

3 Experiment

Der Versuchsaufbau besteht aus einer Ultrahochvakuum-Kammer (UHV) mit Präparations- und Analyse-Möglichkeiten, sowie der Steuerungselektronik. Die Apparatur wurde in der AG-Rieder von Oskar Haase [140] und Martin Borbonus [141] konstruiert und aufgebaut. Von Martin Sturmat [92] wurde die UHV-Kammer um eine Probenschleuse, das STM um eine Probenheizung erweitert. Das System ist in den genannten Arbeiten und in [142] ausführlich beschrieben, so dass hier nur ein kurzer Überblick gegeben, sowie die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Änderungen beschrieben werden.

3.1 Versuchsaufbau

Die hier dargestellten Untersuchungen wurden in einer UHV-Kammer mit einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-11}$ hPa durchgeführt. Das System ist für die Analyse der Proben mit einem STM [Abb. 3.1], sowie einer 4-Gitter-LEED-Optik für Elektronenbeugung und AES (Auger-Elektronen-Spektroskopie) ausgestattet. Zur Präparation können die Proben mit Edelgas-Ionen beschossen (*gesputtert*) und zum Ausheilen von Defekten geheizt werden (Silicium wird nur geheizt). Die Ag(110)¹-, Au(110)²-, Ir(110)²- und einige der Si(001)-Proben wurden hierzu auf kommerziell erhältliche Öfchen vom Typ *Button Heater*³ montiert. Für die Metalle kann die Temperatur bei der Präparation mittels eines Thermoelementes, beim Silicium mit einem Pyrometer direkt gemessen werden. Nach dem Heizen müssen die Proben ein bis zwei Stunden bei der gewünschten Temperatur, die mit Hilfe einer Kalibrierkurve für den Heizstrom

