
Experimentelles

In diesem Kapitel wird zunächst kurz das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie erläutert. Danach folgt eine Beschreibung der Meßkammern, in denen die Experimente dieser Arbeit durchgeführt wurden. Zum Schluß wird die Präparation des Platin(111)- und des Rhodium(111)-Einkristalls erläutert.

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Als wesentliche Untersuchungsmethode dieser Arbeit wurde die Rastertunnelmikroskopie verwendet. In diesem Abschnitt soll kurz die Funktionsweise dieser Methode erklärt werden, ausführlichere Erklärungen finden sich in einschlägigen Lehrbüchern, z.B. [42–45].

Die Technik der Rastertunnelmikroskopie wurde 1981 am IBM Forschungslabor Zürich von Binnig, Rohrer, Gerber und Weibel entwickelt [12,13]. Man nähert dabei eine Metallspitze an die zu untersuchende elektrisch leitende Fläche bis auf einen Abstand d im Ångström-Bereich an. Legt man zwischen Spitze und Probe eine elektrische Spannung U an, fließt durch den quantenmechanischen Tunneleffekt ein Strom I , obwohl die Spitze die Probe noch nicht berührt. Nach der Theorie für eine rechteckige Tunnelbarriere gilt für diesen Tunnelstrom

$$I \propto U e^{-2kd} , \quad (2.1)$$

wobei k die inverse Abfallslänge der Wellenfunktionen im Vakuum ist¹. Mit einer effektiven Barrierehöhe ϕ , die etwa der mittleren Austrittsarbeit der beiden Elektroden entspricht, gilt Gleichung (2.1) auch für die Geometrie des STM. Nach der Theorie von Tersoff und Hamann [46,47] ist dabei der Tunnelstrom proportional zur lokalen Zustandsdichte (LDOS²) der Probe. Rastert man nun mit der Metallspitze die Oberfläche bei konstantem Tunnelstrom ab (*constant current*-Modus), so muß man den Abstand der Spitze d nachregeln, um jeweils den gleichen Strom I zu erhalten. Die Spitze wird dabei mit Piezokeramiken über die Oberfläche geführt. Zeichnet man nun das ortsabhängige Regelsignal auf, so erhält man ein topographisches Abbild der Oberfläche. Alternativ kann man auch den Abstand zwischen Spitze und Probe konstant halten und die Änderung des Stromes aufzeichnen (*constant height*-Modus). Alle STM Bilder dieser Arbeit wurden im *constant current*-Modus aufgenommen.

Für die Auswertung der topographischen Daten (ein zweidimensionales Skalarfeld) wurde ein am Fritz-Haber-Institut weiterentwickeltes Programm unter UNIX benutzt (vgl. [48]). Es bietet die Möglichkeit, eine Ebene oder ein hyperbolisches Paraboloid an die Daten anzupassen und von ihnen abzuziehen. Auf diese Weise können Störungen z.B. durch Temperaturdrift oder aufgrund der relativen Schräge der Probe zur x-y-Führungsebene der Spitze bis zur zweiten Ordnung eliminiert werden. Einem selektierbaren Höhenbereich kann dann ein Graukeil zugeordnet werden, ein bestimmter Grauwert entspricht bei dieser linearen Zuordnung einem bestimmten Höhenintervall („standardcolor“). Dem selektierten Höhenbereich kann auch eine nichtlineare Grauskala zugeordnet werden („autocolor“). In diesem Fall werden verschiedenen Höhenbereichen die Grauwerte so zugeordnet, daß alle Grauwerte im Bild die gleiche Fläche beanspruchen. Eine eindeutige Zuordnung Grauwert–Höhe ist nun nicht mehr möglich, jedoch werden dadurch kleine Höhenunterschiede besser hervorgehoben. In manchen Fällen führt das zu einer Informationserhöhung für den Betrachter. Durch eine eigene Weiterentwicklung der verwendeten Software wird in dieser Arbeit erstmals von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, verschiedenen Terrassen verschiedene Graukeile, entweder „standardcolor“ oder „autocolor“, mit unterschiedlichen Anfangs- und Endgrauwerten zuzuordnen.

