

Kapitel 3

Experimentelles

Vor Beginn der Experimente an Ruthenium war es notwendig, ein grundsätzliches Messkonzept zu entwickeln und das STM zu charakterisieren und zu eichen. Diese Vorexperimente sollen im Folgenden dokumentiert werden. Dabei wird zunächst ein „Rezept“ für ein Hochdruckexperiment angegeben, das dann auf eine Au(111)-Oberfläche angewendet wird. Eine wichtige Frage ist dabei die nach der Stabilität des STMs sowohl im UHV als auch bei hohen Drücken.

3.1 Prinzipieller Ablauf eines Experiments

Ein typisches Hochdruckexperiment sieht folgendermaßen aus: Die Probe wird zunächst in der Präparationskammer durch Argonionenbeschuss, Oxidieren und Heizen gereinigt. Die Reinheit der Probe wird mit Augerspektroskopie geprüft. Die Qualität des LEED-Beugungsmusters gibt Auskunft über die Ordnung an der Oberfläche. Oft ist es wünschenswert, bei dem Hochdruckexperiment von einer bekannten Adsorbatphase auszugehen. Diese kann in der Präparationskammer mit dem Gaseinlass unter LEED-Kontrolle präpariert werden.

Die so behandelte Probe wird in die STM-Kammer transferiert. Nach Abstellen der Turbopumpen kann mit dem Tunnelexperiment begonnen werden. Zunächst werden Bilder im UHV aufgenommen. Dabei kann die Tunnelspitze durch Spannungspulse nachpräpariert werden, um atomare Auflösung zu erzielen¹. Nach Erreichen stabiler Tunnelbedingungen wird die Spitze zurückgezogen, das Schiebeventil zur Ionenpumpe der STM-Kammer geschlossen und die STM-Kammer bis zum gewünschten Druck mit den Reaktionsgasen befüllt. Dabei kann entweder ein einzelnes Gas eingelassen werden, oder es können verschiedene Gase in einer kleinen Vorkammer gemischt und in die STM-Zelle expandiert werden. Nach erneutem Annähern der Spitze kann mit dem Tunneln fortgeföhren werden. Dabei können über ein Dosierventil Gasproben in den UHV-Teil des STM-Trakts geleitet und dort mit einem Massenspektrometer analysiert werden.

¹Dies ist bei hohen Drücken nicht mehr gut möglich. Dort verändert sich die Tunnelspitze erst bei höheren Spannungen, dann aber massiv.

Nach Beendigung des Hochdruck-Tunnelexperiments wird die STM-Kammer wieder evakuiert. Dies geschieht mit einer zusätzlichen Turbopumpe. Um einen Rückstrom von Gas zu vermeiden, wird das Gas durch ein Ventil vorsichtig bei laufender Turbopumpe entfernt. Danach kann das Schiebeventil zu den Hauptpumpen des STMs wieder geöffnet werden. Es werden sofort Drücke $p < 5 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht. Es kann danach mit STM fortgefahren werden, oder die Probe wird in die Präparationskammer rücktransferiert und dort weiter untersucht. Eine Verschlechterung des Drucks in der Präparationskammer durch Ausgasen der Probe und des Probenhalters wurde nicht beobachtet, der Druck lag immer in einem Bereich $p < 1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