¹Elliptische Probe mit den Durchmessern 11 mm und 13 mm

²Kreisrunde Proben mit einem Durchmesser von 6 mm

³Button Heater 1136, E-292 von HeatWave Labs, California

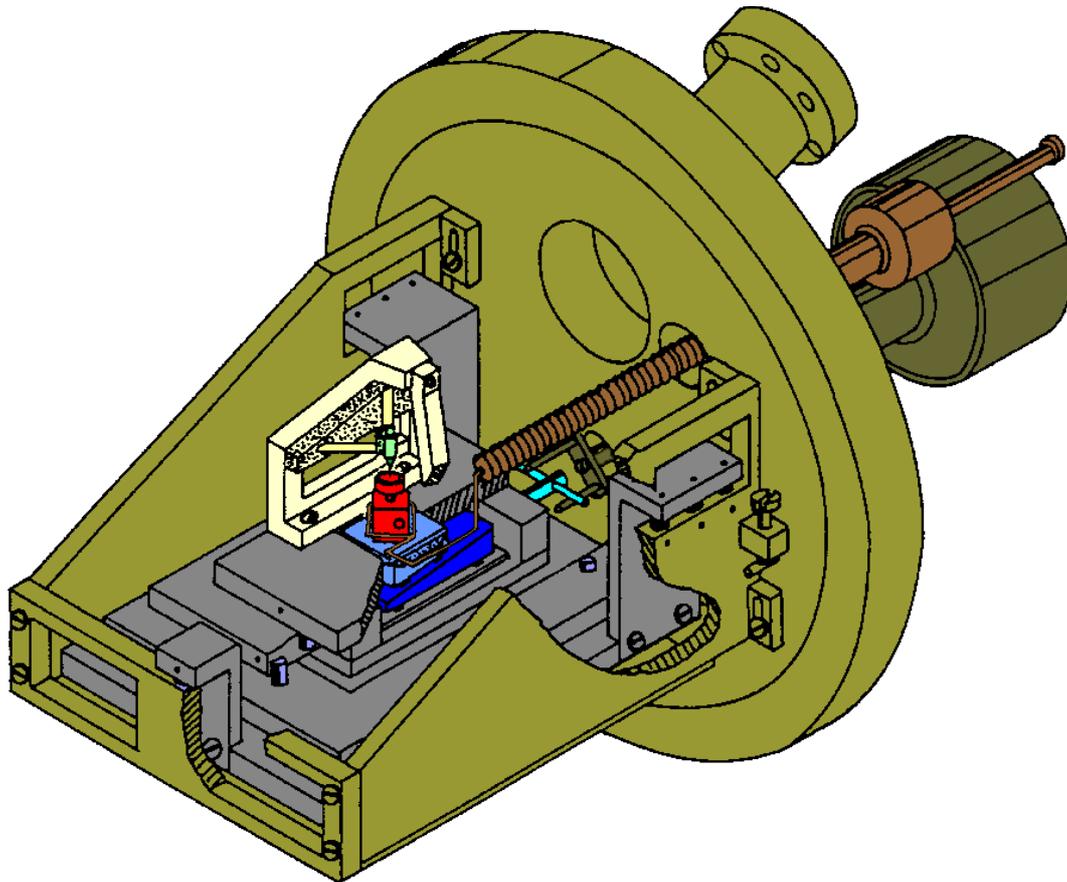


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des STM-Flansches (aus: [140]); Schnittzeichnung des STMs zusammen mit Dämpfungsstufe (grau) und Probe, Probenhalter und Öfchen (rot) im Probentransfer-Rahmen (hellbraun) auf dem oberen Keil (hellblau) des Grobantriebs stehend; unterer Keil (dunkelblau); STM-Spitze (grün); elektrische Zuleitungen und Wärmeschutzschild zum Schutz der Piezo-Kristalle bei Hochtemperatur-Messungen sind nicht dargestellt.

[Abb. 3.2 und 7.3] eingestellt werden kann, thermalisieren, um die thermische Drift zu reduzieren. Erst dann kann mit den STM-Untersuchungen begonnen werden. Die Präparation von Si(001) ist in Kapitel 7 ausführlich dargestellt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die alte analoge durch eine neue digitale Regelungselektronik ersetzt. Das System basiert auf dem von Gerhard Meyer entwickelten Programm DEVWIN und einer digitalen Signal-Prozessor-Karte (DSP)⁴.

Da die neue Elektronik (DSP-Karte) mit 16 bit DA/AD-Wandlern (D/A: digital/analog) arbeitet (im Ggs. zu 12 bit bei der alten), ist bei gleicher Auflösung wie bisher ein deutlich grö-

⁴Typ: PC32 von Texas Instruments, Inc.