2.2 Das Tieftemperatur-STM

Das Meßsystem, das das temperaturvariable Tieftemperatur-STM enthält, wurde im Rahmen der Dissertation von Gritsch [49] entworfen und besteht aus einer kupfergedichteten Edelstahlkammer, in der mit einer Turbomolekularpumpe (Turbovac 150, Fa. Leybold-Heraeus) mit vorgeschalteter Diffusions- (Leybodiff 30L, Fa. Leybold-Heraeus) und Drehschieberpumpe

¹ $k = \hbar^{-1}(2m\phi)^{1/2}$, ϕ : Barrierehöhe [46].

²Engl. local density of states.

(EDM 12, Fa. Edwards) ein Ultrahochvakuum (UHV) mit einem Basisdruck von $< 10^{-10}$ mbar erzeugt wird. Als zusätzliche Pumpen stehen eine Titansublimationspumpe und eine Ionengetterpumpe (NIZ-3-S, Fa. Leybold-Heraeus) zur Verfügung. Die Bestimmung der Restgaszusammensetzung und die Überprüfung der Reinheit der verwendeten Gase können mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Prisma, Fa. Balzers) durchgeführt werden, der Gesamtdruck wird mit einem Ionisationsmanometer (VT 971-0015, Fa. Varian) gemessen. Mit dem Quadrupolmassenspektrometer ist es auch möglich, Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) durchzuführen, wobei beim Heizen der Probe gleichzeitig das Massesignal und die Proben temperatur aufgezeichnet werden. Die gesamte Meßkammer ist auf pneumatisch gefederten Füßen (XL-A, Newport Corporation) gelagert, um bei den STM-Experimenten das System gegen Gebäudeschwingungen zu isolieren. Als oberflächensensitive Analysemöglichkeiten stehen ein Auger-Elektronen-Spektrometer mit cylindrical-mirror-analyser (Fa. Varian) sowie ein System zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) mit einer vier-Gitter-Optik (Fa. Varian) zur Verfügung. Für die Aufnahme der Reflexintensitäten wurde eine Peltier-gekühlte digitale Hochleistungs CCD-Kamera (CCD-6012P, Fa. Sensicam) mit dem Softwaresystem AIDA 95 (Fa. VSI GmbH) verwendet. Die für die Probenpräparation und die Experimente notwendigen Gase (O_2 , Reinheit 4.8; H_2 , Reinheit 5.0; Ar, Reinheit 5.0, alle Fa. Messer Griesheim) werden über Leak-Ventile (Fa. Varian) in die Meßkammer dosiert.

Der zu untersuchende Einkristall ist mit Tantal-Blechstreifen (0.1 mm Stärke) auf einen Molybdänteller befestigt, der in einen Manipulator geklemmt werden kann. Für die Präparation wird die Probe mittels einer Elektronenstoß-Heizung auf Temperaturen > 1000 °C geheizt und von einer Ionen-Kanone (Fa. Varian) mit Ionen beschossen. Nach der Präparation wird die Probe mittels eines Wobblesticks in das STM übergeben. Der Probenhalter im STM ist über Kupferlitzen mit einem Flüssig-Helium-Kryostaten verbunden, wodurch die Probe auf minimal 60 K abgekühlt wird. Gleichzeitig kann mit einer Strahlungsheizung von der Rückseite her gegengeheizt werden, so daß jede Temperatur bis zu 300 K konstant eingestellt werden kann. Die Temperatur der Probe wird sowohl im Manipulator als auch im STM über zwei an die Einkristallrückseite geschweißte Ni- und NiCr-Drähte als Thermoelement (Chromel-Alumel, Typ K) gemessen.

Das Rastertunnelmikroskop ist vom Typ „beetle“ [50, 51] und wurde von Schuster und Winterlin gebaut. Einzelheiten über den Aufbau und die Funktionsweise des Mikroskops finden sich in Ref. [52]. Gescannt wurde im „up-and-down“-Modus, bei dem eine symmetrische Dreiecksspannung der Frequenz f_y ($\approx 10^{-2}$ Hz) als Zeilenvorschub angelegt wurde. Gleichzeitig wurden die Bildspalten mit der Frequenz f_x (≈ 10 Hz) gescannt.

