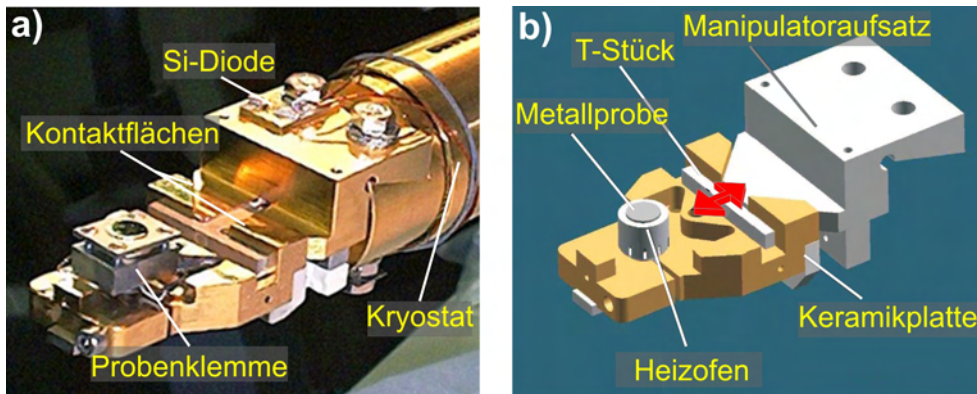


Abbildung 3.3: Probenhalter für Metallproben. a) Fotografie und b) Zeichnung eines verwendeten Probenhalters, angepresst an den Durchflußkryostaten des Manipulators.

Zur Aufnahme und Kontaktierung der Probenhalter ist der Manipulatorkopf mit einem vergoldeten Kupferaufsatz versehen. Das Grunddesign der Probenhalter ist aus Kompatibilitätsgründen den in der Arbeitsgruppe Rieder bereits existierenden RTMs angepasst. Eine Fotografie und eine schematische Zeichnung zeigt Abbildung 3.3. Der Grundkörper besteht aus vergoldetem Kupfer. Die metallischen Proben haben die Form eines Hütchens ($\text{Ø}6$ bzw. 8 mm) und werden mit einer Kappe aus Tantalblech (b) bzw. mit einer Molybdänklemme (a) auf ein Molybdänheizöfchen (*HeatWave*) gepresst. Mit 3 A Filamentstrom bei 6 V Filamentspannung werden damit Proben temperaturen bis zu 1000 K erreicht. Die Temperaturmessung erfolgt dabei mit einem NiCr-Ni-Thermopaar. Der dünnwandige Fuß des Heizofens sorgt für Temperaturentkopplung. Die Temperatur des Manipulatorkopfes steigt beim Heizen der Proben über 800 K innerhalb von 15 min auf maximal 330 K an. Die Aufnahme der Probenhalters an den Manipulator erfolgt durch Anpressen der Kontaktflächen (Abb. 3.3 a) mithilfe eines T-Stückes (b). Dieses T-Stück läßt sich mit einem Zugmechanismus bewegen. Die elektrische Kontaktierung erfolgt über CuBe-Kontaktfedern an die mit Silber bedampften Keramikplatten der Probenhalter (Abb. 3.3 b).

Zur sauberen Aufbewahrung von Proben und Tunnelspitzen ist in der Präparationskammer eine Probengarage installiert. Sie trägt bis zu fünf magnetisch gehaltene Tunnelspitzen, die Spitzengabel für den Transfer der Tunnelspitzen und bis zu vier Probenhalter. Mithilfe einer Lineardurchführung wird diese direkt vor den Manipulator bewegt. Das Schleusen der Proben und Tunnelspitzen erfolgt, ohne das Vakuum in der Präparationskammer brechen zu müssen, über die Ladekammer. Diese wird gepumpt durch eine

Kombination aus Turbomolekularpumpe (*Boc Edwards, EXT70H*) und ölfreier Vorvakuumpumpe (Scrollpumpe *Varian, TriScroll300*) und ist bestückt mit einem magnetischen Transferstab (*Vacuum Generators, ZMLRM204*). Die Druckmessung erfolgt mit einer Kaltkathode (*Pfeiffer, IKR251*). Der Basisdruck liegt unterhalb der Meßbarkeitsgrenze von $<5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Im Moleküleinlaß erfolgt die Säuberung und Vorbereitung der in fester und flüssiger Form vorliegenden Moleküle. Diese Nebenkammer wird ebenfalls durch eine Kombination aus Turbomolekularpumpe (*Pfeiffer, TMU071P*) und ölfreier Vorvakuumpumpe (Membranpumpe *Pfeiffer, MVP015*) gepumpt. Die Separierung erlaubt die Verwendung von toxischen Molekülen, ohne die Präparationskammer zu kontaminieren. Zur Vermeidung des Spaltens der Moleküle erfolgt die Druckmessung wieder mit einer Kaltkathode. Der Basisdruck liegt unterhalb der Messbarkeitsgrenze von $<5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Je nach der Art des Aufdampfens der Moleküle wird der Moleküleinlaß mit unterschiedlichen Komponenten bestückt. Erfolgt das Aufdampfen aus dem Dampfdruck der Moleküle bei Raumtemperatur bzw. darunter, wird eine Kombination aus Reagenzglas, Feindosierventil, z-Verschiebung und einem direkt vor dem Feindosierventil angebrachten langen Edelstahlrohr benutzt. Auf dem Übersichtsbild der UHV-Anlage sind diese Komponenten zu sehen (Abb. 3.1, unten mittig). Die Öffnung des Edelstahlrohres wird beim Aufdampfen bis auf 3 cm an die Probe gefahren. Bei einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ mbar direkt an der Probe bleibt der Kammerdruck dabei $\leq 1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Für Einzelmoleküluntersuchungen im Bereich $\leq 1\%$ einer Monolage genügen dann wenige Sekunden Aufdampfzeit. Auch für die in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellten Eisinseln werden nur wenige Minuten benötigt. Für Moleküle, die wegen ihres bei Raumtemperatur geringen Dampfdrucks in einem Ofen verdampft werden müssen, wird die Einheit aus Reagenzglas, Feindosierventil mit Edelstahlrohr und z-Verschiebung abgenommen und durch eine Knudsenzelle [97] ersetzt.

Der linke Teil der Hauptkammer, die RTM-Kammer, ist mit einem Heliumbadkryostat (*Cryo Vac*) bestückt. Der Kryostat trägt das RTM und wird in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Mehrere Beobachtungsfenster und in die Kammer integrierte Spiegel (Si-Wafer) ermöglichen den sicheren Transfer der Proben und Spitzen zwischen Präparationskammer und RTM, sowie die Positionierung der Tunnelspitze bezüglich der Probe. Im Meßbetrieb ist das Vakuum der RTM-Kammer vom Rest der Anlage abgetrennt. Die kalten Wände des Kryostaten wirken dabei als effektive Kryopumpe. Bei einem typischen Druck von $<7 \cdot 10^{-11}$ mbar, ist der Druck im Inneren des Kryostaten am Ort der Probe mehrere Zehnerpotenzen besser, was an der Sauberkeit der Probe auch nach mehreren Meßwochen zu erkennen ist. Die Druckmessung erfolgt mit einer Bayard-Alpert-Meßröhre (*Varian, UHV-24*). Zur Verminderung von Temperaturstrahlung ist diese bezüglich des Kryostaten nach außen versetzt in einem Rohr platziert.

Für das Einkoppeln des Lasers wurde auf der Seite des Lasertisches ein zusätzlicher, drehbarer Flansch für das Lasereingangsfenster (Saphir) angebracht. An einem weiteren Beobachtungsfenster ist eine CCD-Kamera installiert. Diese erlaubt während der Lasereinkopplung die Beobachtung des Laserspotes auf der Probe bezüglich der Tunnelspitze aus einem Winkel von ungefähr 25° bezüglich der Probenoberfläche.

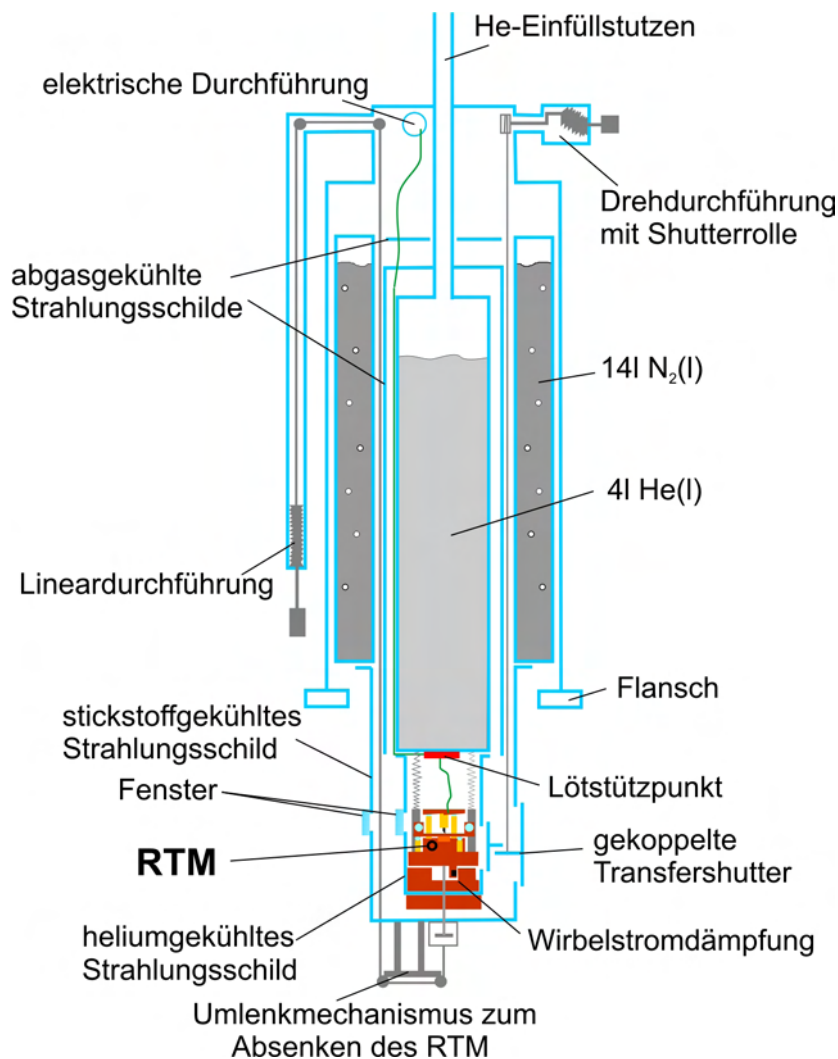


Abbildung 3.4: Schematische Zeichnung des Heliumbadkryostaten an dessen heliumgefülltem Reservoir das RTM hängt.

3.1.1 Heliumbadkryostat

Der Heliumbadkryostat wurde von der Firma *CryoVac* speziell für TT-RTM angefertigt und ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt.

Er besteht aus einem Heliumreservoir mit 4l Fassungsvermögen und einem umgebenden Stickstoffreservoir mit 14l Fassungsvermögen. Das Heliumreservoir ist über abgasgekühlte Strahlungsschilde zusätzlich zum Stickstoffreservoir und zum He-Einfüllstutzen thermisch isoliert. Dadurch werden Standzeiten von 65 h erreicht. Die Standzeit des Stickstoffreservoirs beträgt konstruktionsbedingt nur knapp 40 h.

Das Einkühlen des Kryostaten beginnt mit einer Füllung beider Tanks mit flüssigem Stickstoff. Hat das RTM eine Temperatur von ungefähr 80 K erreicht, wird aus dem inneren Teil der flüssige Stickstoff herausgepresst und flüssiges Helium eingefüllt. Der gesamte

Einkühlvorgang dauert ca. 15 h. Danach kann die Probe ins RTM transferiert und nach weiteren 1-2 h gemessen werden.

Am Boden der Kühlmittelreservoirs sind zylinderförmige Strahlungsschilde aus elektropoliertem Reinstaluminium angeschraubt. Innerhalb des heliumgekühlten Strahlungsschildes befindet sich das RTM. Zum Einkühlen wird das RTM über einen Zugmechanismus mithilfe einer Lineardurchführung auf eine vergoldete Kupferablage am Boden des Heliumschildes gepresst. Mit dem gleichen Zugmechanismus wird das RTM auch in Transferstellung gebracht. Während des Meßbetriebs hängt das RTM an drei Edelstahlfedern. Schwingungen gegen die Ablage werden dabei effektiv durch Wirbelströme gedämpft (Abschnitt 3.1.4). Die in diesem Zustand tiefste Temperatur beträgt ungefähr 5 K im separaten RTM-Betrieb und 7 K im kombinierten Betrieb mit geöffneten Laserzugängen.

Für den Transfer sind in die Strahlungsschilde rechteckige Öffnungen geschnitten und mit kaptongelagerten Toren, im Folgenden Shutter genannt, versehen worden. Diese Shutter sind im geschlossenen Zustand mechanisch und damit auch thermisch entkoppelt. Das verhindert das Einkoppeln äußerer Störungen und eine Wärmebrücke zwischen den beiden Schilden, die zu erhöhtem Heliumverbrauch führt. Die Shutter lassen sich mit einem dünnen Stahlseil, welches über eine Drehdurchführung auf eine Shutterrolle gewickelt wird, koppeln und gemeinsam öffnen.

Zur Beobachtung des Transfers und zur Kontrolle der Position der Tunnelspitze sind die Schilde mit kreisrunden Öffnungen versehen, welche zur Minimierung von Strahlungsverlusten mit Fenstern aus Duranglas abgedeckt sind.

Für die Lasereinkopplung gibt es ebenfalls kreisrunde Öffnungen in den Schilden, die entweder nicht (Lasereingang) oder mit Saphirfenstern (Laserausgang, Spotbeobachtung mit CCD-Kamera) abgedeckt sind. Diese Öffnungen lassen sich mit kombinierten Shuttern auf die gleiche Weise öffnen wie die Shutter für den Transfer.