3.2 Eichung des STMs an einer Au(111)-Probe

Zur quantitativen Auswertung von STM-Bildern fehlt noch eine Eichung des STMs, d.h. es muss geklärt werden, wie weit das mittlere Piezoröhrchen, das als Rastereinheit fungiert, bei gegebener Spannung ausgelenkt wird. Dazu wurden Messungen an einer Au(111)-Probe durchgeführt. Gold kristallisiert in einem fcc-Gitter mit einer Gitterkonstante von $a = 4.08 \text{ \AA}$. Die Stufenhöhe h einer monoatomaren Stufe in $\langle 111 \rangle$ -Richtung beträgt demnach $h = (\sqrt{3}/3) \cdot a \approx 2.36 \text{ \AA}$. Mit dieser Größe kann die Piezokeramik in z-Richtung geeicht werden, wie es in Abb. 3.1 gezeigt ist. Für die Eichung der Piezokeramik in x- und y-Richtung macht man sich die $(\sqrt{3} \times 22)$ -Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche zunutze [58]. Wie das atomar aufgelöste STM-Bild in Abb. 3.2 a) zeigt, ist dabei die oberste Goldlage entlang der dichtgepackten Reihen der (111)-Oberfläche gestaucht, so dass 23 Goldatome der obersten Lage auf 22 Atomen der darunterliegenden, volumenähnlichen Lage sitzen. Die unterschiedlichen Positionen der Au-Atome der obersten Lage bezüglich der zweiten Lage führen zu einer schwachen Korrugation mit einer Periode $b = 22 \cdot (\sqrt{2}/2) \cdot a \approx 63 \text{ \AA}$. Zwei der drei möglichen Rotationsdomänen dieser Rekonstruktion wechseln sich in regelmäßigen Abständen ab und führen zu der typischen Fischgrätenstruktur, die Abb. 3.2 b) zeigt. An großen Aufnahmen wie dieser lässt sich die laterale Auslenkung der Piezos gut eichen. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Auslenkung in x- und y-Richtung gut übereinstimmt, da keine Verzerrung des 120° -Winkels zwischen den Rotationsdomänen beobachtet wird. Eine Auswertung der Bilder ergibt für die Eichung des Raster-Piezos Werte von $\sim 170 \text{ \AA/V}$ in x- und y-Richtung und $\sim 120 \text{ \AA/V}$ in z-Richtung².

²Diese Werte beziehen sich auf die tatsächlich an die Piezos angelegte Spannung, die um einen Faktor drei höher liegt als die nominelle Spannung der Elektronik. Die „nominelle“ Eichung der Piezos beträgt also 500 \AA/V in x- und y-Richtung und 60 \AA/V in z-Richtung.