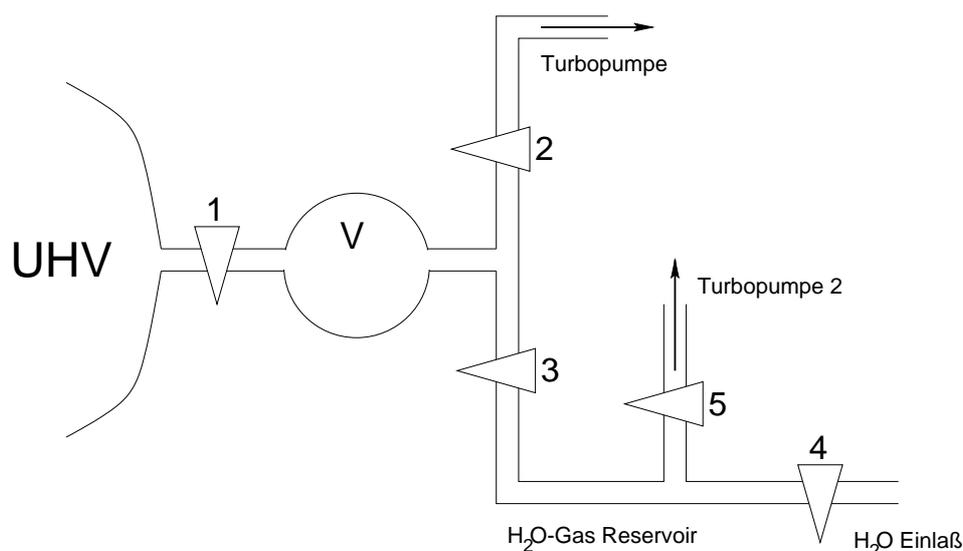


Abb. 2.1: Das Volumen V ist mit drei Nupro-Ventilen (1-3) von der UHV-Kammer, einer Turbomolekularpumpe und dem H_2O -Gas-Reservoir abgetrennt. Die Ventile 3, 4 und 5 dienen der Herstellung von Wassergas in den diese Ventile verbindenden Rohrleitungen. Der Druck im Volumen V wird mit einem kapazitiven Manometer bestimmt.

2.3 Das Video-STM

Das zweite Meßsystem besteht ebenfalls aus einer kupfergedichteten UHV-Edelstahlkammer mit einem Basisdruck $< 10^{-10}$ mbar. Das gleiche Pumpsystem und die gleichen Analysemöglichkeiten wie in der im vorherigen Abschnitt beschriebenen ersten Meßkammer stehen zur Verfügung. Die Komponenten unterscheiden sich lediglich geringfügig, eine detaillierte Beschreibung findet sich in Ref. [53]. Das VSTM ist ein Hochgeschwindigkeits-STM („Video-STM“), das von Winterlin [53] gebaut und von Trost und Renisch weiterentwickelt worden ist [15, 54]. Man kann mit diesem STM Bilder mit einer Zeilenfrequenz von bis zu 5 kHz aufnehmen.

Für die Messungen in Kapitel 3.4 wurde die Kammer geringfügig umgebaut (Abb. 2.1). Um ein bestimmtes Volumen H_2O -Gas möglichst instantan in die Meßkammer fluten lassen zu können, wurde die eigentliche UHV-Kammer mit einem zweiten, im Vergleich dazu sehr kleinen, Volumen V verbunden. Die Verbindung kann mit einem Nupro-Ventil (1) schnell geöffnet werden. Mit einer Turbomolekularpumpe kann das Volumen V separat abgepumpt werden (2) und über eine Verbindung zum H_2O -Reservoir mit gasförmigen Wasser befüllt werden (3). Der Gesamtdruck im Volumen V kann über ein kapazitives Manometer (Fa. Edwards) gemessen werden.

Für die Herstellung eines Reservoirs von gasförmigem Wasser wurde zuerst das Volu-

men zwischen den Ventilen 3, 4 und 5 mit einer zusätzlichen Turbomolekularpumpe abgepumpt. Mit einem Gasbrenner wurde das Rohr ausgeglüht, um Restadsorbate von den Wänden zu desorbieren. Anschließend wurde in einem Glaskolben Tri-Dest-Wasser (System Milli-Q Gradient-A10, Fa. Millipore) ausgefroren. Der Glaskolben wurde an Ventil 4 angeflanscht und evakuiert. Danach wurde das Ventil 5 zur Pumpe geschlossen und das Wassereis wieder aufgetaut. Im Volumen zwischen den Ventilen 3, 4 und 5 befindet sich dann H₂O-Gas mit einem Druck, der dem Dampfdruck von Wasser bei Raumtemperatur entspricht (15 mbar). Nach dem Schließen von Ventil 4 hat man so einen Wassergas-Vorrat für die Experimente. Über Ventil 3 wird das Volumen V bis zum gewählten Druck gefüllt.