Die elektrischen Zuleitungen für die Ansteuerung der Piezos, für die Temperaturmessung, die Tunnelspannung und die RTM-Heizung sind über fünf 10-polige Durchführungen ins Vakuum geführt. Von den Durchführungen führen dünne kaptonisierte Edelstahldrähte ($\text{\O}75\ \mu\text{m}$) zum Boden des Heliumreservoirs. Edelstahl wurde wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit gewählt, da diese Drähte eine Wärmebrücke zwischen Raumtemperatur und tiefen Temperaturen bilden. Diese Drähte sind zur Minimierung von elektrischen Störeinflüssen teilweise in versilberter Kupferisolation und teilweise in dünnen Edelstahlrohren an den abgasgekühlten Strahlungsschilden entlanggeführt und enden auf einem Lötstützpunkt. Der Lötstützpunkt ist an den Boden des Heliumreservoirs angeschraubt und besteht aus einer vergoldeten Kupferplatte auf dem bei tiefen Temperaturen gut wärmeleitende, mit Goldkontakten bedampfte Keramiken aufgelötet sind (*LakeShore*). Die Zuleitungen sind dort mechanisch abgefangen, werden vorgekühlt und sind als kaptonisierte Kupferdrähte ($\text{\O}50\text{-}75\ \mu\text{m}$) zum RTM geführt.

Das auf elektrische Störeinflüsse empfindlichste Signal, der Tunnelstrom, wird über ein separates teflonisiertes Koaxialkabel aus Edelstahl ($\text{\O}500\ \mu\text{m}$) direkt vom RTM zu einer BNC-Durchführung geführt.

3.1.2 RTM-Kopf

Innerhalb des heliumgekühlten Strahlungsschildes des Badkryostaten befindet sich mit dem Meßkopf des Rastertunnelmikroskopes der eigentliche Ort des Experiments.

Basis für den in dieser Arbeit aufgebauten RTM-Kopf bildet ein modifizierter Besocke-Meßkopf [98–100], wie er bereits mehrfach in der Arbeitsgruppe Rieder Verwendung findet und in diversen Arbeiten detailliert beschrieben wurde [93, 94]. Die Einkopplung der fs-Laserstrahlung erforderte eine wesentliche Umgestaltung der Komponenten. Außerdem ist die Stabilität weiter verbessert worden, um auch im kombinierten Meßbetrieb von Tunnelmikroskop und fs-Laser hohe Auflösung zu erzielen.

In Abbildung 3.5 a,c sind Fotografien des Meßkopfes und nochmals separat des Laufrings gezeigt. Zur Verdeutlichung des Grundprinzips ist in b zusätzlich eine vereinfachte Zeichnung des Meßkopfes dargestellt. Anhand dieser Abbildung wird im Folgenden der Aufbau und das Meßprinzip vorgestellt.

Eine dreisegmentige Rampe (8) aus Kupfer, Laufring genannt, trägt den Zentralpiezo² (10), über den die Höhe der Tunnelspitze (12) geregelt wird. Eine Schirmung aus Aluminum (18) sorgt für die Abschirmung von Störfeldern. Die 120°-Segmente des Laufringes besitzen eine Steigung von 2° und dienen der unten beschriebenen Spitzenannäherung. Der Laufring liegt auf drei Saphirkugeln (9) auf, die in die sogenannten Rasterpiezos³ (11), einem Piezodreibein, geklebt sind. Durch synchrones Anlegen von Sägezahnspannungen an die Rasterpiezos läßt sich der Laufring und damit die Tunnelspitze relativ zum Piezodreibein bewegen. Für die Positionierung der Spitze inklusive der Spitzenhöhe wird die Trägheit des Laufringes beim Anlegen von Sägezahn-Spannungspulsen ausgenutzt (Slip-Stick-Technik). Je nach Ansteuerung der Piezos kann der Laufring entlang horizontaler Vorzugsrichtungen bewegt oder rotiert werden (Pfeile in b). Die Bewegung in horizontaler Richtung wird dabei durch einen Ring (3) auf den Probendurchmesser (6 mm) begrenzt, um ein Herunterkippen des Laufringes vom Piezodreibein zu verhindern. Die Steigung der Rampen dient bei einer Rotation des Laufringes dazu, die Höhe der am Zentralpiezo angebrachten Tunnelspitze um maximal 0.75 mm zu variieren und so die Grobannäherung der Spitze an die Probe zu ermöglichen, die mithilfe eines Fernrohres kontrolliert wird. Die weitere Annäherung der Spitze bis zum Tunnelkontakt erfolgt automatisch und wird vom Meßprogramm gesteuert. Dabei Wechseln sich ein Rotationsschritt nach unten mit einem Maximalauslenken und -zusammenziehen des Zentralpiezos ab, bis der Tunnelkontakt hergestellt ist. Das Abrastern der Probe während der Aufnahme von Tunnelbildern geschieht durch Anlegen von Dreiecksspannungen in der Geometrie der horizontalen Bewegung. Die Dreiecksspannungen sind so gewählt, daß es zu keinem Rutschen des Laufringes kommt. Die Kombination aus Rastern mit dem Piezodreibein und Höhenregelung der Spitze mit dem Zentralpiezo hat sich erfahrungsgemäß als die beste erwiesen und wird bei den in der Arbeitsgruppe Rieder aufgebauten RTM fast ausschließlich verwendet. Die Vorteile dieser Kombination bestehen in einer geringeren Bildverzerrung, da sich durch die Verwendung von drei Piezos Abweichungen der realen von der idealen Piezogeometrie ausgleichen las-

²Staveley Sensors, EBL#2, Länge 0.5", Ø0.5", Wandstärke 0.02"

³Staveley Sensors, EBL#2, Länge 0.5", Ø0.25", Wandstärke 0.02"

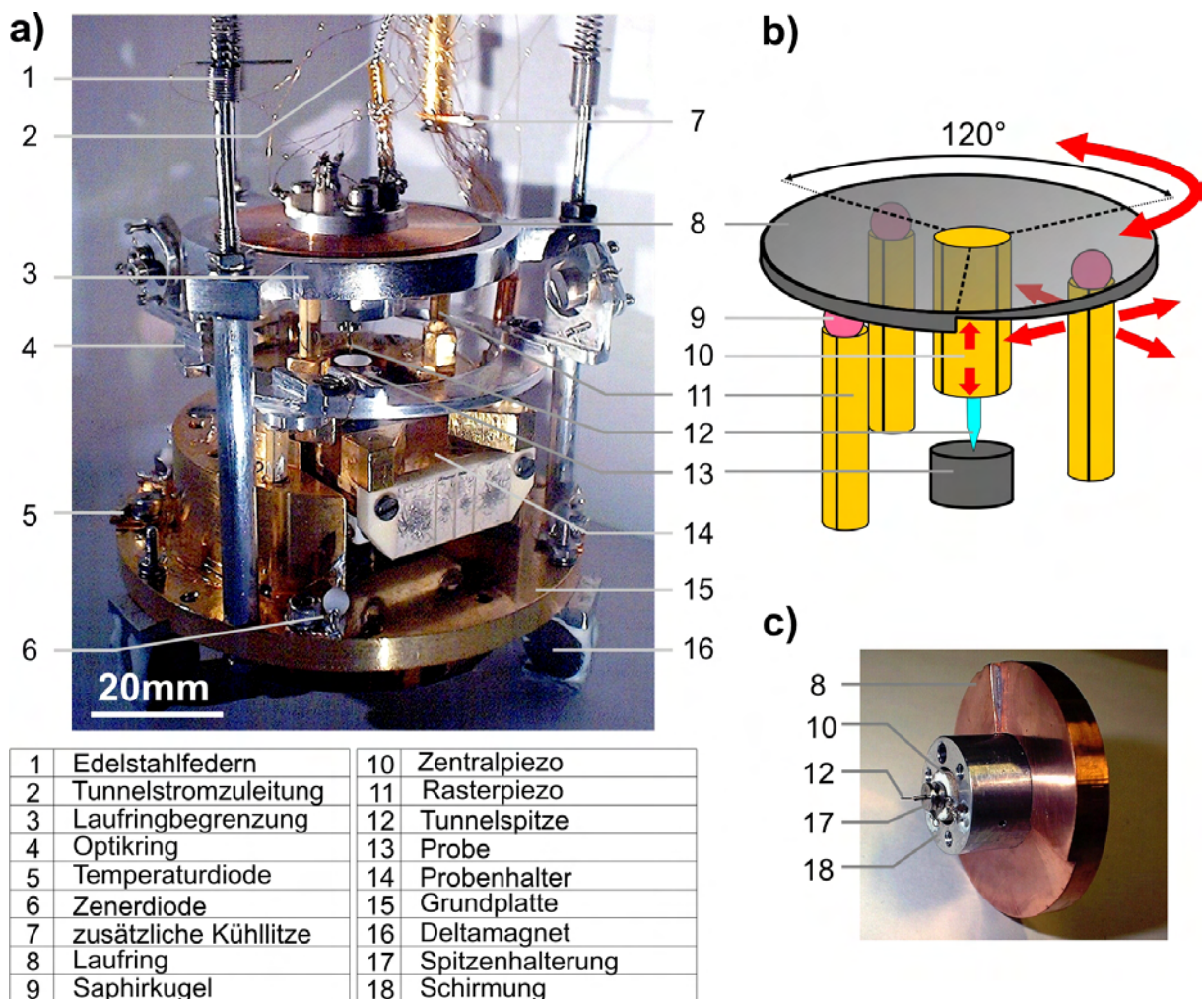


Abbildung 3.5: RTM-Meßkopf. a) Fotografie des kompletten RTM-Meßkopfes; b) Vereinfachte Zeichnung des zugrundeliegenden modifizierten Besocke-Meßkopfes; c) Fotografie des verwendeten Laufringes mit Tunnelspitze.

sen. Außerdem kann eine einmal festgestellte Orientierung des Substrates auf jede folgende Präparation dieses Substrates angewendet werden, da sich die relative Orientierung der Probe nur um $\pm 2^\circ$ verändert.

Durch Anlegen von Offsetspannungen ($\pm 180\text{V}$) an die Rasterpiezos lassen sich Tunnelbilder auf einem Probenausschnitt von $1.6\ \mu\text{m}$ Kantenlänge (5) aufnehmen. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Piezokonstanten vergrößert sich dieser Ausschnitt bei $300\ \text{K}$ auf über $5\ \mu\text{m}$.

Das Piezodriveein ist in eine vergoldete Kupferplatte eingeklebt, gegen die von unten der Probenhalter (14) gepresst wird. Das geschieht über einen Stempel aus Edelstahl, der mit einer Feder ausgestattet über den in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Zugmechanismus bewegt werden kann. An diesem Stempel sind in einem Keramikblock gelagerte kleine Edelstahlschrauben angebracht. Die auf diese Schrauben aufgelöteten Kontaktfedern aus

CuBe sorgen für eine elektrische Kontaktierung der Probenhalter, über die die Tunnelspannung angelegt wird.

Unter der Piezoplatte befindet sich ein weiterer vergoldeter Kupferblock, der als Abstandshalter zwischen Stempel und Piezoplatte und zur Lagerung der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Mechanik zur Lasereinkopplung dient. Basis des Meßkopfes bildet die vergoldete Grundplatte (15) auf der die eben beschriebenen Teile fest aufgeschraubt sind, um guten Temperaturkontakt zwischen den einzelnen Komponenten zu gewährleisten. Vor der Vergoldung, die im wesentlichen zur Reflexion von aufheizender Strahlung dient, wurden die Komponenten mit Diamantpaste verschiedener Körnung poliert. Dies dient besseren Wärmekontakten und höherer Reflektivität.

Zur Temperaturmessung ist auf der Grundplatte eine Siliziumdiode (5) (*LakeShore, DT-471-SD*) aufgeschraubt. Zum Heizen sind auf der Grundplatte vier symmetrisch angeordnete paarweise in Reihe geschaltete Zenerdioden (6) (*BZT 03-C120*) angebracht. Mit einer Heizleistung von mehreren Watt läßt sich die Temperatur des RTMs und damit der Probe variieren. Stabiler Tunnelbetrieb wurde bislang bis zu Temperaturen von 120 K getestet. Ein Vergleich zu den anderen RTM in der Arbeitsgruppe Rieder, die mit dem gleichen Prinzip geheizt werden, läßt mit der maximal möglichen Heizleistung von 4 W eine Temperatur von >200 K erwarten. Da das RTM in seinem Grunddesign nicht auf variable Temperaturen optimiert wurde, sorgen vor allem die unterschiedlichen Materialien für größeren Temperaturdrift. Ein für hochauflösende Messungen notwendiges thermisches Gleichgewicht wird bei Temperaturen >70 K deshalb erst nach 5-6 h erreicht. Ein trotz guter thermischer Entkopplung signifikanter Anstieg des Heliumverbrauchs und die thermisch bedingte Verlängerung der Edelstahlfedern⁴, an denen das RTM hängt (1), begrenzen ebenfalls die maximal erreichbare Temperatur. Die Verlängerung der Edelstahlfedern führt zwischen 200 K und 300 K zu einem mechanischen Kontakt zum Boden des Heliumtanks und den damit verbundenen Stabilitätseinbußen. Dies begrenzt die Meßtemperatur des RTM auf <200 K.

Als Tunnelspitzen werden wegen der günstigeren optischen und thermischen Eigenschaften im Gegensatz zu anderen häufig verwendeten Spitzenmaterialien (Pt/Ir) geätzte Wolframspitzen verwendet (Abschnitt 4.4). Die Spitzen sind, geklemmt in dünne Edelstahlröhrchen, in einer zylinderförmigen Halterung aus Nickel befestigt (17). Diese Halterung wird im Magnetfeld eines Deltamagneten, der eingeklebt in eine geschirmte Keramik am unteren Ende des Zentralpiezos sitzt, fixiert. Dieses Prinzip erlaubt den *in situ* Austausch von Tunnelspitzen. Der Spitzenwechsel ist aufgrund des Platzbedarfs des Optikringes für die Lasereinkopplung der kritischste Teil im Umgang mit dem RTM. Durch die Möglichkeit des Spitzenwechsels sind auch Messungen an Halbleiterproben möglich. Außerdem kann der Wechsel im Zuge der Experimente mit dem Laser notwendig sein, wenn das vordere Ende Spitze durch einen sogenannten Tip-Crash verbogen oder durch intensiven Laserbeschuß angeschmolzen wurde. Der Spitzenwechsel ermöglicht ebenfalls die Modifikation der optischen Eigenschaften der Spitze durch Bedampfen mit metallischen Filmen.