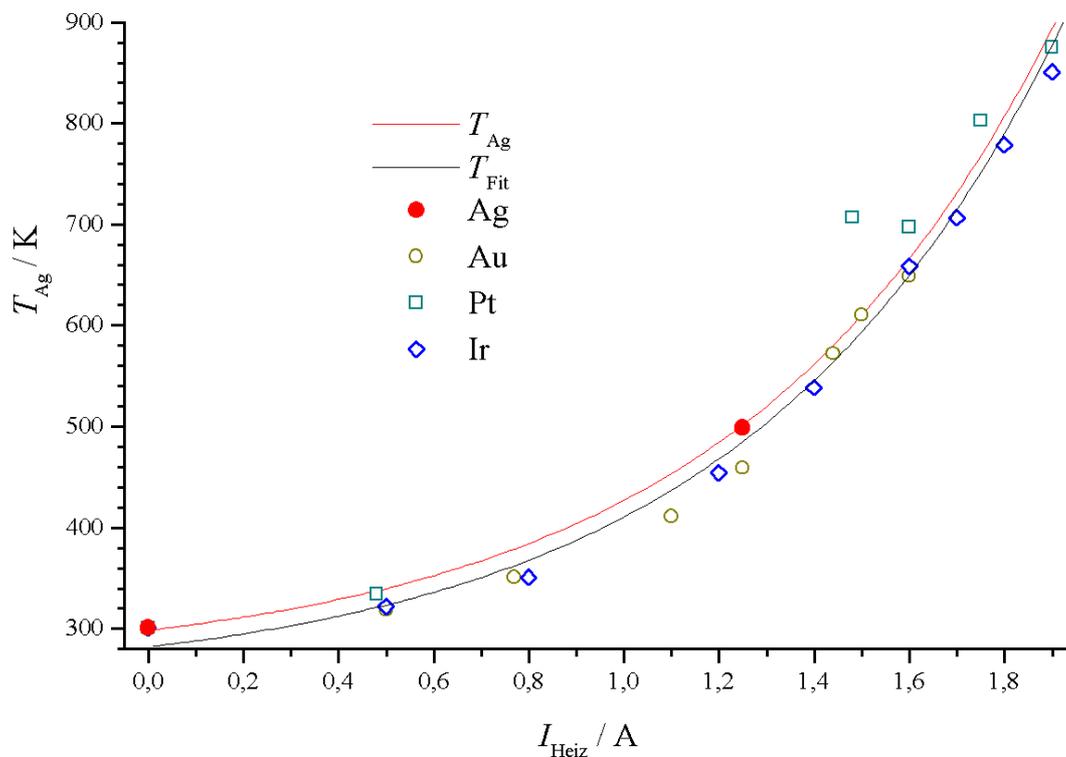


Abb. 3.2: Kalibrierkurve Heizstrom/Temperatur für die kommerziell erhältlichen Öfchen vom Typ *Button Heater*; die verschiedenen Öfchen haben dieselbe Charakteristik; die untere Kurve ist ein exponentieller Fit an Daten verschiedener Öfchen, die obere speziell für Silber; auf Grund von Temperaturgradienten zwischen Probe und Temperatur-Messpunkt wächst die Unsicherheit mit zunehmender Temperatur an und wurde abgeschätzt zu ± 5 K bei 300 K, ± 20 K bei 500 K, ± 50 K bei 900 K.

ßerer Höhenbereich zugänglich. Dies ist insbesondere bei starker thermischer Drift vorteilhaft, wie sie u. a. bei Hochtemperatur-Untersuchungen oder aber auch direkt nach der Probenpräparation auftritt.

Durch die Verwendung einer DSP-Karte als Regelungselektronik ist der Steuer-Computer nunmehr von der eigentlichen Messung befreit, und es ist daher nicht mehr nötig, ein Echtzeit-Betriebssystem zu verwenden. Dadurch wurde ein Umstieg vom „antiken“ MS-DOS auf Windows NT möglich. Die Geschwindigkeit bei Messung und Auswertung hat sich damit deutlich verbessert. Die meisten Parameter (z. B. Tunnelstrom, Tunnelspannung) werden nun direkt vom Computer verwaltet und brauchen nicht mehr zeitaufwändig vom Experimentator per Hand mitprotokolliert zu werden.

Die bisher verwendete Mess-Software STM/IMAGE wurde für das neue System komplett

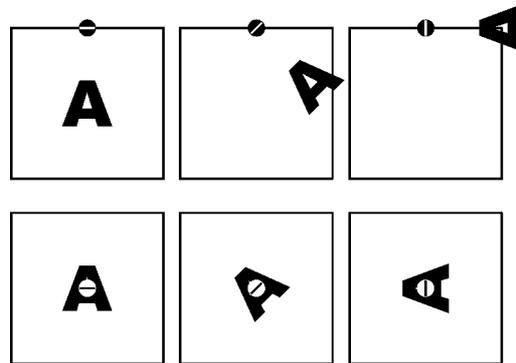


Abb. 3.3: Drehmodus bei DEVWIN (oben) und VAMPIRE (unten); Erläuterungen siehe Text.

umgeschrieben und überarbeitet („STM7“) und in DEVWIN integriert („VAMPIRE“). Notwendig wurde die Integration (statt der Verwendung von DEVWIN) teils wegen anderer Anforderungen bei Hochtemperatur- verglichen mit Tieftemperatur-Messungen (für die DEVWIN entwickelt worden ist), teils wegen unerwünschtem Programmverhaltens, wie beispielsweise beim Drehmodus, bei dem die STM-Bilder stets um den Mittelpunkt der obersten Linie gedreht wurden Abb. 3.3. Zum Vergleich verschiedener Scan-Richtungen an *derselben* Stelle ist dies jedoch ungünstig (insbesondere wenn in der Zwischenzeit die Probenposition wegdriftet). Viele der aufgetretenen Probleme, die ohne VAMPIRE dazu führten, dass das Programm für einen Großteil der Hochtemperatur-Untersuchungen unzureichend war, sind daraufhin in den DEVWIN-Nachfolgeversionen durch Gerhard Meyer beseitigt worden.

VAMPIRE bietet für die Messungen sämtliche Einstellmöglichkeiten der früher verwendeten Soft- und Hardware. Das Datenformat wurde drastisch geändert und erweitert. Es erlaubt nun, eine Vielzahl von Parametern im Klartext zu lesen und ist ausgesprochen flexibel, so dass künftige Erweiterungen leicht eingefügt werden können. Das alte Datenformat war hier auf lediglich 256 Byte beschränkt und enthielt nicht alle notwendigen Daten für die spätere Weiterbearbeitung, andere Daten dafür indirekt mehrfach. Ungeachtet des neuen Formats können alle alten Dateien (sowohl von DEVWIN als auch von STM/ IMAGE) gelesen und bearbeitet werden.