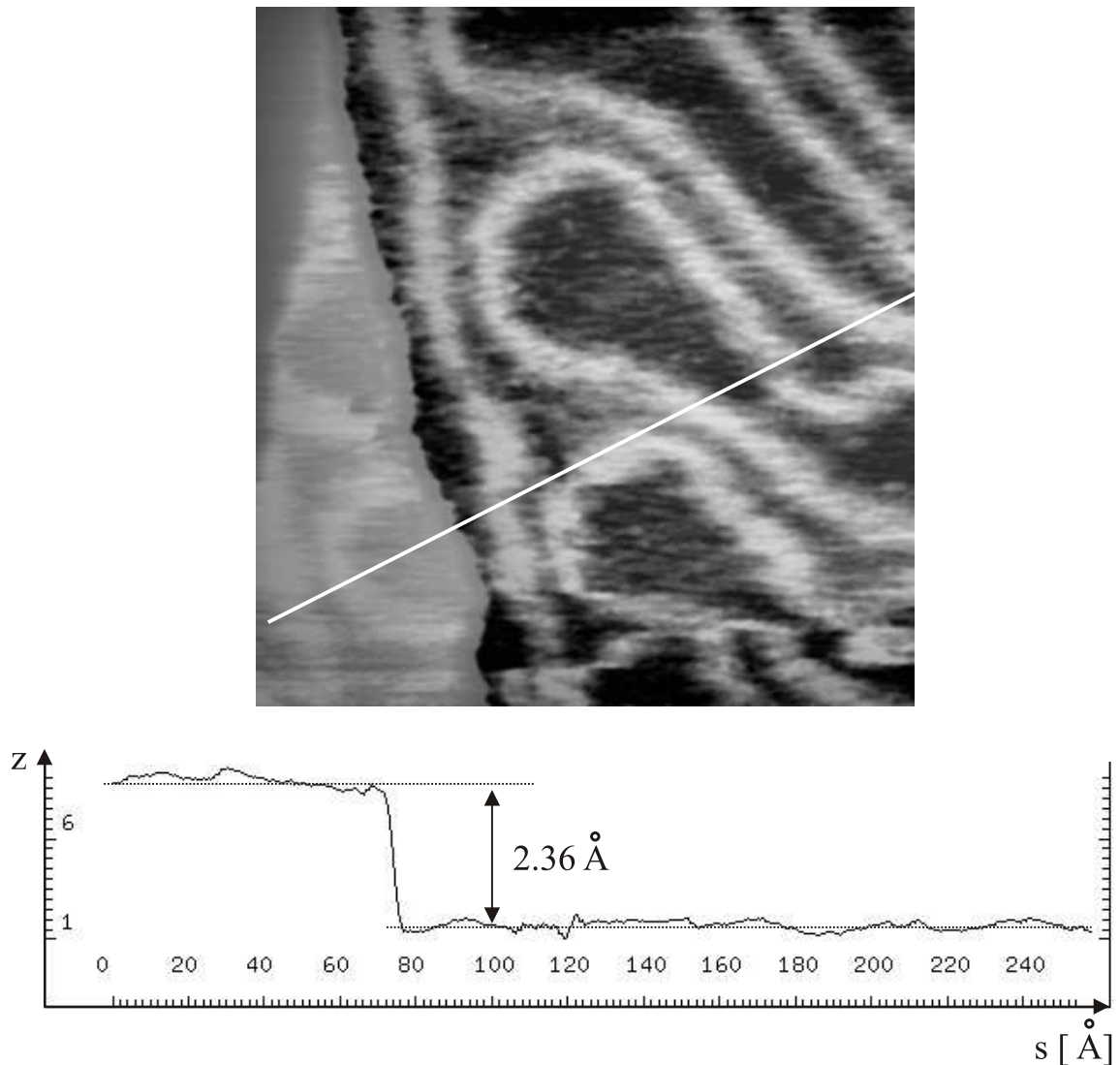


Abbildung 3.1: Eichung der Piezos in z-Richtung an einer monoatomaren Stufe des Au(111)-Kristalls.

3.3 Stabilität des STMs

Die zur Eichung verwendeten STM-Bilder zeigen bereits, dass mit dem Mikroskop atomare Auflösung erzielt werden kann. Eine Analyse des z-Signals im *constant-height*-Modus als Funktion der Zeit erlaubt es, die Stabilität des STMs genauer zu quantifizieren. Wie Abb. 3.3 zeigt, ist das Messsignal auf $\sim 0,05 \text{ \AA}$ stabil. In diesem Experiment wurde das Rastern in x- und y- Richtung unterdrückt, das gezeigte Signal gibt also den Tunnelstrom über einer Stelle der Goldoberfläche wieder, wenn man thermischen Drift vernachlässigt. Im rechten Teil der Linie, die der typischen Zeit für eine Rasterbewegung in x-Richtung von 0,25 s entspricht, treten einige Ausreisser aufgrund von Spitzeninstabilitäten auf. Die Stabilität des Tunnelsignals von $\sim 0,05 \text{ \AA}$ bleibt auch bei hohen Drücken erhalten, ebenso wie die gemessene niedrigste Resonanzfrequenz des STMs von 2,6 kHz. Damit zeigt das