⁴Durch die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten werden die Federn weicher.

3.1.3 Meßelektronik

Abbildung 3.6 zeigt schematisch die Meß- und Regelelektronik des RTMs. Die Regelung des RTMs erfolgt komplett digital. Herzstück der Meß- und Regelelektronik bildet eine (Digital-)Signal-Prozessor-Karte (*Innovative Integration, PC32 DSP-Karte*), die bestückt mit vier 16-Bit A/D- und vier 16-Bit D/A-Wandlern den Austausch zwischen Meßprogramm und RTM steuert. Die vom PC vorgegebenen Signale für die Bewegung der Piezos (X,Y,Z) werden von der DSP-Karte kommend über einen Hochspannungsverstärker (*VTS-CreaTec*) mit Verstärkungsstufen von 1, 3, 10 und 30 an die Piezos weitergegeben. Zur Vermeidung von Erdschleifen sind die Kanäle des HV-Verstärker durch Optokoppler galvanisch voneinander getrennt.

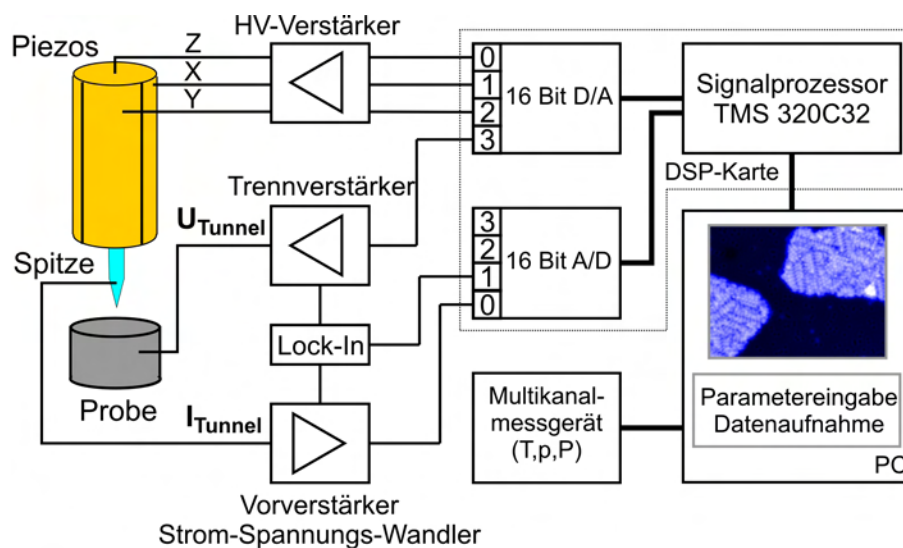


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Meß- und Regelelektronik.

Über den vierten D/A-Wandler wird die Tunnelspannung ($\pm 10\text{ V}$) ausgegeben und über einen Trennverstärker an die Probe im RTM geführt. Der Trennverstärker sorgt für die galvanische Trennung von der Tunnelstrommasse und erlaubt im Spektroskopiemodus eine Modulationsspannung auf die Tunnelspannung zu addieren.

Der Tunnelstrom wird direkt an der BNC-Durchführung am He-Badkryostaten verstärkt, spannungsgewandelt und an einen der A/D-Wandler weitergegeben. Der für die Verstärkung verwendete Vorverstärker (*Femto, DLPCA 100*) verfügt über variable Verstärkungsstufen von 10^3 bis 10^{11} V/A, die direkt über das Meßprogramm einstellbar sind. Zur Kontrolle des spannungsgewandelten Tunnelstroms und der Höhenregelung der Spitze ist ein digitales Speicheroszilloskop (*Gould Nicolet, 465*) fest in die Meßstrecke integriert. Die verbleibenden drei A/D-Wandler werden zum Beispiel für das Einlesen des dI/dU - bzw. d^2I/dU^2 -Signals vom Lock-In-Verstärker (*Scientific Instruments, SR830*) verwendet und ebenfalls über das Meßprogramm aktiviert.

Das Meßprogramm wurde von Gerhard Meyer in der Programmiersprache Delphi geschrieben. Über das Meßprogramm wird der Rückkoppelkreis für die Regelung des Spitzenab-

standes berechnet und in den Signalprozessor eingelesen. Alle anderen für die Messungen notwendigen Parameter wie beispielsweise Rastergeschwindigkeit, Bildgröße, Tunnelstrom und Tunnelspannung werden ebenfalls über das Meßprogramm gesetzt. Darüber hinaus verfügt es über eine Vielzahl von Routinen für diverse Manipulationstechniken und zur Tunnelspektroskopie. Zur Datenaufbereitung wird es ebenfalls genutzt.

Die Aufzeichnung von Daten wie Temperatur, Druck und Heizleistung erfolgt über ein Multikanalmessgerät (*Agilent Technologies, HP34970A mit HP34901A*). Die Daten können ebenfalls mit dem Meßprogramm eingelesen werden.

Zur Rauschunterdrückung dienen zwei passive 10 kHz Tiefpassfilter zwischen HV-Verstärker und Zentralpiezo und zwischen Vorverstärker und DSP-Karte. Sie dämpfen störende hochfrequente Anteile im Tunnelstrom, ohne den Meßbetrieb zu beeinträchtigen.

3.1.4 Entkopplung von äußeren Störquellen

Entscheidend für die Auflösung des Rastertunnelmikroskopes ist die Entkopplung von äußeren Störquellen, insbesondere Gebäudeschwingungen, Schall, thermische Drift und elektrische Einkopplungen. Dies wird folgendermaßen gewährleistet.

Um die Amplituden der Bodenvibrationen klein zu halten, wurde für das RTM ein Labor im niedrigsten Stockwerk auf festem Boden gewählt. Die Entkopplung des RTM von den verbleibenden mechanischen Störungen erfolgt durch mehrere Stufen. In der ersten Stufe werden Bodenvibrationen durch vier sandgefüllten Kisten, in denen pneumatischen Schwingungsdämpfer (*Newport*) stehen, im Bereich ≥ 2 Hz wirksam gedämpft. Dennoch notwendige Verbindungen zwischen Kammer und Labor, wie beispielsweise die Zuleitungen zum RTM und die He-Rückführung sind soweit möglich über Aufhängungen an Gummiseilen entkoppelt. Alle Teile an und in der UHV-Kammer, die über Schall zum Schwingen gebracht werden könnten, sind ebenfalls mechanisch in Form diverser Stützen und kompaktem Design abgefangen. Die Turbomolekularpumpen werden während der Messung ausgeschaltet und die Vorpumpen vom UHV-System abgetrennt.

Die zweite Isolationsstufe bildet der Heliumbadkryostat (siehe Abschnitt 3.1.1). Der innere, heliumgekühlte Teil des Kryostaten ist nur über ein dünnwandiges Edelstahlrohr mit der UHV-Kammer verbunden (He-Einfillstutzen in Abbildung 3.4, Seite 30). Dadurch werden Schallwellen durch siedenden Stickstoff und äußeren Störungen effektiv gedämpft. Diese Aufhängung verursacht jedoch gelegentlich eine Pendelschwingung des Kryostaten, die bei ungefähr 1.5 Hz liegt. Die einzige Möglichkeit der Dämpfung ist eine zusätzliche Wirbelstromdämpfung zwischen Heliumkaltschild und Stickstoffkaltschild, wie sie in [94] beschrieben wird. Das führt aber zur Einkopplung der vom siedenden Stickstoff ausgehenden Schallwellen. Messungen im Bereich weniger pA und sub-pA sind dann nicht mehr möglich. Diese Schwingung wirkt sich allerdings nicht auf die Tunnelstabilität aus, da sie vom Rückkoppelkreis abgefangen wird. Der physikalische Inhalt der Tunnelbilder wird somit nicht verändert. Lediglich im Spektroskopie-Modus ist bei ausgeschaltetem Rückkoppelkreis ein Oszillieren des Stromsignals im Bereich weniger % zu beobachten und damit irrelevant für die erzielte Auflösung.

Die dritte und letzte Stufe der Entkopplung bildet die Aufhängung des Meßkopfs an drei Edelfedern, die zur weiteren Verminderung des Einkoppeln von Schallwellen kryostatseitig an Teflonhalterungen befestigt sind. Schwingungen des RTMs an diesen Federn werden durch eine im Vergleich zu den Vorgängermodellen verbesserte Wirbelstromdämpfung zum Boden des Heliumschildes gedämpft. Dafür wurden sechs sternförmig angeordnete Deltamagnete (Abb. 3.5, (16)), die unter der Grundplatte des Meßkopfes befestigt sind, sechs plane vergoldete Kupferflächen am Boden des Heliumschildes gegenübergestellt. Da elektrische Zuleitungen zum RTM unvermeidbar sind, sind diese zur Vermeidung mechanischer Einkopplungen zum einen durch sehr dünne Kabel realisiert, zum anderen bewußt chaotisch vom Boden des Heliumreservoirs zum RTM geführt. Außerdem sind alle Zuleitungen zum Laufring einschließlich die zur Tunnelspitze am Laufring nochmals mechanisch abgefangen. Dadurch werden über die Zuleitungen einkoppelnde Schwingungen nicht direkt an den Zentralpiezo und damit in die Tunnelstrecke weitergegeben.

Die geringe thermische Drift von 30 pm/h (5 K)⁵ wird zum einen durch das Design des Meßkopfes erreicht, der wegen seiner Symmetrie wenig empfindlich auf Störeinflüsse durch thermische Schwankungen ist [98, 99]. Zum anderen werden diese Schwankungen durch das Design des Badkryostaten, das Verschließen der UHV-Beobachtungsfenster zum RTM, durch guten Wärmekontakt zwischen den einzelnen Komponenten des RTM-Meßkopfes, durch das Vorkühlen der Zuleitungen am Boden des Heliumtanks und durch das zusätzliche Kühlen des Meßkopfes über eine Litze aus zehn einzelnen, spiralförmig verlegten Silberdrähten ($\varnothing 150 \mu\text{m}$) gemindert.

Zur Minimierung elektrischer Störeinflüsse wurden, soweit es die benutzten elektrischen Geräte zuließen, Erdschleifen verhindert und eine sternförmige Masse aufgebaut. Über diesen Massepunkt ist die gesamte Anlage inklusive aller Geräte mit einer dicken Kupferlitze ($\varnothing 10 \text{ mm}$) über die Masseleitung des Gebäudetraktes geerdet.

Insgesamt führt diese Entkopplung zu einer vertikalen Auflösung von $<1 \text{ pm}$ entlang und $\sim 1 \text{ pm}$ parallel zur Rasterrichtung ($<2 \text{ pm}$ in Kombination mit dem Lasersystem). Hochauflösende Messungen sind bis $<1 \text{ pA}$ Tunnelstrom möglich. Außerdem können Molekülschwingungen für Tunnelströme $\geq 10 \text{ pA}$ direkt gemessen werden (d^2I/dU^2). Weitere Details sind in Abschnitt 3.4 zusammengefaßt.

3.1.5 Schwingungsverhalten des RTM

Da das RTM von äußeren Anregungsquellen weitestgehend entkoppelt ist, muß nun noch sichergestellt sein, daß im Meßbetrieb keine Eigenschwingung des Meßkopfes angeregt wird.

Eigenschwingungen des Meßkopfes inklusive der angebauten mechanischen Bauteile und die Tendenz, diese während der Messung anzuregen, lassen sich durch gezielte Anregung von Piezoelektroden mit sinusförmigen Wechselspannungssignalen von wenigen mV (rms) ermitteln. Die Antwort des Meßkopfes auf die Anregung wird mit Lock-In-Technik an nicht

⁵Dies entspricht ungefähr einem Atomabstand in 10 h.

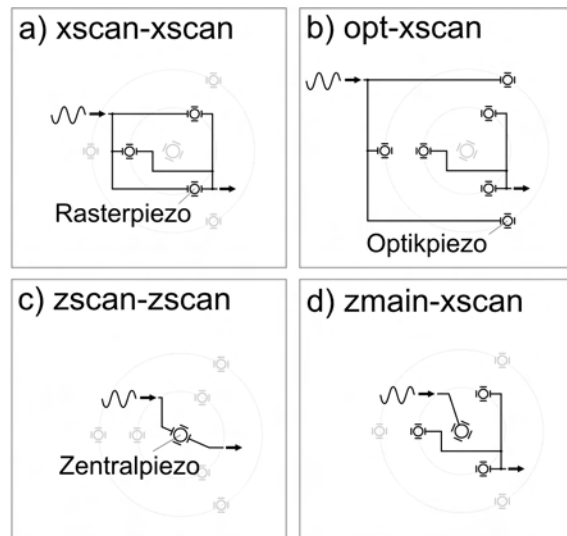


Abbildung 3.7: Anschlußgeometrien zum Test des Schwingungsverhaltens des Meßkopfes.

direkt angeregten Piezoelektroden gemessen. Durch Vergleich der Kombinationen von Anregung und Abfrage kann zugleich auf die Art der Schwingung geschlossen werden, die resonant angeregt wurde. Insbesondere kann die mechanische Kopplung der Schwingungen verschiedener Piezos ermittelt werden. Abbildung 3.7 zeigt eine Auswahl von Anschlußgeometrien, um die im Meßbetrieb vorkommenden periodischen Bewegungen zu simulieren. Die Richtung der Pfeile zeigt die Anregung. Gleiche Geometrien mit entgegengesetzter Antriebsrichtung sind nicht gezeigt und werden im Folgenden als invers bezeichnet. Mit a und d-invers läßt sich die Rasterbewegung während der Aufnahme eines Tunnelbildes simulieren. Durch eine leicht veränderte Anschlußgeometrie läßt sich ebenfalls die Antwort des Meßkopfes auf die Bewegung des Laufringes während der Spitzenannäherung ermitteln (nicht gezeigt). Das Messen periodischer Strukturen wie beispielsweise atomare Auflösung kann durch d simuliert werden. Damit kann auch das Schwingungsverhalten des Meßkopfes beim Anlegen der zur Spektroskopie notwendigen Modulationsspannung untersucht werden. Diese führt, solange der Rückkoppelkreis geschlossen ist, zu periodischen Spitzenbewegungen. Die dritte wichtige Charakteristik ist speziell bei diesem Aufbau die Antwort des Meßkopfes am Piezodrivein des Optikringes beim Anregen des Zentralpiezos (d mit Abgriff an den Optikpiezos), der RTM-Piezos (b und b-invers) und der Optikpiezos selbst (a für Optikpiezos). Anschlußgeometrie c wird zum Messen des Schwingungsverhaltens des Zentralpiezos verwendet. Die Anregung der inneren Elektrode und Abfrage an den äußeren Elektroden dient zusätzlich der Simulation der Messung periodischer Strukturen.