Eine typische Bildschirmansicht im Messmodus nach Aufnahme eines STM-Bildes ist in Abb. 3.4 gegeben. Zu sehen sind die Datensätze für Hin- (links) und Rück-Scan (rechts) in Line-Scan-Darstellung (diese Darstellungsweise ist insbesondere bei großen Höhenunterschie-

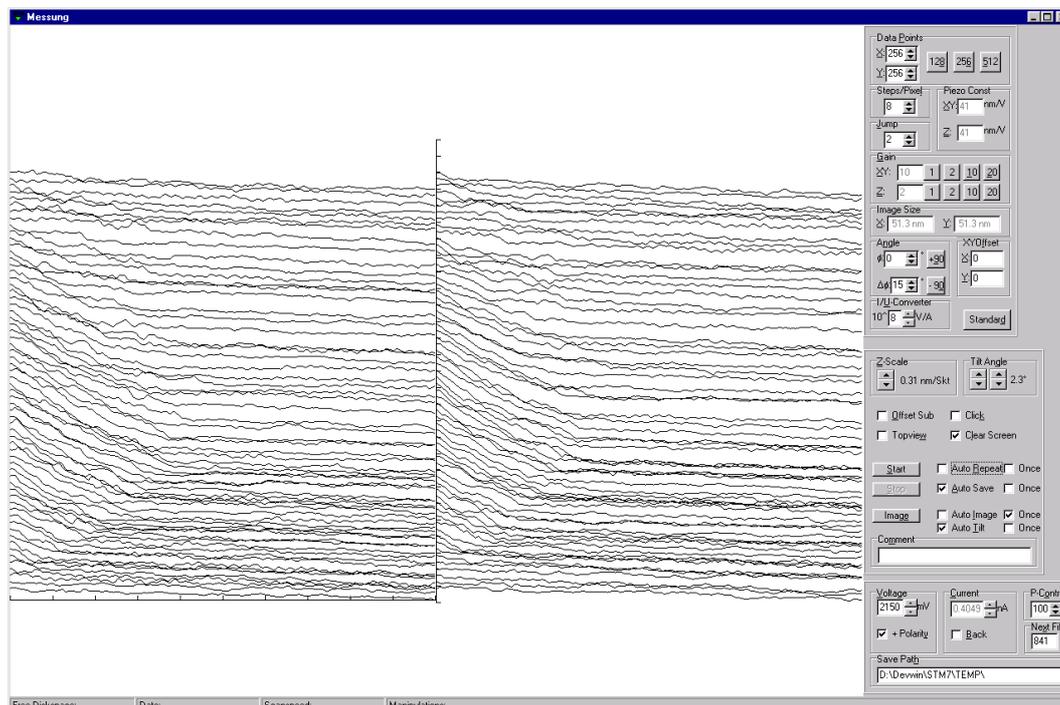


Abb. 3.4: Bildschirmsicht der neuen Mess-Software nach Aufnahme eines STM-Bildes. Zu sehen sind Hin- und Rück-Scan. Alle Mess-Parameter können leicht und übersichtlich eingestellt werden.

den sehr nützlich). Die Aufnahme von zwei Datensätzen ist nicht zwingend notwendig, erlaubt aber eine schnelle und einfache Einschätzung der Datenqualität während der Messung. Bei ungünstigen Einstellungen (z. B. für den Rückkopplungsparameter), sowie bei Drift und durch Schwingungen können sich beide Bilder zum Teil erheblich unterscheiden. Die Darstellung beider Datensätze während der Messung (anstatt einem) ist somit eine deutliche Verbesserung gegenüber STM/ IMAGE. Nachteile bei der Mess-Geschwindigkeit bringt dies im Übrigen nicht mit sich, da die Spitze ohnehin zeilenweise hin und zurück über die Probe bewegt und dabei in der Höhe geregelt werden muss.

Alle notwendigen Parameter sind auf der rechten Bildseite übersichtlich dargestellt und leicht mit Tastatur und/oder Maus zugänglich. Es sei hier angemerkt, dass VAMPIRE *durchgängig* sowohl mit der Maus als auch mit der Tastatur⁵ bedient werden kann. Ersteres ermöglicht ein einfaches Einarbeiten (alle Tastaturkürzel sind in den Programm-Menüs dokumentiert), letzteres eine sehr schnelle und effiziente Bedienung für den eingearbeiteten Benutzer.