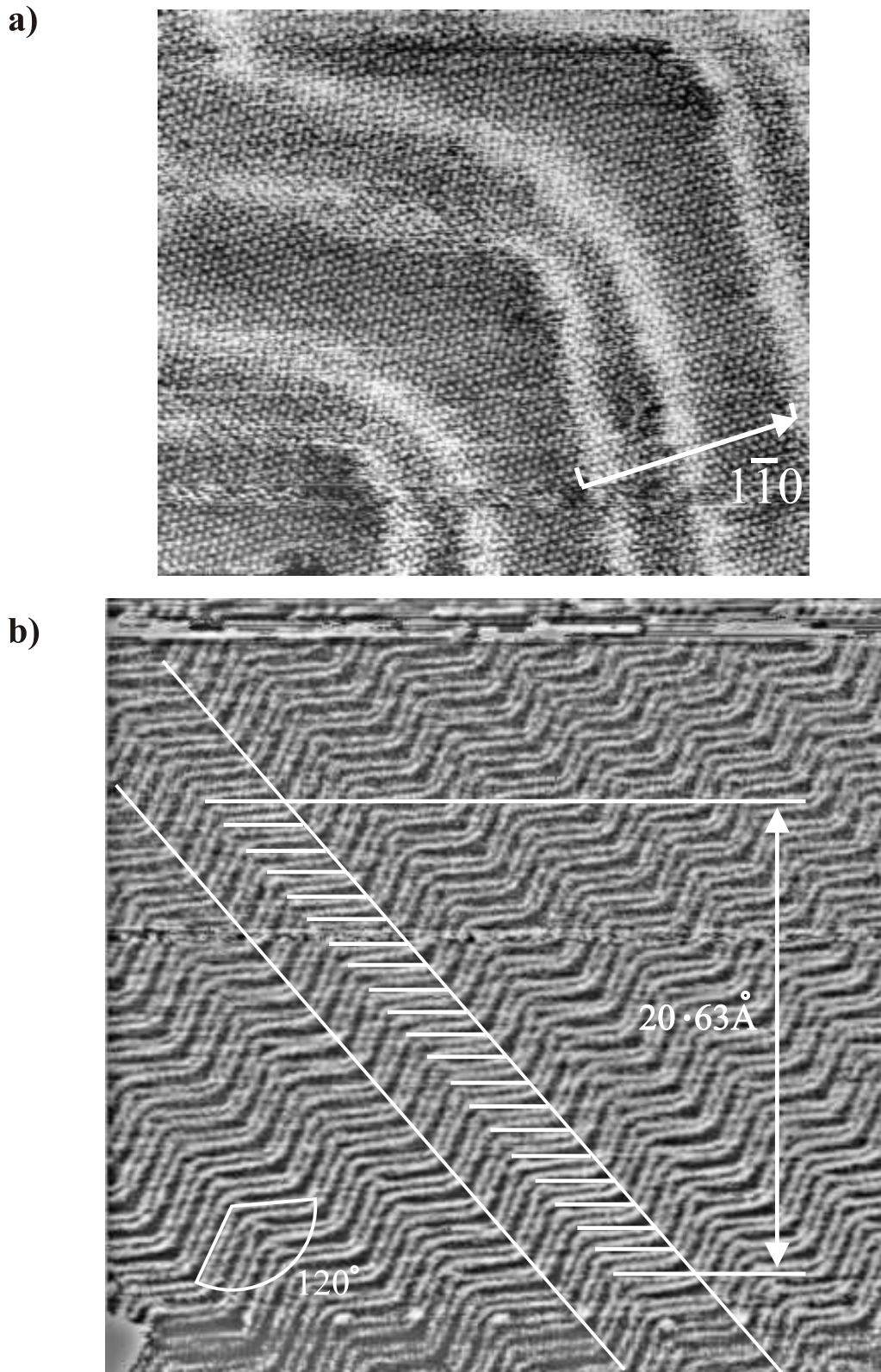


Abbildung 3.2: a) Atomar aufgelöstes Bild der $(\sqrt{3} \times 22)$ -Rekonstruktion (Fischgräten-Rekonstruktion) der Au(111)-Oberfläche ($200 \text{ \AA} \times 170 \text{ \AA}$, 0.2 V , 80 nA) im UHV. b) Eichung der Piezos in x- und y-Richtung an der Fischgrätenrekonstruktion ($2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$, 0.4 V , 2.4 nA) im UHV. Die Periode der Fischgrätenrekonstruktion beträgt 63 \AA . Der Winkel zwischen den Rotationsdomänen beträgt 120° , das STM verzerrt also weder in x- noch in y-Richtung.