2.4 Präparation der Einkristall-Oberflächen

Der in dieser Arbeit verwendete Pt(111)-Einkristall war vorher bereits in mehreren Experimenten in Verwendung [17, 18, 55–57], die Grundpräparation war daher bereits abgeschlossen. Vor jeder Messung erfolgte die Reinigung der Oberfläche zuerst durch Ionenbeschuss (Sputtern) bei kalter Probe mit 1 keV Ar⁺-Ionen (2×10^{-5} mbar Ar-Hintergrunddruck), der Probenstrom war dabei ca. 2 μ A. Zum Ausheilen der dadurch entstandenen Defekte wurde die Probe bei 1100 K getempert. Kohlenstoffausscheidungen wurden danach durch Oxidieren entfernt. Dabei wurde die Probe in 2×10^{-7} mbar Sauerstoff für mindestens 90 min bei $T = 680$ K getempert. Die so präparierte Probe zeigte im LEED ein scharfes (1×1)-Beugungsbild, im Auger-Spektrum waren die Verunreinigungen unterhalb der Nachweisgrenze.

Für die Untersuchungen auf der Rhodium(111)-Fläche mußte ein neuer Einkristall präpariert werden. Dafür wurde ein (110)-orientierter Rhodium-Einkristallstab (Reinheit 99.99%) senkrecht zur (111)-Richtung ($\pm 0.5^\circ$) geschnitten. Die Oberfläche wurde anschließend mechanisch unter Verwendung einer Diamantpaste der Körnung $0,25 \mu\text{m}$ und der Lösung Lubricantblau (Fa. Struers) poliert. Als Präparationsmethode für die (111)-Oberfläche findet sich in der Literatur vor allem eine Kombination von Oxidations- und Sputterzyklen [58–63]. Für das Sputtern wird ein Probenstrom von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei einer Beschleunigungsspannung von 1–2 keV und einer Temperatur von 300–1000 K angegeben, für das Oxidieren eine Temperatur von 670–1300 K bei einer O₂-Atmosphäre von 10^{-7} bis 10^{-6} mbar. Für das Glühen wird eine Temperatur von 1250 K bis 1300 K berichtet. An diesen experimentellen Werten orientierte sich die Grundpräparation. Der Kristall war beim Polieren und bei der Befestigung auf den Molybdän-Probenteller zwangsläufig geringen mechanischen Belastungen ausgesetzt, die zur Bildung von Versetzungen führen. Um diese Gitterdefekte auszuheilen und den Kristall zu rekristallisieren, wurde der Kristall nach dem Einbau in die UHV-Apparatur zunächst für sechs Stunden bei einer Temperatur von 1480 K geglüht. Bei dieser Temperatur, die $2/3$ der