⁵außer „Drag & Drop“ von STM-Dateien

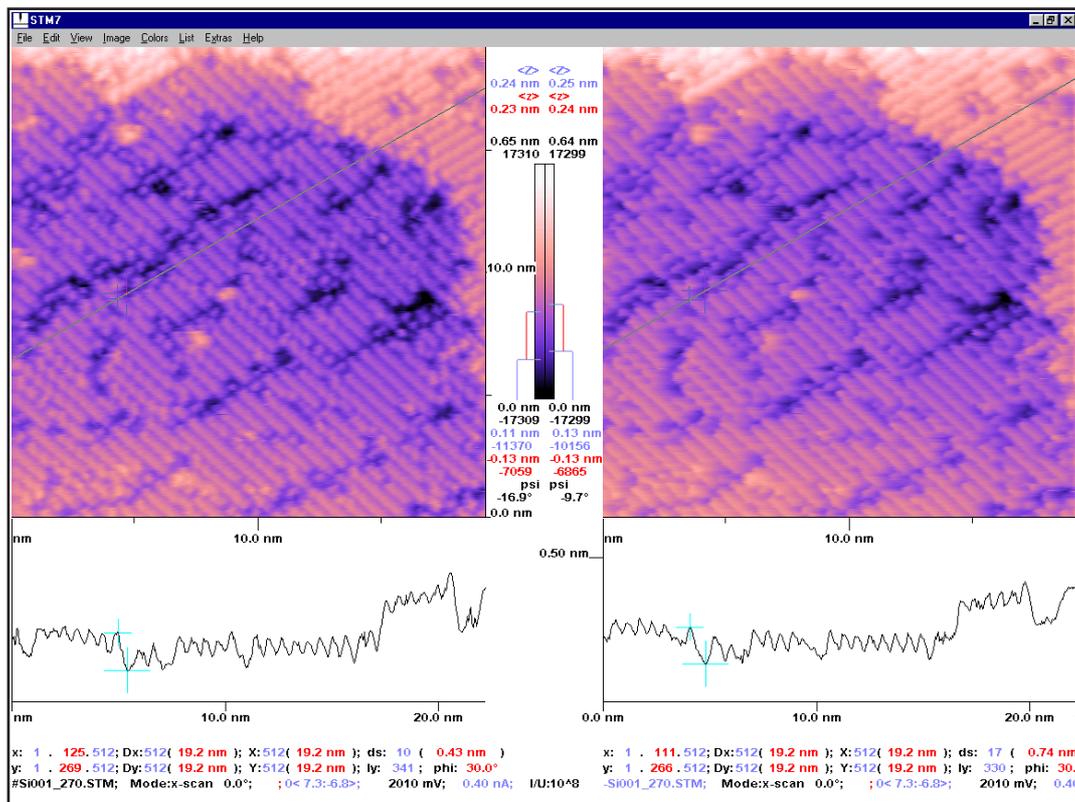


Abb. 3.5: Bildschirmansicht des Auswertungsmodus mit Hin- und Rück-Scan eines Si(001)-Bildes.

Soweit sinnvoll, können alle Parameter auch während der Messung geändert werden. Einzige Ausnahme ist der Rückkopplungsparameter, der von den zu Grunde liegenden DEVWIN-Routinen leider erst bei einer neuen Messung berücksichtigt wird.

Im Gegensatz zur früher verwendeten Software sind nun auch Bildgrößen ($m \times n$) mit beliebigem $m, n \in \{1, 2, 3, \dots, 512\}$ möglich. Die „Standardbildgrößen“ 128, 256 und 512 kann man aber immer noch leicht anwählen. Eine weitere Verbesserung gegenüber STM/IMAGE sind die „Autofunktionen“, die die automatische Aufnahme aufeinanderfolgender Bilder, ihre Speicherung, Darstellung und Bearbeitung ermöglichen. Schließlich gibt es noch eine leicht zu verwendende Annäherungskontrolle („Back“), die in DEVWIN zwar vorgesehen, für den Benutzer dort aber nur indirekt über den Soll-Strom zugänglich ist.

Der Auswertungsmodus ist in Abb. 3.5 dargestellt. Zu sehen sind Hin- und Rück-Scan eines Si(001)-Bildes (siehe auch Kapitel 7). Diese beiden sichtbaren, sowie zwei weitere Bildkanäle können allerdings beliebige Bilddaten aufnehmen, also nicht zwangsläufig Hin- und

Rück-Scan.⁶ Sowohl die Darstellung zweier Bilder, als auch die Verwaltung weiterer Kanäle⁷ stellt neben der „Undo“-Funktion⁸ weitere Verbesserungen der ursprünglichen Software dar. Für die parallele Bearbeitung ähnlicher Bilder (wie z. B. Hin- und Rück-Scan) gibt es die Möglichkeit, nahezu alle Operationen auf beide Bilder gleichzeitig anzuwenden. Die Benutzung dieser Funktion über die Tastatur ist intuitiv (Groß- statt Kleinbuchstaben) und kann dauerhaft umgeschaltet werden („Caps-Lock“).