Abbildung 3.8 zeigt eine Auswahl gemessener Kurven unter Messbedingungen bei 5 K. Vielfache von 50 Hz sind dabei meßbedingt und keine Resonanzen der Mechanik.

Schwingungsmoden, deren Zuordnung durch Vergleich verschiedener Antriebsgeometrien möglich ist, sind gekennzeichnet. So konnten den beiden Piezodriveinen Rotationsschwingungen (R), Translationsschwingungen (T) und vertikale Streckschwingungen (V) zugeordnet werden. Die niedrigste Resonanzfrequenz des Meßkopfes liegt demnach bei ca. 655 Hz und ist einer Rotationsschwingung der Piezos um die Symmetrieachse zuzu-

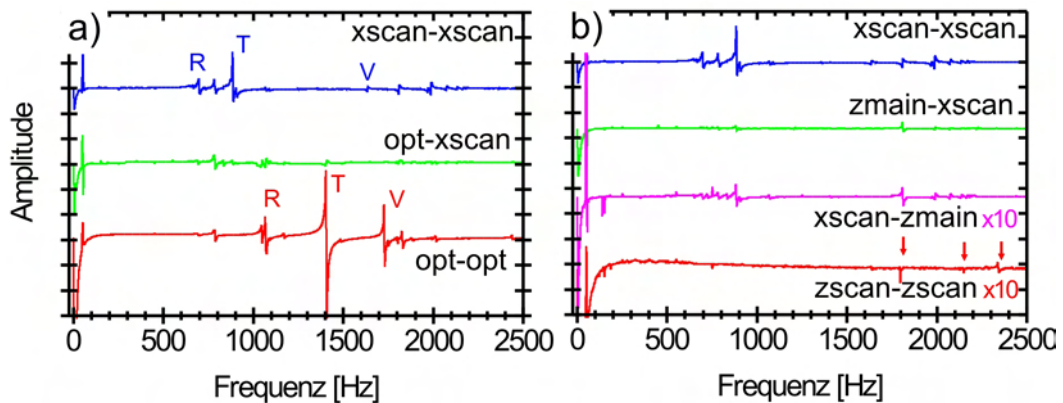


Abbildung 3.8: Schwingungen des Meßkopfes als Funktion der anregenden Frequenz für verschiedene Anregungs- und Abfragegeometrien (siehe Abb. 3.7), Anregungsamplitude 5 mV (rms). a) Vergleich der Anregung des RTM-Dreibeiens (oben) mit der des Optikdreibeins (unten), zugeordnete Schwingungsmoden: Rotation (R), Translation (T) und Vertikal (V); b) Vergleich der Anregung des RTM-Dreibeiens (oben) mit Anregung und Abfrage am Zentralpiezos. Die Resonanzfrequenzen des Zentralpiezos sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

ordnen (Abb. 3.8 a, oben). Der auf den Rasterpiezos nicht genau mittig liegende Laufring führt dabei zu drei Frequenzen pro Mode. Für die Optikpiezos ergibt sich mit 1045 Hz eine wesentlich höhere niedrigste Resonanzfrequenz (untere Kurve). Das liegt zum einen an dem im Vergleich zum Laufring wesentlich leichteren Optikring, zum anderen an den um $\sim 20\%$ kürzeren Piezos.

Die niedrigste Resonanzfrequenz des Zentralpiezos liegt bei ungefähr 1.8 kHz (Abb. 3.8 b, unten) und damit wegen des doppelten Durchmessers und des freien Endes mehr als doppelt so hoch wie die niedrigste Eigenfrequenz der Piezodreibeiene. Die Amplituden des Signals, die unter gleichen Meßbedingungen ein direktes Maß für die Antwort sind, sind sehr viel kleiner. Zu beachten ist hier, daß die beiden unteren Kurven in Abbildung 3.8 um einen Faktor 10 vergrößert dargestellt sind.

Die Resonanzfrequenzen begrenzen die Rastergeschwindigkeit bzw. die Variabilität der Meßparameter. So ergibt sich zum Beispiel bei atomarer Auflösung von 30 Atomen pro Zeile (ca. 10 nm) eine obere Grenze der Zeilenfrequenz von ca. 10 Hz⁶. Bei 512 Zeilen dauert ein Tunnelbild somit mindestens 50 s. Ebenso wird die Geschwindigkeit der Bewegung des Optikringes und des Laufringes über die Resonanzen begrenzt. Die Wiederholrate der Sägezahnspannungspulse muß somit kleiner als 650 Hz sein. Die Trägheit der beiden Ringe begrenzt die maximal ohne Rutschen der Ringe mögliche Wiederholrate allerdings bereits auf 300–400 Hz. Besondere Vorsicht ist bei der Wahl der Frequenz der Modulationsspannung im Spektroskopie-Modus geboten. Durch die Resonanzfrequenzen und die mechanische Kopplung der Moden sollten Frequenzen ab 650 Hz vermieden oder anhand der Resonanzkurven aus Abbildung 3.8 einzeln ausgewählt werden. Im Meßbetrieb haben

⁶Eine Zeile entspricht einer Bewegung der Spitze von links nach rechts und wieder zurück

sich Modulationsfrequenzen im Bereich 250–550 Hz bewährt.

Durch eine kleinere Laufringmasse und kürzere Rasterpiezos ließen sich die Resonanzfrequenzen noch erhöhen. Die kleinere Laufringmasse kann allerdings wegen des geringen Anpressdrucks zu Schwingungen des Laufringes gegen die Saphirkugeln (*rattle mode*) im Bereich ab 500 Hz führen [101]. Bei einem derzeitigen Scanbereich von maximal $1.6\ \mu\text{m} \times 1.6\ \mu\text{m}$ und der Notwendigkeit der Maximalauslenkung für eine hinreichend schnelle Rotationsbewegung des Laufringes ist eine Verkürzung der Piezos ebenfalls nicht zweckmäßig.

3.2 Optischer Aufbau

Der gesamte optische Aufbau befindet sich auf einem Lasertisch (*Newport*, $1.2 \times 2.4\ \text{m}$) auf pneumatischen Schwingungsdämpfern. Eine Flowbox, die von einem Zelt aus transparenten PVC-Streifen umgeben ist, sorgt für staubfreien Laserbetrieb.

Kernstück des optischen Aufbau ist ein fs-Oszillator der Firma *FEMTOLASERS* (*Femtotosource scientific XL*). Spezifiziert ist der Oszillator mit sub-20fs-Pulsen (FWHM) der Zentralwellenlänge 796 nm mit einer Pulsenergie $>30\ \text{nJ}$ bei 10.67 MHz Repetitionsrate. In der momentanen Justierung liegen die Pulslängen je nach Bandbreite der Mode zwischen 26 fs und 30 fs bei 50 nm bzw. 40 nm Bandbreite (FWHM). Das Starten der Modenkopplung und damit das Pulsen des Lasers erfolgt durch eine äußere Störung des im kontinuierlichen Modus laufenden Laserresonators und wird hier durch einen beweglichen Schlitten, auf dem einer der Resonatorspiegel montiert ist, erzeugt. Details zur Erzeugung ultrakurzer Pulse sind im Anhang A.1, S. 121 zu finden.

Bei einer Fokussierung auf 10–20 μm können Fluenzen von einigen mJ/cm^2 erreicht werden. Somit ist es auch ohne Verstärkersystem möglich, Oberflächenreaktionen effizient zu induzieren, die durch heiße Substratelektronen ausgelöst werden. Der dadurch sehr kompakte optische Aufbau ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

Als Lasermedium wird das weitverbreitete Titan-Saphir (Ti:Sa)⁷ verwendet. Ti:Sa besitzt ein breites mit $\sim 3.2\ \mu\text{s}$ (300 K) [102] langlebiges vibronisches Fluoreszenzband zwischen 650–1130 nm [103], mit einem Verstärkungsmaximum bei 800 nm. Die große Bandbreite ermöglicht die Erzeugung ultrakurzer Pulse (Anhang). Durch die spektral vollständig separierte und ebenfalls sehr breitbandige Absorption (Maximum bei $\sim 500\ \text{nm}$) kann eine Vielzahl von Pumpquellen genutzt werden, um die für den Laserbetrieb notwendige Besetzungsinversion zu erzeugen. Bei dem hier vorgestellten System geschieht das durch einen diodengepumpten Festkörperlaser (*Coherent, Verdi V-5*), der den Ti:Sa-Kristall mit maximal 5 W bei 532 nm kontinuierlich pumpt.

Die im Vergleich zu herkömmlichen Ti:Sa-Oszillatoren wesentlich höheren Einzelpulsenergien werden durch einen in die Resonatorstrecke integrierten Teleskopaufbau erreicht. Das Teleskop besteht im wesentlichen aus zwei sphärischen Spiegeln zwischen denen das Laserlicht auf dem Mantel eines Zylinders im Uhrzeigersinn acht mal hin und her läuft bis es am

⁷0.05–0.25 Gewichtsprozent Ti^+ -Dotierung von Al_2O_3

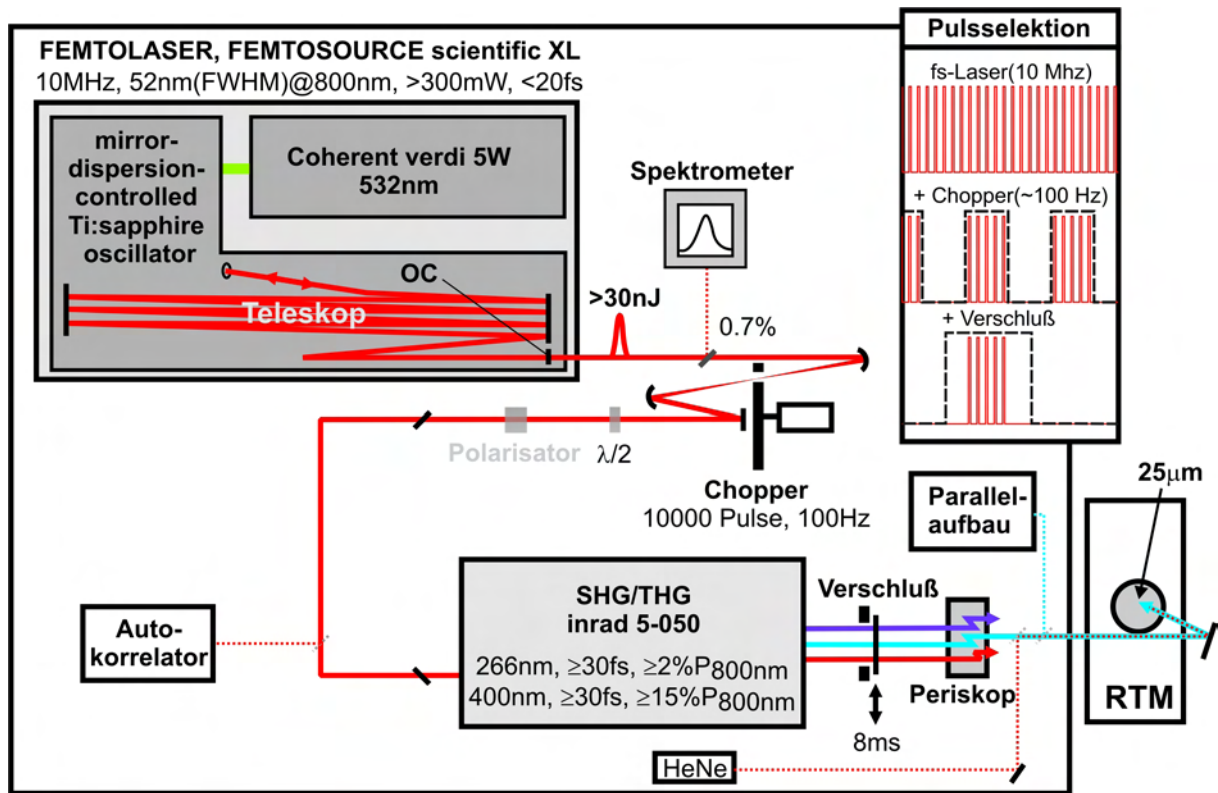


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus. Gestrichelte Strahlverläufe sind optional. Dargestellt ist außerdem die Pulsselektion, eine Kombination aus synchronisiertem Chopper und Verschluss. Der Helium-Neon(HeNe)-Laser dient zur Justierung unter die Tunnelspitze.