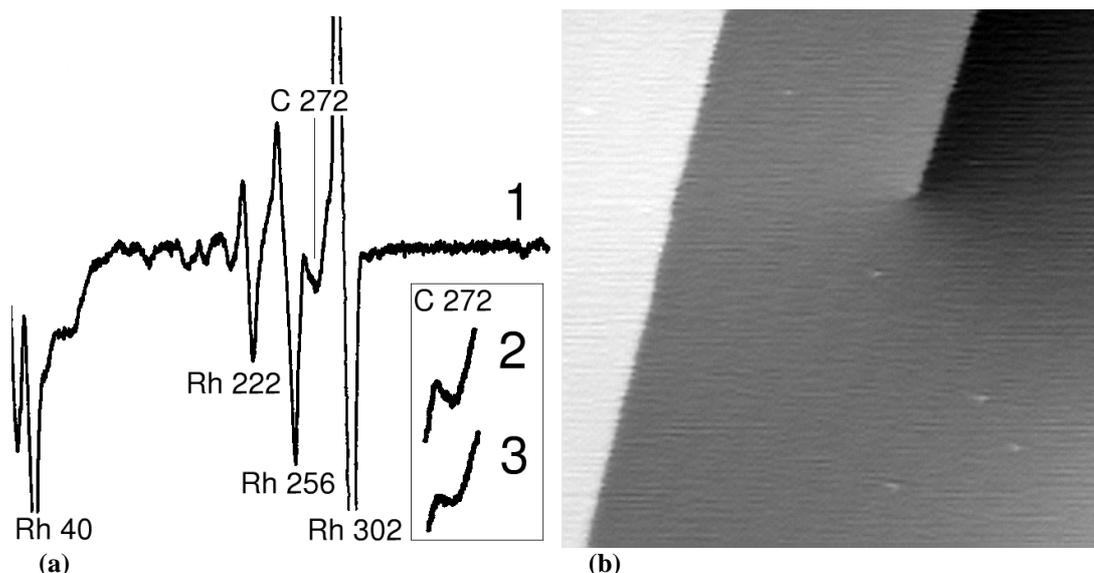


Abb. 2.2: **a)** AES Spektrum des Rh(111)-Einkristalls nach Einbau in die Meßkammer und (1) nach Glühen bei 1480 K für eine Stunde und Oxidieren in 2×10^{-7} mbar O_2 -Atmosphäre bei 700 K für sechs Stunden, (2) nach darauffolgendem Sputtern (1 keV Ar^+ , 2×10^{-5} mbar) für 20 Minuten, (3) nach anschließender Oxidation in 2×10^{-7} mbar O_2 -Atmosphäre bei 700 K für zwei Stunden. **b)** STM-Bild der fertig präparierten Rh(111)-Fläche. In der rechten oberen Bildhälfte ist eine Schraubenversetzung zu sehen, die Versetzungslinie läuft in $[111]$ -Richtung. Die vertikale Linie in der linken Bildhälfte ist eine monoatomare Stufe der Rh(111)-Fläche. Bildgröße $1200 \text{ \AA} \times 1200 \text{ \AA}$, $U = -0,11 \text{ V}$, $I = 1 \text{ nA}$.

Schmelztemperatur entspricht, heilen Defekte erfahrungsgemäß am besten aus [64]. Abbildung 2.2a-1 zeigt das AES Spektrum nach dieser ersten Grobbehandlung. Als Verunreinigung stellt man vor allem Kohlenstoff fest. Für die Reinigung wurde die Oberfläche zunächst mit 1 keV Ar^+ -Ionen für 20 Minuten gesputtert, Abbildung 2.2a-2 zeigt das AES-Spektrum nach dieser Behandlung. Der Kohlenstoffpeak bei 272 eV wurde durch das Sputtern nicht wesentlich reduziert. Anschließendes Oxidieren in 2×10^{-7} mbar O_2 bei 700 K für zwei Stunden führte jedoch zu einer wesentlichen Abnahme der Kohlenstoffkonzentration auf der Oberfläche (Abb. 2.2a-3). Diese Kombination aus Sputtern, Oxidieren und Glühen wurde zyklisch wiederholt, bis auf der Oberfläche durch AES keine Verunreinigungen mehr feststellbar waren. Begleitende LEED-Messungen zeigten zunächst breite Grundgitterreflexe, entsprechend einer geringen Größe defektfreier Rh(111)-Bereiche. Mit fortschreitender Präparationsdauer wurden diese Reflexe zunehmend schärfer, bis sich schließlich ein befriedigendes Beugungsbild ergab.

Nachdem die Grundpräparation abgeschlossen war, wurde der Kristall vor jedem Experiment zunächst bei Raumtemperatur mit 1 keV Ar^+ -Ionen (2×10^{-5} mbar Ar-Hintergrund-

druck) gesputtert. Um Sputterdefekte auszuheilen, wurde dann der Kristall kurz (max. zwei Minuten) auf 1350 K geheizt. Diese Hochtemperaturbehandlung wurde kurz gehalten, da in der Literatur von einer Segregation von Kohlenstoff an die Oberfläche berichtet wird. Danach wurde der Kristall bei 700 K in einer O₂-Atmosphäre von 2×10^{-7} mbar oxidiert. Nach dieser Behandlung ist auf der Rh(111)-Oberfläche durch AES und STM keine Verunreinigung nachzuweisen. Insgesamt dauerte die Präparation der Rh(111)-Fläche ca. 3 Monate. Abbildung 2.2b zeigt ein $1200 \text{ \AA} \times 1200 \text{ \AA}$ großes STM-Bild der fertig präparierten Rh(111)-Fläche. Rechts oben ist eine Schraubenversetzung in [111]-Richtung zu sehen, die vertikale Linie in der linken Bildhälfte ist eine monoatomare Stufe der (111)-Fläche.