Im Gegensatz zu STM/IMAGE werden bei VAMPIRE bzw. dem reinen Auswertungsprogramm STM⁷ alle Längen, Abstände, Mittelwerte und Winkel, sowie der gewählte Querschnitt (als „Line-Scan“) dauerhaft und übersichtlich dargestellt (Höhenwerte am Farbkeil), so dass kein ständiger Wechsel zwischen verschiedenen Betriebsmodi mehr nötig ist.

Das Programm wurde außerdem durch verschiedene Schnittstellen zur Datenweitergabe ergänzt. So ist es nun möglich, Bilder als Windows-Bitmap-Dateien (.BMP) und Compuserve Graphic-Interchange-Format Dateien (.GIF) zu exportieren. Weitere, möglicherweise noch gar nicht existierende Standards können über diese Schnittstelle sehr leicht durch geeignete Konvertierungsprogramme eingebunden werden. VAMPIRE erzeugt dann direkt und ohne zusätzliche Arbeit Dateien des gewünschten Typs. Mit der Listenbearbeitung können ganze Verzeichnisse bearbeitet und umgewandelt werden. So ist auch die automatische Erstellung eines Überblicks über die Messdaten als HTML-Datei⁹ möglich, der mit dem Internet Explorer von Microsoft oder Netscape Communicator von Netscape (oder einem beliebigen anderen „Browser“) betrachtet und gedruckt werden kann. Das neu integrierte Hilfesystem basiert ebenfalls auf HTML-Dateien.

Das Programm besitzt nun eine Initialisierungsdatei, in der sich viele Parameter komfortabel und dauerhaft einstellen lassen. Sie ist so konzipiert, dass sich sehr leicht unterschiedliche Konfigurationen für verschiedene Computer und Nutzer bearbeiten und auswählen lassen.

Eine weitere Exportmöglichkeit für Daten existiert nun auch für beliebige Querschnitte („Line-Scans“). Hier können komplette Datensätze als Textdatei exportiert und beispielsweise mit Origin von Microcal Software, Inc. weiterbearbeitet werden. Für die Verarbeitung mit

⁶Alle Kanäle sind völlig unabhängig voneinander.

⁷Deren Anzahl ist an die Größe des Arbeitsspeichers anpassbar.

⁸Für jeden Kanal kann ein Arbeitsschritt rückgängig gemacht werden.

⁹engl. hypertext markup language

dem Bildbearbeitungsprogramm IDL von Research Systems, Inc. wurde eine Exportmöglichkeit für die Höhendaten geschaffen. Außerdem können auch z-Spektren, d. h. die Anzahl der Datenpunkte bei bestimmtem Höhenwert, ausgegeben und weiterverarbeitet werden.

Die vorhandenen Filter (Tiefpass, Hochpass, Untergrundabzug, ...) wurden durch eine Routine zur Fourier-Transformation ergänzt. Da diese selbst auf einem Pentium-III-Computer mit 700 MHz doch recht langsam ist¹⁰, wurde zusätzlich für Bilder mit einer Breite von 2^n Datenpunkten ($n \in \mathbb{N}$) zusätzlich die Fast-Fourier-Transformation implementiert. Das Programm wählt, wenn möglich, automatisch die schnellere.

Insgesamt wurde neben der einfachen und effizienten Benutzung sehr viel Wert auf leichte Erweiterbarkeit und problemlosen Datenaustausch gelegt. Das Programm ist daher keinesfalls als abgeschlossen zu betrachten und es gibt noch eine lange „Todo“-Liste!

3.2 Einfluss der STM-Spitze

Die Qualität der gemessenen Daten hängt entscheidend vom Zustand (Form, Zusammensetzung, Stabilität) der STM-Spitze ab, genauer gesagt von ihrem Apex. Neben ihrer Form ist auch ihre chemische Zusammensetzung und Stabilität entscheidend. Für die vorliegende Arbeit wurden Wolfram-Spitzen aus 1,0 mm dickem Draht¹¹ hergestellt. Hierzu wurde mit NaOH (Konzentration: 2 mol dm^{-3}) eine Verjüngung geätzt, bis ein Drahtende auf Grund der Schwerkraft abreißt. Auf diese Weise erhält man eine – zumindest makroskopisch – symmetrische Spitze.

Der Spitzen-Apex kann bisher nur bei tiefen Temperaturen durch Aufnehmen und Absetzen einzelner Moleküle *gezielt* verändert werden (siehe Kapitel 2.2), was es ermöglicht, eine Oberflächenregion mit unterschiedlichem Kontrast abzurastern. Die genaue Form der Spitze bleibt allerdings im gesamten zugänglichen Temperaturbereich eine mehr oder minder unbekannte Größe.