Auskoppelspiegel (OC) des Resonators reflektiert wieder in den Ti:Sa-Kristall zurückläuft. Ein umlaufender Puls braucht somit die achtfache Zeit bis er die Besetzungsinversion im Ti:Sa Kristall wieder entleeren kann. Dadurch wird zwar die Repetitionsrate von 80 MHz auf ~ 10 MHz abgesenkt, die Einzelpulsenergie erhöht sich aber idealerweise auf den achtfachen Wert (real: 4–6 \times). Die Kompression zu sauberen sub-30fs-Pulsen erfolgt nach dem zweiten Endspiegel (OC) durch Mehrfachreflexion an dispersiven („gechirpten“) Spiegeln. Diese Spiegel sind mit mehreren dielektrischen Schichten bedampft, die jeweils für unterschiedliche Wellenlänge hochreflektierend sind. Durch unterschiedlich lange Wege der jeweiligen Wellenlängenbereiche der Pulse lassen sich diese formen bzw. komprimieren. Eine Vorkompression der durch disperse Materialien, wie Verdopplerkristall, $\lambda/2$ -Platte, Strahlteiler und Lasereingangsfenster, entstehenden Pulsverformung ist darüber ebenfalls in Grenzen möglich.

Zur Bestimmung der Bandbreite des Laserpulses wird ein Gitterspektrometer (*Oriel, MS125 mit 77411*) mit einer Diodenzeilenkamera (*Hamamatsu*) benutzt. Bei einer festen Spaltbreite von 350 μm beträgt die Auflösung des Spektrometers in Kombination mit der Diodenzeile 0.15 nm über den gesamten spektralen Bereich von 200–1250 nm, der durch Drehen des Gitters durchfahren werden kann.

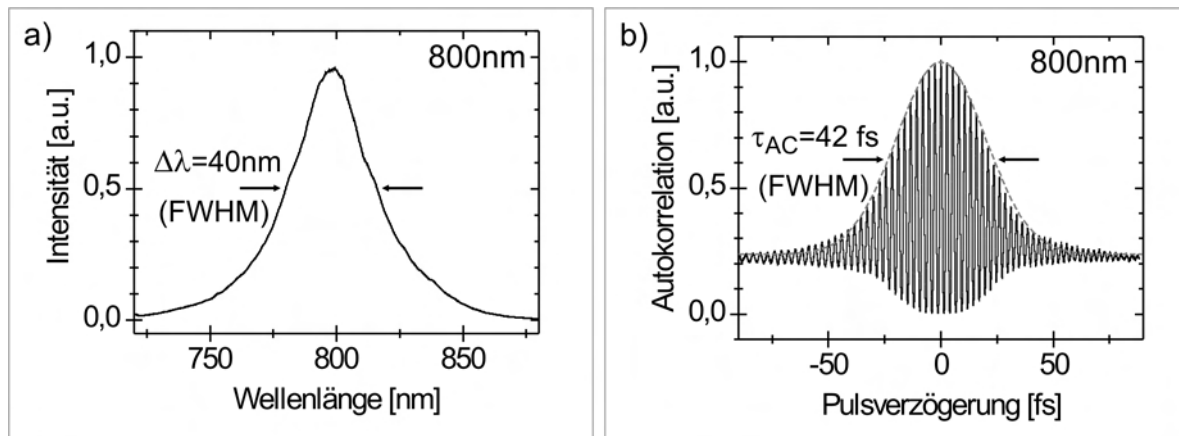


Abbildung 3.10: Pulscharakterisierung der Fundamentalwellenlänge (800 nm). a) Spektrum mit Angabe der Bandbreite $\Delta\lambda$; b) Interferometrische Autokorrelation mit Angabe der Halbwertsbreite τ_{AC} .

Zur Bestimmung der Pulsdauer der 800 nm-Pulse wurde ein mobiler (interferometrischer) Autokorrelator (*Femtolasers*) als Leihgabe der AG Wolf benutzt. Abbildung 3.10 zeigt ein Spektrum der für die laserinduzierte Diffusion aus Kapitel 7 benutzten Oszillatorjustierung (a) und ein zugehöriges Autokorrelationssignal (b). Bei einer Bandbreite von $\Delta\lambda_{800\text{nm}} = 40\text{ nm}$ erhält man unter der Annahme eines gaußförmigen fourierlimitierten Pulses aus der Halbwertsbreite τ_{AC} der einhüllenden Funktion des Autokorrelationssignals eine zeitliche Länge von $\tau_{800\text{nm}} = \tau_{AC}/\sqrt{2} = 30\text{ fs}$ (FWHM). Die zeitliche Länge des frequenzverdoppelten Pulses (400 nm) am Ort der Probe wird wie allgemein üblich aus den Pulscharakteristika der fundamentalen Wellenlänge (800 nm), der mit dem Spektrometer bestimmten Bandbreite für blaues Licht ($\sim 7\text{ nm}$) und durch Simulation des Durchganges durch das Lasereingangsfenster in die UHV-Kammer zu $\tau_{400\text{nm}} = (40 \pm 5)\text{ fs}$ (FWHM) bestimmt.

Um die im Substrat deponierte Energie und damit die Effizienz elektronischer Prozesse zu maximieren, werden die Pulse wegen der höheren Absorption frequenzverdoppelt. Die Verdoppler-/Verdreifacher-Einheit (*Inrad, 5-50*) arbeitet mit einer Effizienz von maximal 15% für die Verdopplung (400 nm) und 2% für die Verdreifachung (266 nm). Die Dicke des aktiven Mediums (0,2 mm BBO⁸) führt dort zu zeitlicher Verlängerung der Pulse auf 35 fs bei $\sim 10\text{ nm}$ Bandbreite. Zur Erläuterung der Frequenzvervielfachung siehe Anhang A.1, S. 122.

Die Synchronisation eines Choppers (*HMS, 220 mit 220A*) mit zweischlitziger Scheibe, über die die Pulszahl festgelegt wird und eines elektronischen Shutters (*Thorlabs*), der genau einen Pulszug durchläßt (Inset in Abb. 3.9), ermöglicht den Beschuss des Systems Molekül/Metall mit einer definierten Pulszahl und so die Durchführung des im Modellexperiment dargestellten Messzenarios aus Abschnitt 2.3.

⁸ β -Bariumborat

Durch den Einsatz einer $\lambda/2$ -Platte (und eines Polarisator⁹) lassen sich verschiedene Fluenzen am Ort der Spitze einstellen. Aus der Fluenzabhängigkeit der Oberflächenprozesse lässt sich etwas über die Transfermechanismen lernen.

Zur Kontrolle von Polarisation und Laserleistung am Ort der Probe wurde auf dem Lasertisch ein zu den optischen Komponenten innerhalb des Vakuums identischer Parallelaufbau aufgebaut. Für die Bestimmung der Fluenz und Details der Einkopplung in das RTM sei auf den nachfolgenden Abschnitt verwiesen.

3.3 Lasereinkopplung in das RTM

Zentrales und gleichzeitig wichtigstes Ziel dieser Arbeit ist die stabile und reproduzierbare Einkopplung des in Abschnitt vorgestellten fs-Lasers unter die Spitze des in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen RTMs. Die Stabilität und Auflösung des RTM soll sich dabei nicht signifikant verschlechtern.

Im Folgenden wird die erfolgreiche Umsetzung dieser Kombination im Detail vorgestellt und die für die quantitative Auswertung der laserinduzierten Reaktionsraten wichtige Bestimmung der Laserfluenz erläutert.

3.3.1 Verbindung der Systeme und Einkopplung des Lasers ins Vakuum

Da die Lage des Fokus sehr empfindlich auf die relative Bewegung beider Systeme ist, werden diese bei Experimenten mit dem Laser zu einem Gesamtsystem fest verschraubt. Dafür sind an der dem RTM zugewandten Seite des Lasertisches M14-Gewindebohrungen angebracht. Über diese wird der Lasertisch mit acht Gewindestangen fest mit dem Kammergestell des RTMs verbunden. Zusätzlich werden zwischen Lasertisch und Kammergestell Stützen montiert, die ein Durchbiegen der Verbindung verhindern. Das Kammergestell ist gegen Verzerrungen senkrecht zur Verbindung mit Verstärkungswinkeln abgestützt. Zur effizienten Entkopplung von Bodenvibrationen werden die acht pneumatischen Schwingungsdämpfer der Gesamtanlage so verbunden, daß es drei aktiv geregelte Zentren an gegenüberliegenden Außenseiten der Gesamtanlage gibt. Beim Verbinden beider Systeme reicht es aus, die Tunnelspitze nur manuell mit der Offsetspannung am HV-Verstärker aus dem Tunnelkontakt zu bewegen (100–200 nm). Hochauflösende Messungen in Kombination sind dann nach maximal 2 h wieder möglich.

Das Einkoppeln des Lasers in die UHV-Kammer erfolgt kollinear zu einem Helium-Neon-Laser über einen Periskopaufbau. An den Kaltschilden des Badkryostaten befinden sich kombinierte Shutter, die im geöffneten Zustand den Weg des Lasers innerhalb der Kammer bis zur Probe frei von dispersivem Material halten. Außerdem werden Beobachtungs-

⁹Nicht notwendig bei Frequenzverdopplung, da im Verdopplerkristall Licht nur einer Polarisation frequenzverdoppelt wird.

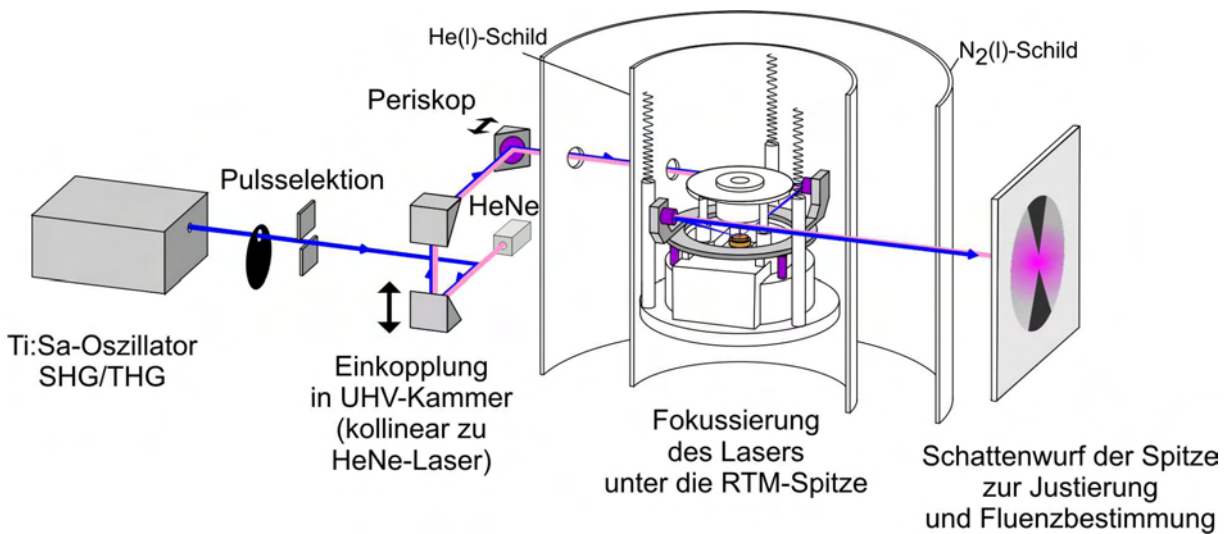


Abbildung 3.11: Skizze der Kombination des fs-Lasersystems mit dem Tieftemperatur-RTM.

fenster geöffnet, durch die zum einen der Laserstrahl aus den Schilden geführt wird und zum anderen eine Beobachtung der beleuchteten Probe mit einer CCD-Kamera möglich wird. Gleichzeitig werden die Beobachtungsfenster für Transfer und Spitzenannäherung geschlossen. Zur Entkopplung von äußeren Störungen wird das Shutter am Heliumschild magnetisch in einer festen Position offengehalten, während das Shutter am Stickstoffschild über ein dünnes Stahlseil aufgewickelt auf eine Aluminiumrolle und entkoppelt vom Heliumschild an einer Drehdurchführung gehalten wird. Die magnetisch gehaltene Stellung wird über einen Sensor kontrolliert.

In Abbildung 3.11 ist eine Skizze des kombinierten Aufbau beider Systeme dargestellt. Die Fokussierung des Lasers unter die Tunnelspitze wird in Abschnitt 3.3.2 und die Bestimmung der Fokuslage und Fluenz mithilfe des Schattenwurfes der Tunnelspitze wird in den Abschnitten 3.3.3 und 3.3.4 behandelt.

3.3.2 Optikringkonzept

Die Fokussierung des Lasers unter die Tunnelspitze geschieht über den sogenannten Optikring. Abbildung 3.12 zeigt den RTM-Meßkopf mit Optikring und schematisch den Verlauf des Laserstrahls bezüglich der Tunnelspitze und der Probe.