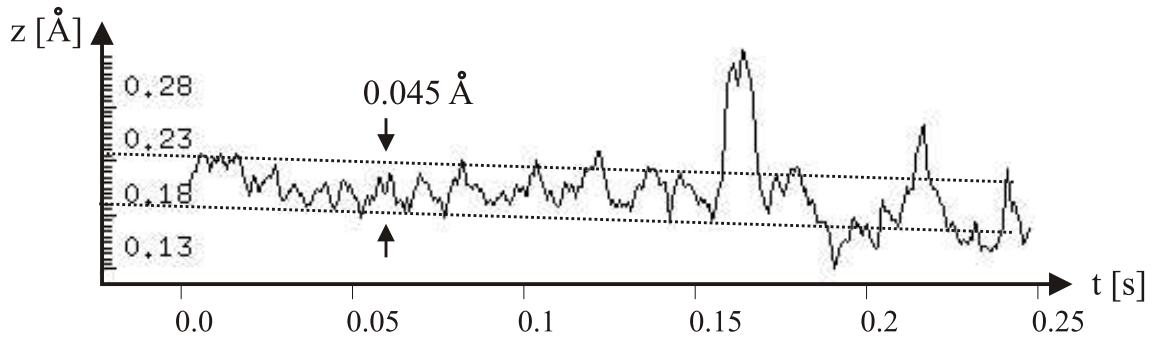


Abbildung 3.3: Stabilität des Tunnelsignals. Im *constant-current*-Modus wurde an einem Punkt über dem Au(111)-Kristall das Tunnelsignal als Funktion der Zeit gemessen. Die Zeit von 0.25 s entspricht einer typischen Zeit für eine Bildlinie. Die Ausreisser rechts kommen aufgrund von Spitzeninstabilitäten zustande. Tunnelparameter: 0.4 V, 80 nA.

neue STM nicht nur im UHV ebenso gute Werte wie die bisherigen Aufbauten, sondern büßt auch bei hohen Drücken nichts von seiner Stabilität ein. Neben der kurzfristigen Stabilität des Tunnelsignals ist das langfristige Driften des STMs von Relevanz, insbesondere beim Übergang von UHV zu hohen Drücken. In einem Experiment an der Au(111)-Oberfläche wurden zur Quantifizierung dieses Effekts vor und nach Befüllen der Reaktorzelle STM-Bilder mit großen Bildausschnitten von $3000 \text{ \AA} \times 3000 \text{ \AA}$ aufgenommen. Die Zeit zwischen Zurückziehen der Spitze im UHV mit anschließendem Befüllen der Reaktorzelle mit Sauerstoff und Wiederannahern in der Gasatmosphäre betrug dabei ca. 1–2 min. Wie Abb. 3.4 verdeutlicht, tritt eine Verschiebung in einer Größenordnung von (500–1000) Å auf. Allerdings wurde bei diesem Experiment das Gas nicht durch die Stickstoff-Falle geleitet. Bei Benutzung der Stickstoff-Falle wird eine starke thermische Drift beobachtet, die erst nach einigen Minuten wieder abklingt. Abb. 3.4 b) zeigt darüber hinaus, dass die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche auch in einer Sauerstoffatmosphäre stabil ist.

3.4 Experimentelle Möglichkeiten des Hochdruck-STMs

In seinem derzeitigen Ausbaustadium ermöglicht das neue Hochdruck-STM Experimente mit atomarer Auflösung bei Raumtemperatur in einem Druckbereich von UHV bis zu 1 bar. Mit der bereits getesteten Laserheizung können darüber hinaus Tunnelexperimente bis zu einer Temperatur von $\sim 200^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Für höhere Temperaturen müsste ein neuer Messkopf mit anderen Piezomaterialien und Klebstoffen konzipiert sind, wie in Abschnitt 2.3.1 diskutiert. Bei den Hochdruck-Experimenten dient die STM-Kammer als *batch*-Reaktor, wobei die Reaktionsgase sukzessiv oder als Gemische in das Reaktorvolumen eingelassen werden können. Als Ergänzung zu den STM-Informationen können Gasproben aus der Druckzelle entnommen und mit dem Massenspektrometer analysiert werden. Eine Charakterisierung der Probe ist nach Beendigung eines Hochdruckex-