Es gibt jedoch die Möglichkeit, Silicium-Carbid-Whisker (engl.: „Schnurrhaar“), d. h. lange dünne SiC-Nadeln auf Silicium-Oberflächen zu erzeugen, und mit diesen quasi umgekehrt die Spitze abzubilden [143]. Ein Beispiel ist in Abb. 3.6a und b dargestellt. Nach mehrma-

¹⁰Ist der Rechner schon abgestürzt?

¹¹Tungsten wire 1.0 mm diam., 99.99 %, Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, USA

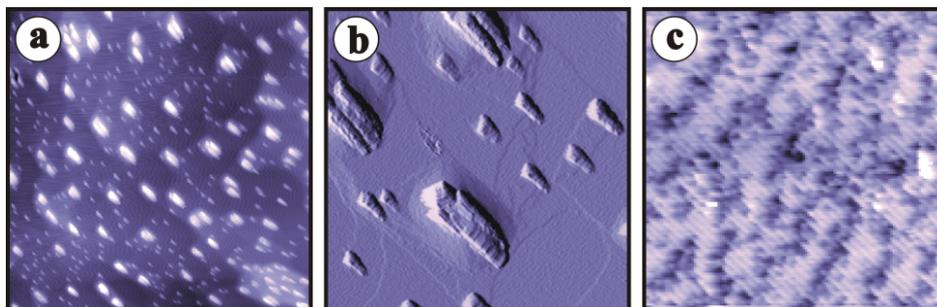


Abb. 3.6: STM-Bild der Si(001)-Oberfläche mit SiC-Whiskern; a: $1050 \cdot 1050 \text{ nm}^2$, Übersichtsbild mit normaler Höhenkodierung, auffällig sind die beiden deutlich unterschiedlichen Größen der Whisker (siehe Kapitel 7.1); b: $310 \cdot 310 \text{ nm}^2$, wegen der großen Höhenunterschiede wurden nicht die Höhen, sondern die Steigungen kodiert („Schattenwurf“), daher sind auch die Monostufen sichtbar; c: $33 \cdot 33 \text{ nm}^2$, Dimeren-Reihen verlaufen von links oben nach rechts unten; alle Bilder sind bei Raumtemperatur mit $U_T = 2100 \text{ mV}$, $I_T = 0,4 \text{ nA}$ aufgenommen.

ligem kurzen Heizen unter *Hochvakuum*-Bedingungen ist die Oberfläche mit vielen Erhöhungen übersät. Deutlich lassen sich dabei zwei Gruppen erkennen, die untereinander alle etwa dieselbe Höhe (um 3 nm bzw. 10 nm) und Breite besitzen und vermutlich bei den letzten beiden Heizzyklen entstanden bzw. weitergewachsen sind. Ausnahmslos sind sie alle gleichartig orientiert und haben jeweils sehr ähnliche Form. Wären diese Strukturen echt, müssten auch andere Orientierungen auftreten – aus Symmetriegründen zumindest solche, die demgegenüber um 90° gedreht sind. Sind die wahren Strukturen aber sehr dünn und hoch (also Whisker), so ist klar, dass die zufällig vorhandene Form der STM-Spitze von allen Whiskern eines Heizzyklus gleichartig abgebildet wird. Offensichtlich war also die Spitze in einer Richtung deutlich breiter.

Unabhängig davon ist die Spitze jedoch, da sie leicht abgeschrägt ist, in der Lage, in genügender Entfernung vom Whisker feine Strukturen aufzulösen, wie die Bereiche dazwischen zeigen [Abb. 3.6b]. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand stört die Form der weiter entfernten Teile der Spitze nicht. Abb. 3.6c zeigt diese Bereiche mit atomarer Auflösung. Hier verlaufen die typischen Si(001)- (2×1) -Dimeren-Reihen von links oben nach rechts unten. Die Defektstruktur (dunkle Streifen senkrecht zu den Dimeren-Reihen) wird in Kapitel 7.1 untersucht. Es sei hier noch angemerkt, dass eine im UHV präparierte Oberfläche keine derartigen Whisker zeigt [Kapitel 7].