Der Optikring ist aus Aluminium gefertigt und wird, ähnlich wie der Laufring des RTMs, auf einem Piezodrive¹⁰ auf Saphirkugeln gelagert. Er befindet sich im heliumgekühlten Strahlungsschild, auf der Grundplatte des RTMs. Die dadurch kleine effektive Brennweite (33 mm) der auf dem Optikring angebrachten off-axis-Parabolspiegel (Ø6 mm)¹¹ erlaubt Foki im Bereich weniger µm. Damit werden zum einen die für elektronisch angeregte Oberflächenprozesse notwendigen Fluenzen erreicht. Zum anderen liegt die mögliche Anzahl

¹⁰Staveley Sensors, EBL#2, Länge 10 mm, Wandstärke 0.02", Ø0.125"

¹¹Sonderanfertigung der Firma Kugler

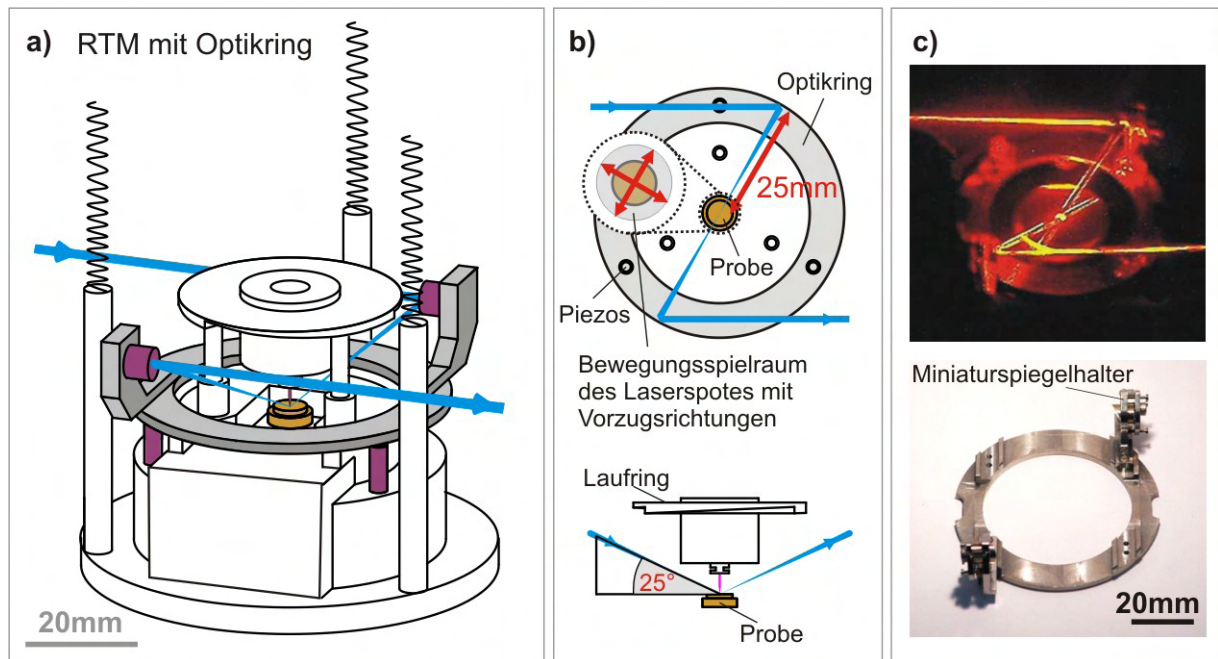


Abbildung 3.12: Optikringkonzept. a) 3D-Bild des RTMs mit Optikring, der bestückt mit zwei off-axis-Parabolspiegeln den Laserstrahl unter die Spitze fokussiert; b) Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) des Strahlverlaufes bezüglich der Probe und der Tunnelspitze; c) Fotografien des Strahlenverlaufes bei der Strahljustierung am Optikring vor Einbau ins Vakuum (oben) und des Optikringes des Parallelaufbaus (unten).

unabhängiger Vorher-Nachher-Experimente auf den verwendeten Proben ($\varnothing 6$ mm) bei mehreren tausend. Mithilfe von selbstkonstruierten Spiegelhaltern (Abb. 3.12 c) wurden die Parabolspiegel vor dem Einbau ins Vakuum so justiert, daß der Strahlverlauf symmetrisch und die Lage des Fokus zentrisch auf einer Testprobe ist.

Der Einfallswinkel zur Probenoberfläche ist so gewählt, daß er nahe dem (Quasi-)Brewsterwinkel der untersuchten metallischen Substrate liegt. Im Quasibrewsterwinkel wird für p-polarisiertes Licht der größtmögliche Anteil an Laserstrahlung absorbiert und damit das Maximum an Energie im Metallsubstrat deponiert.

Die Polarisation am Ort der Probe wurde am Parallelaufbau auf dem Lasertisch bestimmt. Der p-polarisierte Anteil beträgt 97% des gesamten einfallenden blauen Laserlichtes. Doppelbrechung durch Verspannung bei Aufschrauben des UHV-Fensters, die zur Vergrößerung der elliptischen Polarisation führen, ist dabei nicht berücksichtigt. Mit dem Parallelaufbau wird ebenso der an der Probe ankommende Anteil des Laserlichtes bestimmt. Dieser beträgt $\sim 60\%$ des Laserlichtes vor dem letzten Spiegel vor der UHV-Kammer. Der nichtabsorbierte Teil des Laserlichtes trifft nach der Reflexion an der Probenoberfläche auf einen zweiten off-axis-Parabolspiegel, der das Laserlicht aus der Kammer auf eine für die Justierung und die Bestimmung der Fokusgröße notwendige Mattscheibe wirft. Durch diesen Aufbau werden weiterhin thermische Aufheizungseffekte der Kaltschilde und des RTMs verhindert (thermische Drift, Abdampfen von Adsorbaten von kalten Wänden).

Die Bewegung des Ringes erfolgt unabhängig vom RTM wieder mit Slip-Stick-Technik. Dafür wird das Piezodreibein mit den in Abschnitt 3.1.2 bereits erwähnten Sägezahnspannungspulsen abhängig von der Ansteuergeometrie rotiert oder in eine Vorzugsrichtung bewegt. Der Ring und damit der Laserspot auf der Probe läßt sich so innerhalb eines Kreises von 8 mm Durchmesser frei bewegen. An der Unterseite des Optikringes befinden sich drei flache Teller, durch deren Ränder die Bewegung des Optikringes auf diesen Wert begrenzt ist und ein Herunterkippen vom Piezodreibein verhindert wird.

Die Sägezahnimpulsfolgen werden in einer Steuerbox erzeugt, in einem zum RTM ähnlichen Hochspannungsverstärker verstärkt und zum Piezodreibein weitergegeben. Die Steuerbox besteht im wesentlichen aus einstellbaren Funktionsgeneratoren mit Zählwerk und wurde in Zusammenarbeit mit dem Elektroniklabor des Fachbereiches (M. Luft) entwickelt. Sie ermöglicht ein Bewegen des Laserspots entlang der auf die Probe projizierten Einfallrichtung des Lasers und senkrecht dazu (Abb. 3.12 b). Der Spot kann somit entlang der Spitzenachse und senkrecht zur Spitzenachse, entlang des Spaltes zwischen Spitze und Probe, bewegt werden. Mithilfe des Zählwerkes wird der Spot mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 1 \mu\text{m}$ innerhalb eines Koordinatensystems bewegt. Die Skalierung des Koordinatensystems ergibt sich aus der Anzahl der pro Schritt generierten Sägezahnimpulse. Die absoluten Längen berechnen sich aus den Piezolängen und Konstanten im Abgleich mit den RTM-Piezos und werden bei der Bestimmung der Fokusgröße direkt geeicht (Abschnitt 3.3.4). Der Optikring ist mit einer Litze aus zehn spiralförmig verlegten Silberdrähten ($\text{\O}150 \mu\text{m}$) direkt mit der Grundplatte des RTMs verbunden. Dadurch erfolgt die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen RTM und Optikring nach Laserbeschuß schneller und verkürzt damit die Zeit, in der thermische Drift die Aufnahme der Tunnelbilder nach Laserbeschuß merklich stört. Die Temperatur des Optikringes wird mithilfe einer Si-Diode (*LakeShore, DT-471-SD*) überwacht. Die Anzahl der in einem Vorher-Nachher-Experiment anregenden Pulse wird zur Verminderung von Aufheizeffekten in mehreren Pulsfolgen auf die Probe geschossen. Bei der laserinduzierten Diffusion von CO/Cu(111) wurden beispielsweise $2.5 \cdot 10^8$ Pulse (1.7 nJ/Puls Maximalenergie, 400 nm) in bis zu 125 Pulsfolgen (0.2 s) aufgeteilt, die alle 10 s auf die Probe durchgelassen wurden. Selbst bei 60 s Dauerbeleuchtung ($6 \cdot 10^8$ Pulse, 1.5 nJ/Puls , 400 nm) erhöht sich die Temperatur des Optikringes nur kurzzeitig um lediglich 1 K .

Um den Einfluß der Tunnelspitze auf die Laseranregung zu minimieren, der sich aus der thermischen Ausdehnung unter Laserbeschuß ($\sim 4 \text{ nm}$ bei 1.5 nJ pro Puls (400 nm)), durch Feldverstärkung und Schatten- bzw. Interferenzeffekte ergibt, wird die Spitze während der Justierung und den Laserpulsfolgen maximal zurückgezogen und im Experiment zusätzlich maximal wegbewegt. Dafür werden nur die Offsetspannungen am HV-Verstärker verstellt. Die Rückkehr zu den ursprünglichen Offsetspannungen garantiert dann, daß der gleiche Probenausschnitt vor und nach der Laseranregung im Tunnelbild gemessen wird. Für den Zentralpiezo und damit die Spitze sind das $\sim 200 \text{ nm}$ bei -300 V Offsetspannung bezüglich der Einstellung bei Tunnelkontakt, für die schnelle und langsame Rasterrichtung $\geq 1 \mu\text{m}$. Wegen des damit verbundenen Kriechens der Piezos bei Rückkehr zu ursprünglichen Einstellungen, insbesondere in die schnelle und langsame Rasterrichtung, liegt die Dauer eines

Vorher-Nachher-Experimentes bei derzeit 45 min.

Beim kombinierten Betrieb beider Systeme zeigt sich zum einen, daß trotz der zum stabilen Betrieb des Lasersystems notwendigen Geräte wie Flowbox, Laserkühlgerät und Klimaanlage hochauflösendes Messen mit lediglich 1–2 pm Rauschen möglich ist. Zum anderen erwärmt sich das RTM bei Experimenten mit dem Lasers trotz der offenen Lasershutter auf weniger als 8 K. Die Temperatur der Probe liegt bei 1–2 K höheren Werten [104]. Dennoch bleiben die Vorteile eines Tieftemperatur-RTM erhalten (Abschnitt 3.4).

3.3.3 Bestimmung der Fokuslage

Einer der schwierigsten und für das Gelingen des Experimentes zugleich essentiellen Punkte ist die sichere Bestimmung der Fokuslage. Um den nur wenige μm großen Spot unter die von außen nicht zugängliche Tunnelspitze zu justieren sind mehrere Möglichkeiten gefunden und auf ihre Reproduzierbarkeit hin getestet worden. So wurde das thermisch bedingte Oszillieren des Tunnelstroms unter Beleuchtung mit gepulstem Justierlaser [92] ebenso getestet wie die Messung des von Spitze und Probe diffus gestreuten Lichtes in Richtung des einfallenden Strahles auf eine CCD-Kamera [89]. Die sicherste und zugleich sehr gut reproduzierbare Methode ist allerdings die Justierung mit Hilfe der entwickelten Schattenwurftechnik (Abb. 3.13).

Die Justierung des Lasers unter die Spitze erfolgt in erster Linie mit einem Helium-Neon-Justierlaser, dessen Strahllage mit der des fs-Lasers vorher abgeglichen wird. Beide Strahltaillen¹² werden dabei so verschoben, daß sie auf der Position des ersten off-axis-Parabolspiegels des Optikringes liegen. Dies wird über die Abstandsänderung der letzten vorangegangenen Fokussieroptiken erreicht (Justierlaser: Teleskopaufbau, fs-Laser: Fokussierung in den Verdopplerkristall). Zugleich werden die Divergenzen soweit möglich angepaßt. Dies ist über einen Teleskopaufbau im Strahlengang des Justierlasers verwirklicht, mit dem sich die Divergenz je nach Brennweitenverhältnis der Streu- und Sammellinse variieren und damit der Divergenz des fs-Lasers anpassen läßt. Der Abgleich der Strahllagen und das Anpassen und Ausmessen der Divergenzen garantieren die Präzision der Justierung beim Wechsel auf den fs-Laser und werden genutzt, um bei der Bestimmung der Fokusgröße und damit der Laserfluenz zwischen Justierlaser und fs-Laser umzurechnen.

Die Grobjustierung des Laser auf das untere Ende der Tunnelspitze erfolgt mithilfe der Justierspiegel außerhalb des Vakuums und durch Bewegen des Optikringes. Zur Beobachtung wird eine CCD-Kamera verwendet, die bei geöffneten Lasershuttern die Position des diffus gestreuten Laserstrahles bezüglich Probe und Tunnelspitze mißt. Die Feinjustierung erfolgt unter Beobachtung des Schattenwurfs der Spitze im ausgehenden Strahl auf einer Mattscheibe außerhalb des Vakuums. In Abbildung 3.13 a ist das Prinzip dargestellt. Der einfallende Laserstrahl trifft die Tunnelspitze und wird an der Probe reflektiert. Trifft der Laserstrahl erst die Spitze und dann die Probe, so ist im ausgehenden Strahl der

¹²In der Gauß'schen Strahlenoptik die Position, bei der der Strahl am schmalsten und damit die Abbildung des letzten vorangegangenen Fokus im Strahlverlauf ist.

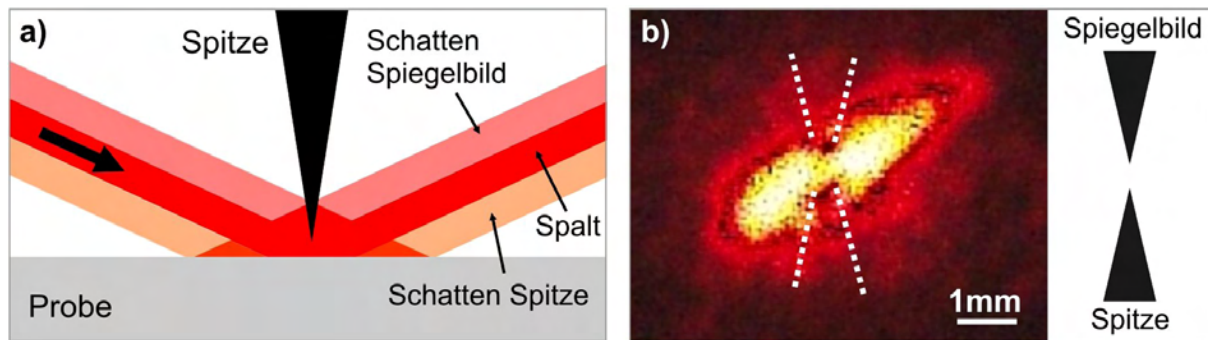


Abbildung 3.13: Schattenwurftechnik zur Justierung des Laserspots unter die RTM-Spitze. a) Prinzip der Schattenwurftechnik; b) Fotografie des Mattscheibenbildes, auf das justiert wird. Die Positionen der Schatten sind durch gepunktete Linien verdeutlicht.