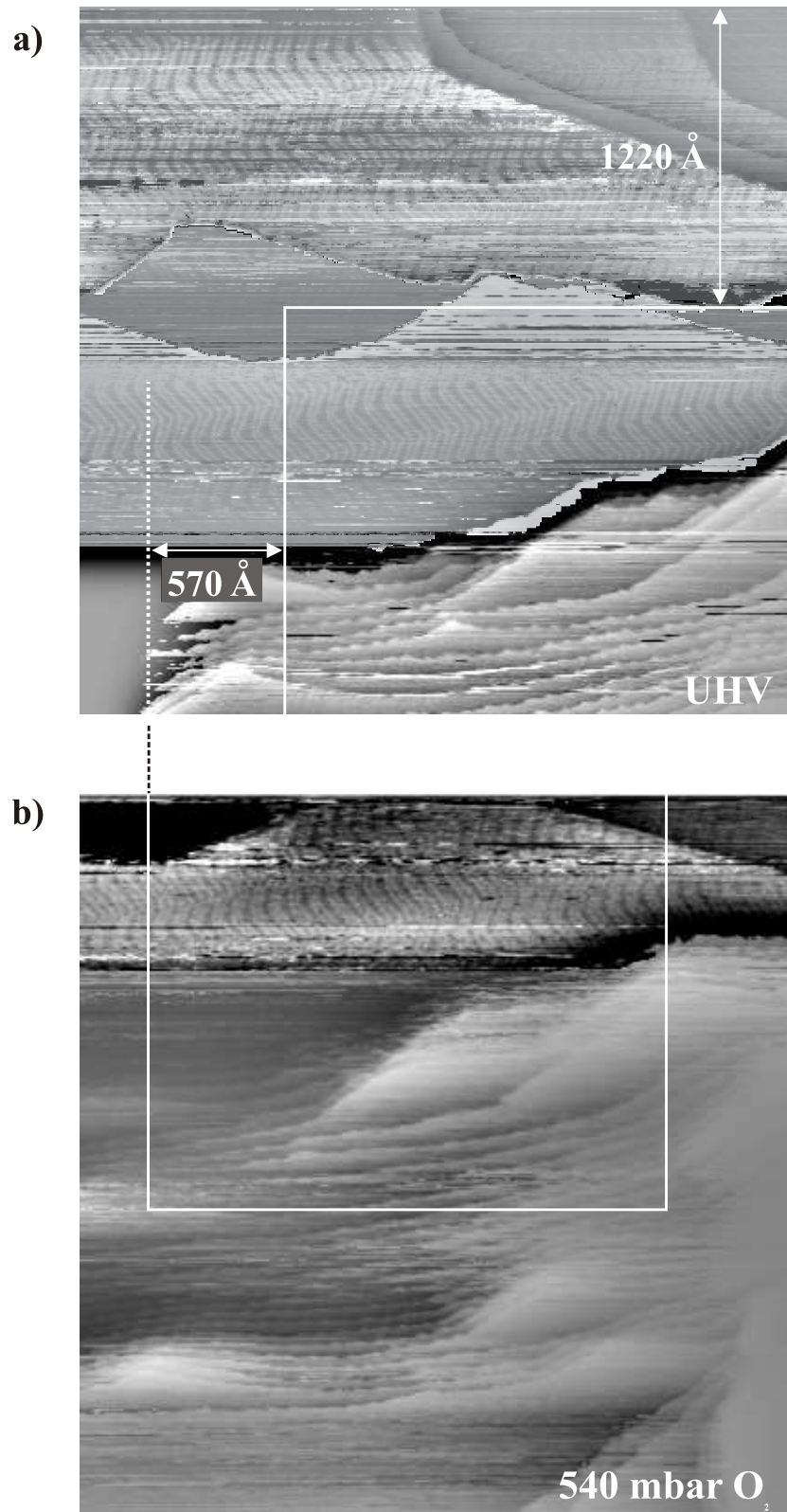


Abbildung 3.4: Drift beim Übergang zu hohen Drücken anhand von Übersichtsbildern der Au(111)-Oberfläche ($3000 \text{ \AA} \times 3000 \text{ \AA}$, 0.4 V , 0.8 nA) a) im UHV und b) bei 540 mbar O_2 . Der Bildausschnitt hat sich während des Befüllens mit Gas um 570 \AA in x - und 1220 \AA in y -Richtung verschoben. Auf beiden Bildern ist auf den Terrassen die Fischgrätenrekonstruktion stellenweise aufgelöst.

periments mit LEED, Thermodesorptionsspektroskopie und Augerspektroskopie möglich. In Zukunft wird ein XPS eine genauere Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Probe erlauben.

Bei künftigen Projekten kann es unter Umständen angezeigt sein, die Druckzelle zu vergolden und ihre Durchmischung zu verbessern. Da in dieser Arbeit Oberflächenreaktionen nicht zeitlich aufgelöst untersucht wurden, war dieser letzte Punkt nicht von Bedeutung.