Die Qualität der Messung muss also jedes Mal neu aus der Übereinstimmung der Bilder mit

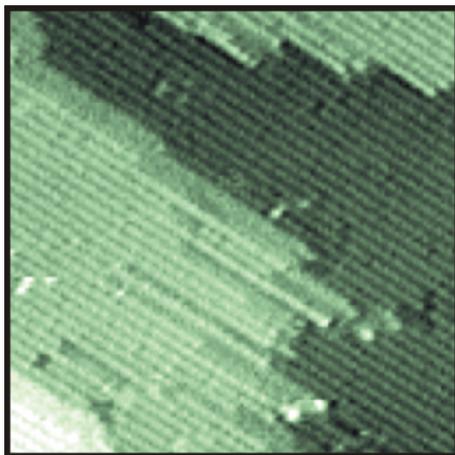


Abb. 3.7: STM-Bild der (gequenchten) Ir(110)- (1×2) -MR-Oberfläche, aufgenommen bei (410 ± 20) K; deutlich zu sehen ist das durch die Doppelspitze hervorgerufene „Echo“; $40 \cdot 40 \text{ nm}^2$; $U_T = -68 \text{ mV}$, $I_T = 0,3 \text{ nA}$.

den Erwartungen abgeschätzt werden. Bilder, die mehrfach dieselbe Struktur zeigen („Echos“), lassen auch ohne Whisker unter Umständen auf Doppel- oder gar Mehrfachspitzen schließen [Abb. 3.7].

Verrauschte Bilder sind häufig durch eine instabile Spitze zu erklären, bei der das oder die äußerste(n) Atom(e) des Apex nicht fest genug gebunden sind. Durch deren Verlagerung kommt es zu (auf der Zeitskala der Messung) abrupten Änderungen der Spitzenlänge und damit des Mess-Signals.

Durch wiederholte Messungen mit verschiedenen Spitzen können chemischer Einfluss, Instabilitäten und Spitzenform geändert und gegebenenfalls ausgeschlossen werden. Die Spitze kann hierzu zum einen komplett makroskopisch ausgetauscht, zum anderen aber auch lediglich mikroskopisch verändert werden. Für letzteren Fall wird die Spitze üblicherweise lokal leicht ins Material gedrückt. Mit etwas Glück ist sie dann stabiler und/oder schärfer. Durch Anlegen eines Stromes kann die hineingedrückte Spitze zusätzlich erwärmt und somit lokal geschmolzen werden. Beim Zurückziehen entsteht dann ein Flüssigkeitsfaden. Beim Abkühlen erstarrt dieser Faden und reißt durch weiteres Entfernen schließlich ab. Auch hierdurch kann die Spitze verbessert werden. Schließlich kann zwischen der im Messmodus befindlichen Spitze und der Probe eine hohe Spannung angelegt werden, was häufig ebenfalls zu einer Umlagerung der Apex-Atome führt. Durch den Kontakt mit der Probe gelangen im Allgemeinen Substrat-Atome an die Spitze.

Um die beschriebenen Einflüsse der Spitze abschätzen und letztlich ausschließen zu können, wurde sie regelmäßig mikroskopisch verändert und gelegentlich auch komplett ausgetauscht.

3.3 Thermische Drift

Auf Grund thermischer Drift (insbesondere direkt nach der Probenpräparation oder bei Hochtemperatur-Untersuchungen) und der relativ langen Messzeit für ein einzelnes Bild (im Bereich von einigen Minuten) wird die Oberfläche verzerrt abgebildet. Räumliche und zeitliche Information sind im STM-Bild also stets gemischt. Aus diesem Grund sind die erwarteten rechteckigen oder quadratischen Einheitszellen allgemein zu Parallelogrammen verformt. Bei den Hochtemperatur-STM-Experimenten ist die Drift typischerweise nach ein bis zwei Stunden hinreichend klein, um mit den Untersuchungen beginnen zu können. Durch aktives Heizen während der Messung (für Hochtemperatur-Untersuchungen ohnehin unerlässlich) kann man die Drift allerdings schon vorher stark vermindern.

3.4 Scan-Modi

Ein weiterer entscheidender Faktor für die Qualität der gemessenen Daten ist der Winkel, unter dem die Oberflächenstrukturen abgerastert werden. Für Ag(110), Au(110) und Ir(110) mit ihren rechteckigen Oberflächen-Einheitszellen bedeute im Folgenden *Orthogonal-Scan* ein Scan senkrecht zu den dichtgepackten Atomreihen, d. h. senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung, *Parallel-Scan* entsprechend parallel zu $[1\bar{1}0]$. Ein *Diagonal-Scan* sei ein Scan mit Winkeln um 45° .

Falls nicht anders angegeben, sind bei allen STM-Bildern die Daten zeilenweise von oben nach unten aufgenommen, innerhalb der Zeilen von links nach rechts.