Schatten des beleuchteten Teils der Spitze vor der Reflexion an der Probe zu erkennen. Trifft der Laserstrahl erst die Probe und dann die Spitze so ist es der beleuchtete Teil der Spitze nach der Reflexion (Spiegelbild). Der Laserspot ist genau dann auf die Probe unter die Tunnelspitze justiert, wenn ein Teil des Laserlichtes vor der Reflexion an der Probe und ein Teil des Laserlichtes nach der Reflexion an der Probe die Spitze trifft. Auf der Mattscheibe sind dann sowohl beide Schatten (der Spitze und des Spiegelbilds) als auch der Spalt zwischen Spitze und Probe zu erkennen. Abbildung 3.13 zeigt eine Fotografie des Laserspotes auf der Mattscheibe. Durch gepunktete Linien wird die Position beider Schatten verdeutlicht. Wegen der Reflexion an der Probenoberfläche wird der Schatten der Spitze im Vergleich zur Darstellung in a um 180° gedreht.

Bei der Feinjustierung müssen jedoch auch Beugungseffekte berücksichtigt werden. Um die Beugungserscheinungen verstehen zu können, muß die Form der Tunnelspitze bestimmten Qualitätsanforderungen genügen. So eignet sich zum Beispiel eine makroskopisch stumpfe Spitze nach der Durchführung verschiedener Techniken zum Formen der Spitze noch sehr gut zum atomar aufgelösten stabilen Tunneln. Das Beugungsbild dieser Spitze, daß entscheidend zum reproduzierbaren Gelingen der Lasereinkopplung beiträgt ist allerdings völlig unsymmetrisch und erschwert das Einkoppeln. Außerdem führen makroskopisch krumme Spitzen zu unkontrollierbaren Nah- und Fernfeldeffekten unter Laserbestrahlung, die die quantitative Auswertung laserangeregter Reaktionen unmöglich macht. In Zusammenarbeit mit M. Raschke vom Max-Born-Institut Berlin wurde deshalb die in [105] beschriebene Technik zum Spitzenätzen benutzt, welche in Abschnitt 4.4 erläutert wird. Ein symmetrisches Beugungsbild läßt sich mithilfe der Steuerbox zur gezielten und reproduzierbaren Bewegung des Lasers entlang der Spitze jedoch sehr gut verstehen. Die Position des Fokus unter der Spitze entspricht dann dem Hauptmaximum, wie es vereinfacht bei der Beugung am Spalt (zwischen Probe und Spitze) auftritt.

Die hohe Stabilität der Einkopplung zeigt sich in der Tatsache, daß sich während der Justierung keine Fluktuationen im Beugungsbild zeigen, die auf ein Schwingen des RTMs gegen die Strahleinkopplung hindeuten. Die gezielte Bewegung des Laserspots bezüglich

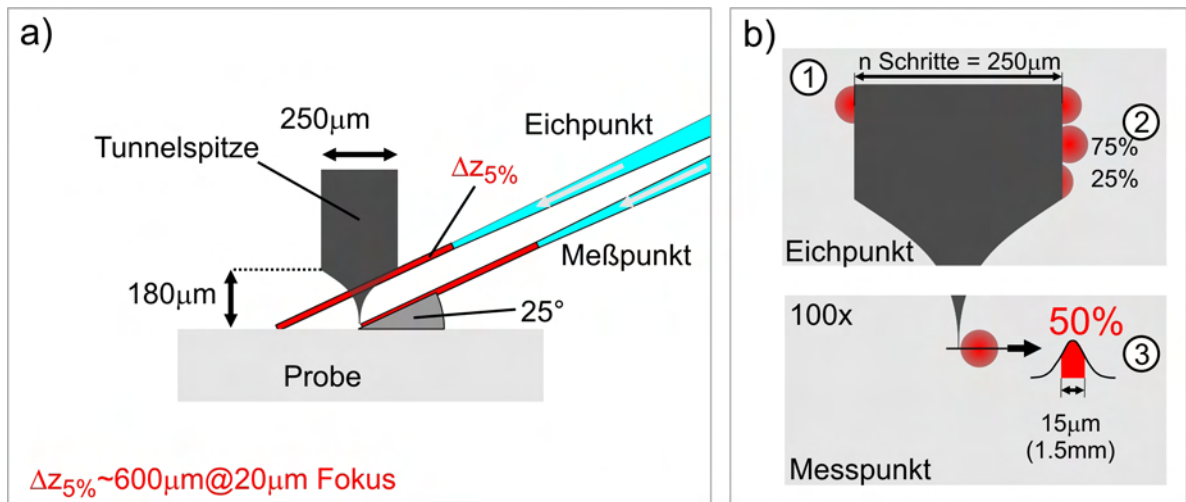


Abbildung 3.14: Bestimmung der Fokusgröße durch Schattenwurftechnik. a) Meßanordnung; b) Bilder auf der Mattscheibe: (1) Eichung der Spotbewegung mit Spitzenbreite am Spitzenschaft (Eichpunkt), (2) Bestimmung der Spotbreite am Eichpunkt, (3) Anfitzen einer Gaußfunktion am Meßpunkt. Die Größe des Spots entspricht wegen der Tiefenschärfe mit 5% Genauigkeit der Spotgröße am Eichpunkt.

der Tunnelspitze kann zur Abschätzung dieser Stabilität benutzt werden. Die kleinste im Schattenwurf/Beugungsbild gut sichtbare Spotbewegung beträgt $1\text{--}1.5\mu\text{m}$. Gleiches ergibt sich auch für eine Bewegung des Laufringes und damit der Spitze relativ zum Fokus. In einem Zeitraum von 8 h sind keine signifikanten Änderungen der Form und Position des Schattenwurfs/Beugungsbilds feststellbar. Die Stabilität der Fokuslage kann somit auf $\ll 2\mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Im Vergleich zu typischen Fokusgrößen von $15 \times 35\mu\text{m}^2$ ist die Spotbewegung und eine damit verbundene Fluenzveränderung vernachlässigbar.

3.3.4 Bestimmung der Fokusgröße

Für die quantitative Auswertung laserangeregter Prozesse ist die Kenntnis der absorbierten Fluenz zwingend notwendig.

Durch den Parallelaufbau werden Laserleistung und Anteil an p-polarisiertem Licht am Ort der Probe gemessen. Zur Bestimmung der Fluenz wird außerdem die Spotgröße auf der Probe benötigt. Eine Abschätzung ist mit der für die Grobjustierung angebrachten CCD-Kamera möglich. Der Spot läßt sich damit $50\text{--}150\times$ vergrößern. Durch die Eichung der CCD-Kamera auf die bekannte Probengröße ($\varnothing 6\text{mm}$) läßt sich die lange Achse des elliptischen Spots zu $\sim(30 \pm 10)\mu\text{m}$ bestimmen. Wegen der gut reproduzierbaren Spitzenbewegung basiert die wesentlich präzisere Methode wieder auf der Schattenwurftechnik (Abb. 3.14). Grundlage ist die Eichung der Optikringbewegung mit dem Durchmesser des Spitzenmaterials ($250\mu\text{m}$). Der Eichpunkt wird so gewählt, daß der Laserstrahl den Schaft der Spitze trifft. Durch die Steuerbox ist es möglich den Laserstrahl senkrecht zur Einfallsrichtung zu bewegen. Durch das eingebaute Zählwerk wird die Anzahl der Dop-

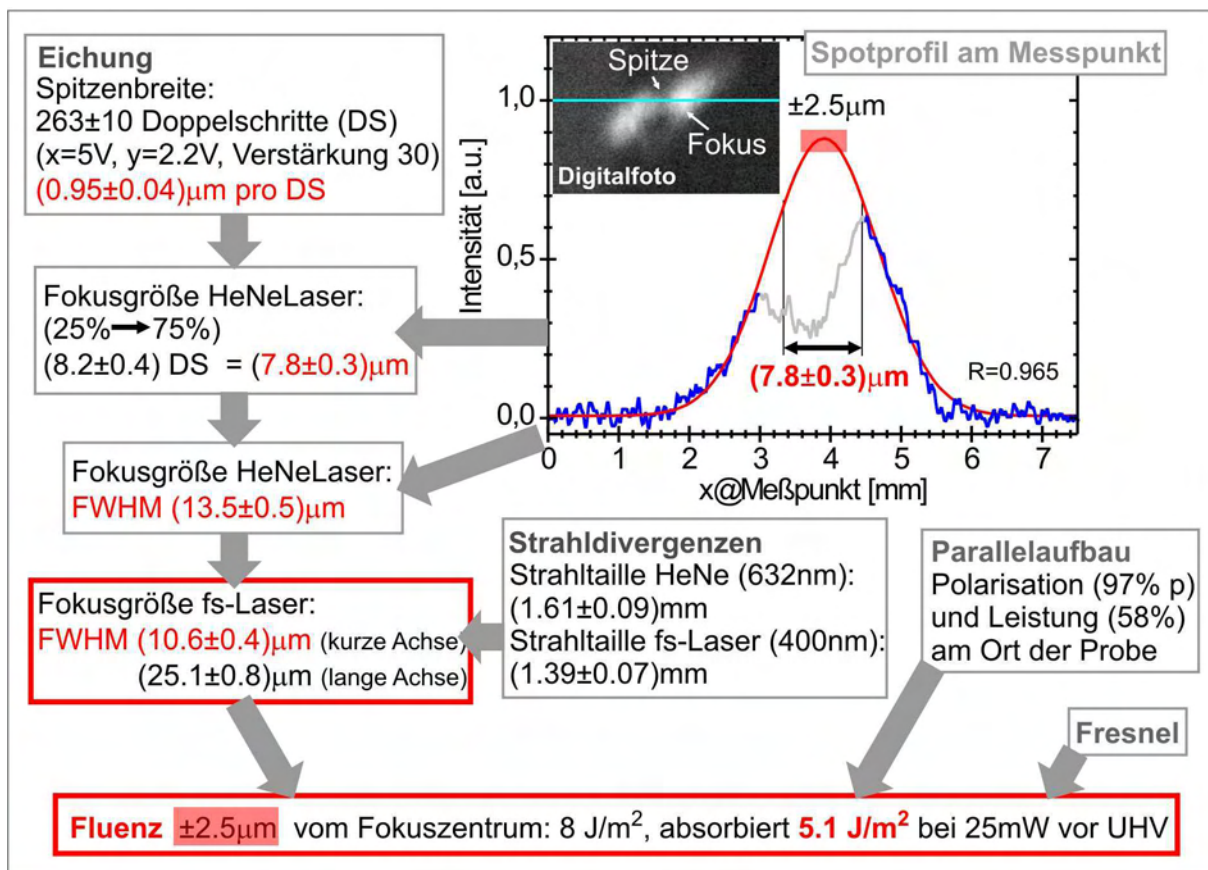


Abbildung 3.15: Flußdiagramm zur Bestimmung der Fluenz für die Messungen am CO/Cu(111) aus Kapitel 7 (2.5 nJ pro 400 nm-Puls vor UHV-Kammer (Maximalwert)).

pelschritte bestimmt, um von einem Rand des Spitzendrahtes zum anderen zu gelangen (Abb. 3.14 b(1)). Bei dem im Flußdiagramm zur Fluenzbestimmung in Abbildung 3.15 gezeigten Beispiel entspricht dann ein Doppelschritt einer Distanz von $(0.95 \pm 0.04) \mu\text{m}$. Mit dieser Eichung wird die Spotgröße am Eichpunkt bestimmt (Abb. 3.14 b(2)). Aus der Anzahl der Doppelschritte, die nötig sind um 25% des Laserlichtes und 75% des Laserlichtes durch die Spitze zu verdecken, wird eine Breite von knapp $8 \mu\text{m}$ ermittelt (Flußdiagramm). Fehler durch Streulicht, die entstehen, weil der Spitzendraht keine scharfe Kante ist, sind wegen der kleinen Spiegel zu vernachlässigen. Die Größe des Fokus am Eichpunkt ist wegen einer Tiefenschärfe $\Delta z_{5\%}$ von $\sim 600 \mu\text{m}$ bei $20 \mu\text{m}$ Fokusgröße mit der Größe am Meßpunkt identisch (Abb. 3.14 a). Bei bekannter Länge des geätzten Teils der Spitze (hier: $180 \mu\text{m}$) liegen beispielweise $\sim 300 \mu\text{m}$ zwischen Eich- und Meßpunkt im Vergleich zur projizierte Tiefenschärfe von $\sim 550 \mu\text{m}$. Am Meßpunkt wird von dem wenige $10 \mu\text{m}$ neben der Spitze platzierten Spots ein Digitalbild aufgenommen und daran eine Gaußfunktion approximiert (Abb. 3.14 b(3)). Aus dem so bestimmten Spotprofil für die kurze Achse des elliptischen Fokus läßt sich mit der am Eichpunkt ermittelten Spotbreite die Halbwertsbreite zu $(13.5 \pm 0.6) \mu\text{m}$ bestimmen (Flußdiagramm).

Aus Sicherheitsgründen (direkte Beobachtung des Strahlprofils) wurde die Fokusgröße des Justierlasers bestimmt und dann mithilfe Gauß'scher Strahlenoptik mit den vorher bestimmten Strahldivergenzen auf den fs-Laser umgerechnet. Im gezeigten Beispiel ergeben sich dann $(10.6 \pm 0.5) \mu\text{m}$ Halbwertsbreite für den fs-Laserspot in der kurzen Achse. Die lange Achse ergibt sich aus dem festen Einfallswinkel zu $(25.1 \pm 0.9) \mu\text{m}$, was gut mit der Abschätzung mithilfe der CCD-Kamera von $(30 \pm 10) \mu\text{m}$ übereinstimmt. Aus der Polarisation und Leistung am Ort der Probe und den Fresnelschen Formeln läßt sich so eine absorbierte Fluenz von 5.1 J/m^2 ermitteln. Wegen der abgeschätzten Genauigkeit der Justierung von $\pm 1\text{--}1.5 \mu\text{m}$, wurde dafür der Bereich $\pm 2.5 \mu\text{m}$ um das Spotmaximum in die Rechnung einbezogen. Die Änderung des Bereiches auf $\pm 1 \mu\text{m}$ bzw. $\pm 5 \mu\text{m}$ um das Spotmaximum führen zu Abweichungen von 5 bzw. 15%.

3.4 Leistungsmerkmale der Anlage

Im folgenden Abschnitt werden zusammenfassend die wichtigsten Merkmale der aufgebauten Meßapparatur aufgezeigt. Begonnen wird dabei mit dem RTM im separaten Betrieb. Danach wird auf den kombinierten Betrieb und abschließend auf weitere Verbesserungen eingegangen.

Rastertunnelmikroskop

Mit dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen RTM lassen sich dichtgepackte Metalloberflächen, deren Korrugation im Tunnelbild nur wenige pm beträgt, atomar auflösen. Die vertikale Auflösung senkrecht und parallel zur Richtung der einzelnen Bildzeilen beträgt im separaten RTM-Betrieb 1 pm und besser. Die Stabilität des RTM wurde soweit verbes-

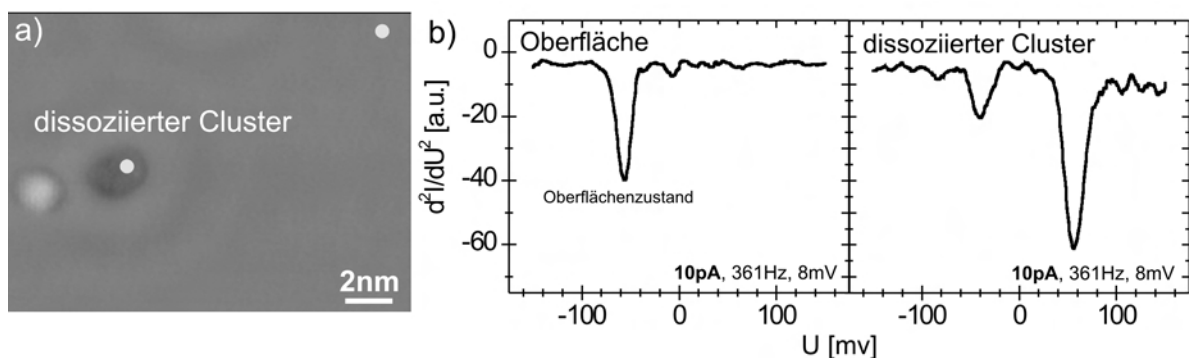


Abbildung 3.16: Direkte Messung des d^2I/dU^2 -Signals am Beispiel eines dissoziierten D_2O -Clusters auf $\text{Ag}(111)$ (H. Gawronski). a) RTM-Bild mit markierten Messpunkten (0.08 V, 20 pA); b) d^2I/dU^2 -Signale über der Oberfläche und dem Cluster bei 10 pA (Modulation: 361 Hz, 8 mV).

sert, daß hochauflösende Messungen bis zu Tunnelströmen von wenigen pA und sub-pA

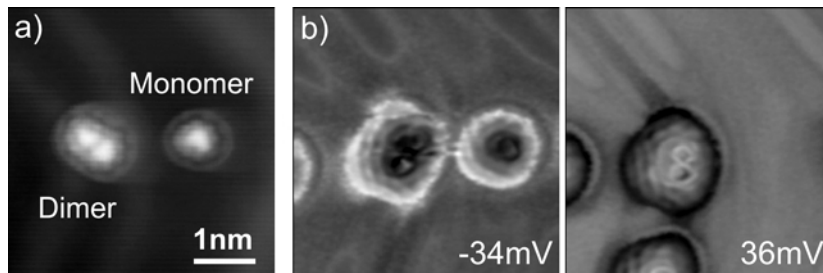


Abbildung 3.17: Messung von d^2I/dU^2 -Karten am Beispiel 1,3-Dichlorbenzol auf Au(111) (H. Gawronski). a) RTM-Bild eines Dimers und Monomers (0.06 V, 15 pA); b) d^2I/dU^2 -Karte für -34 mV und +36 mV (Modulation: 361 Hz, 8 mV).

möglich sind, und damit auch schwach gebundene Moleküle oder mehrere Lagen dicke Isolatorfilme untersucht werden können (Kapitel 5). Im Bereich weniger pA wird immerhin noch eine vertikale Auflösung von ≤ 3 pm erreicht.

Durch die verbesserte Stabilität kann Tunnelspektroskopie ebenfalls bis in den Bereich einiger pA, und damit bei einer Größenordnung kleineren Tunnelströmen als den Vorgängermodellen, betrieben werden. Die direkte Messung der zweiten Ableitung des Tunnelstromes gegen die Tunnelspannung (IETS) ist dadurch möglich und kann als Standard verwendet werden. Abbildung 3.16 verdeutlicht dies am Beispiel eines dissoziierten D_2O -Clusters auf Ag(111). Die Bilder hat mir H. Gawronski freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Bei der Messung der differentiellen Leitfähigkeit sind Modulationsspannungen von ≤ 1 mV und damit eine Energieauflösung von ≤ 1 meV möglich.

Durch die geringe thermische Drift ist ebenfalls die Messung von dI/dU -Karten und als Verbesserung zu den Vorgängermodellen auch die Messung von Karten des d^2I/dU^2 -Signals möglich. Durch den Vergleich mit dem topographischen Bild ist dann eine direkte Lokalisierung der Schwingung im Molekül möglich. Abbildung 3.17 zeigt zwei Beispiele solcher Karten an einem 1,3-Dichlorbenzol ($C_6H_4Cl_2$)-Dimer auf Au(111), wie sie erst kürzlich von H. Gawronski gemessen wurden. Die Interpretation der Daten steht allerdings noch aus.

Ebenfalls möglich ist die Elektroneninduzierte Manipulation von Einzelmolekülen. Beispiele der an dieser Apparatur gemessenen Systeme sind das Schalten (Isomerisierung) von Azobenzolen und die Isomerisierung von substituierten Benzolen, die in den Arbeiten von J. Henzl [97] und V. Simic-Milosevic [106] behandelt werden.

Femtosekundenlaser-Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop

Im kombinierten Meßbetrieb treten zusätzliche Störquellen auf, die die Stabilität und Auflösung des RTM beeinflussen. Dazu zählen vor allem mechanische Störungen durch die Stromversorgung des Lasers und durch Geräte wie Klimaanlage, Flowbox und Laserkühlgerät, die für den stabilen Laserbetrieb notwendig sind. Abbildung 3.18 zeigt ein Tunnelbild von 0.03 Monolagen CO auf Cu(111) im kombinierten fs-Laser-RTM-Betrieb. Durch das geöffnete Lasershutter steigt die RTM-Temperatur von 5 auf 6.5 K, die Probenstem-

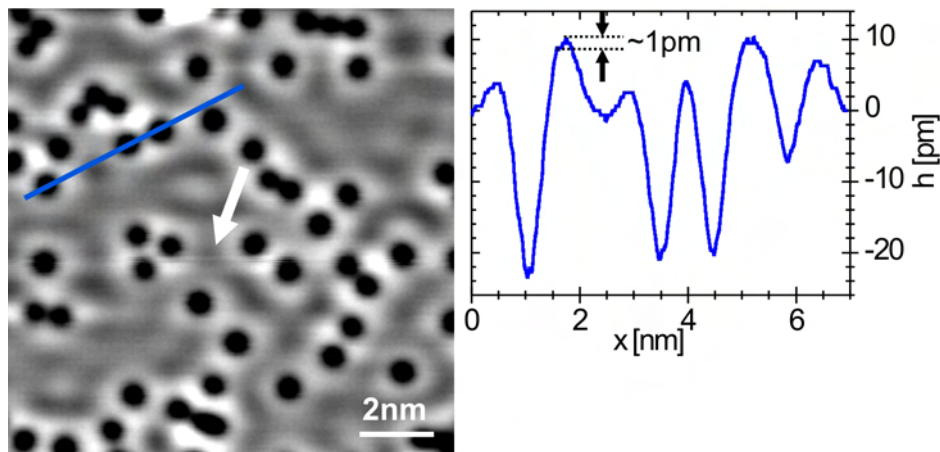


Abbildung 3.18: Performance im kombinierten fs-Laser-RTM-Betrieb. a) RTM-Bild von 0.03 ML CO auf Cu(111) gemessenen unter Meßbedingungen der kombinierten Methoden (30 pA, 0.36 V, 6.5 K). Der Pfeil kennzeichnet ein typisches Störsignal verzerrter Rasterlinien durch zügiges Betreten des Labors; b) Höhenprofil. Erzielte vertikale Auflösung 1-2 pm.

peratur liegt bei 1–2 K höheren Werten und bleibt während des gesamten Laserbetriebes, auch nach 5 minütiger Dauerbeleuchtung mit $3 \cdot 10^9$ Pulsen mit 2.5 nJ/Puls (Maximalwert) noch unter 10 K. Die zusätzlichen Störquellen verlangsamten den Messbetrieb bei einer z-Auflösung von immerhin noch 1–2 pm um einen Faktor 2. Statt 90 s werden nun 3 min für ein RTM-Bild in obiger Größe benötigt. Außerdem führen die Bewegung der PVC-Streifen des Laserzeltes, ausgelöst durch zügigen Laboreintritt, zu Luftbewegungen die ins Tunnel-signal einkoppeln können. Das zeigt sich dann als verzerrte Rasterlinien im Tunnelbild, wie durch einen Pfeil in Abbildung 3.18 markiert wurde. Wegen der guten Dämpfung klingt diese Störung allerdings innerhalb 5 Rasterlinien (< 2 s) wieder vollkommen ab. Durch das im Abschnitt 3.3.2 vorgestellte Optikringkonzept wird mithilfe der dort ebenfalls eingeführten Schattenwurftechnik der Laser sicher und sehr gut reproduzierbar unter die Tunnelspitze fokussiert. Die Präzision der Einkopplung liegt bei ± 1 – $1.5 \mu\text{m}$, die Stabilität der Einkopplung wurde zu $\ll 2 \mu\text{m}$ abgeschätzt. Es werden Foki von ungefähr $10 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ erzielt. Damit werden für Kupfer absorbierte Fluenzen bis zu 5.1 J/m^2 erreicht (400 nm).

Mit der erreichten Stabilität des RTM im kombinierten Messbetrieb ist ein Studium laserangeregter Oberflächenprozesse mit einer Auflösung auf sub-atomare Skala möglich. Die ersten erfolgreichen Messungen sind Diffusion, Dimerbildung und Desorption von CO/Cu(111), die in Kapitel 7 ausführlich behandelt werden.

Weitere Verbesserungen

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen ein hochstabiles RTM mit einem fs-Laser so zu kombinieren, daß laserinduzierte Oberflächenreaktion an Einzelmolekülen quantitativ untersucht werden können.

Dennoch sind für die Zukunft einige Optimierungen geplant:

Um an empfindlichen Systemen wie Wasser auf Metalloberflächen flexibler messen und Spektroskopie betreiben zu können, ist der Test eines speziellen noch rauschärmeren Vorverstärkers (*FEMTO*) mit 10^{12} Verstärkung geplant.

Der Kreis möglicher laserinduzierter Oberflächenreaktionen kann durch weitere Optimierung des Lasersystems vergrößert werden. Mit einer Verbesserung der SHG-Effizienz durch bessere Fokussierung sollte eine Erhöhung der Fluenz bis zu einem Faktor 3–5 möglich sein. Der Aufbau eines einfachen Verstärkers mit 10–100 facher Verstärkung wird ebenfalls in Betracht gezogen.

Höhere Fluenzen machen dann auch Zweipulskorrelationsexperimente möglich (und damit den Zugang zu fs-Dynamik), bei denen man bedingt durch den Aufbau der Verzögerungsstrecke die Hälfte der Laserleistung durch Reflexionsverluste einbüßt.

Die Zweipulskorrelation eröffnet ebenfalls Zugang zur direkten Bestimmungen der zeitlichen Länge der frequenzverdoppelten Pulse. Über die Tunnelspitze werden dabei die durch Laserbeschuß erzeugten Photoelektronen eingesammelt. Die Signalstärken liegen momentan bei maximal eingestrahelter Leistung von 15 mW auf Cu(111) bei mehreren 100 pA. Der Spitzenabstand beträgt dabei ca. 200 nm, die Vorspannung wenige mV. Da für die Erzeugung dieser Photoelektronen zwei Photonen notwendig sind (Austrittsarbeit 4.9 eV), ist die Höhe des Photostromes in Abhängigkeit der Pulsverzögerung ein direktes Maß für die Autokorrelation und damit für die zeitliche Pulslänge.

Außerdem soll die Umstellung auf digitales Einlesen des Spotprofils anstelle der Mattscheibe die direkte Charakterisierung des fs-Laserspotes ermöglichen.

Zur Bestimmung der zeitlichen Pulslänge der Fundamentalwellenlänge wird ein einfacher Autokorrelator aus einer Verzögerungsstrecke und einer speziellen GaAsP-Photodiode aufgebaut. In Kombination mit dem vorhandenen Spektrometer ist dann eine Erweiterung der Strahlcharakterisierung möglich (Frequency-Resolved Optical Gating).

Um den möglichen Spitzeneinfluß bei Laserbeschuß studieren zu können, ist ein Neuaufbau der Laufringes vorgesehen. Damit soll der maximale Hub der Spitze von derzeit 200 nm auf mehrere μm gesteigert werden, ohne die Leistungsmerkmale des RTMs merklich zu verschlechtern. Durch günstigere Eigenschaften (weniger Kriechen bei Anlegen einer Spannung) soll das dafür notwendige zusätzlichen Piezoelement die Zeit zwischen Vorher-Nachher-Experimenten auf wenige Minuten verkürzen. Die Untersuchung des Einflusses der Spitzenhöhe über einem einzelnen Molekül während des Laserschusses wird damit ebenfalls zugänglich.

Der größere Spitzenhub verhindert auch das derzeit notwendige Hochrotieren der Spitze während des Heliumfüllens und ermöglicht so das Messen am gleichen Probenausschnitt nach dem Füllvorgang.