

3 Experimentelle Methoden

3.1 Experimenteller Aufbau

Die BEEM-Experimente wurden mit einer UHV-Anlage und einer BEEM-STM-Apparatur durchgeführt, die nach einem Entwurf von Mario Dähne in den feinmechanischen und elektronischen Werkstätten des Instituts gefertigt wurden. In der Dissertation von Andreas Bauer ist die Apparatur ausführlich beschrieben [21]. Zu Beginn dieser Arbeit war die Apparatur einige Jahre nicht verwendet worden und die Geräte mussten teilweise repariert und ergänzt werden. Im folgenden gebe ich eine kurze Zusammenfassung des Aufbaus der Apparatur und beschreibe dann die daran vorgenommenen Veränderungen.

3.1.1 Die UHV BEEM/STM-Anlage

Die UHV-Anlage besteht aus zwei unabhängigen über ein Plattenventil verbundenen Kammern, von denen eine für die Probenpräparation und die andere für die BEEM-Messung verwendet wird. Es gibt eine Probenschleuse mit 4 Probenlagerplätzen. Für den Transport der Probe innerhalb der Präparationskammer und von der Präparationskammer in die BEEM-Kammer gibt es zwei zueinander orthogonale Transferarme. Der längere davon ist mit elektrischen Kontakten ausgestattet, so dass die Probe auf diesem Arm resistiv geheizt werden kann. Andere wesentliche Komponenten der Präparationskammer sind ein Quadrupol-Massenspektrometer, eine LEED/AES-Apparatur und eine Schwingquarzwage. Die Kammern werden während der Messung mit Ionengetterpumpen und Kühl-Adsorptionspumpen gepumpt, sonst steht auch eine Turbopumpe zur Verfügung. Der Basisdruck beider Kammern liegt unterhalb von 5×10^{-11} mbar.

Die Kammern sind über ein langes dünnes Rohr verbunden, so dass die Kammern mechanisch weitgehend entkoppelt sind. Das STM/BEEM ist über eine doppelstufige Feder-aufhängung mit Wirbelstromdämpfung gegen die Schwingungen der Kammer isoliert. Der Aufbau der STM/BEEM-Apparatur ist sehr kompakt (siehe Abb.3.1). Die Probe wird auf einem Sockel mit einer Feder gehalten und kontaktiert. Dieser kann horizontal parallel zur Probenoberfläche um ca. 10 mm bewegt werden. Der Scan-Piezso befindet sich auf einem mit Inchworm-Motoren beweglichen Schlitten und kann lediglich senkrecht zur Probe bewegt werden. Es gibt eine Vorrichtung, um die Spitzen zu wechseln, sowie eine Spitzengarage mit 4 Plätzen und einer Elektronenstoßheizung, um die Spitzen zu reinigen. Auf Höhe des STM/BEEM gibt es ein großes (150 mm) Fenster, durch das die in situ-Kontaktierung der Probe und die Positionierung der STM-Spitze auf den kleinen Kontaktflächen mit Hilfe

3 Experimentelle Methoden

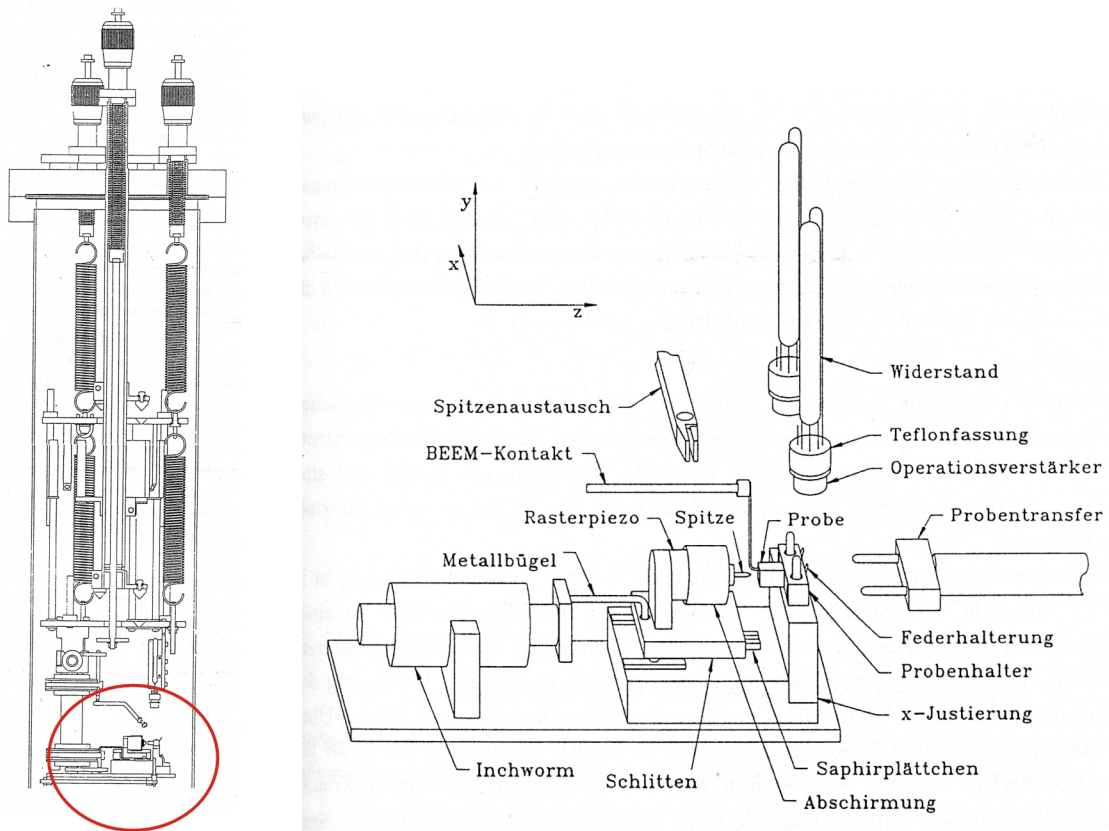


Abbildung 3.1: Die BEEM/STM-Apparatur. Links ist die UHV-Kammer mit der doppelstufigen Feder-Aufhängung des BEEM-STMs zu sehen. Die Position des BEEM/STMs ist rot markiert. In der Abbildung rechts ist das BEEM/STM im Detail dargestellt.

eines Long-Distance-Mikroskops kontrolliert werden kann. In der BEEM-Kammer befinden sich auch die beiden Vorverstärker für den STM- und BEEM-Strom.

3.1.2 Durchgeführte Veränderungen

Da die 10 Jahre alte analoge STM-Elektronik und der ebenso alte (nicht ersetzbare) IBM-Rechner bis auf kleine Reparaturen (und einen antiquarischen Ersatzteilkauf) bis heute zuverlässig funktionieren, wurden alle Messungen dieser Arbeit mit dem alten Aufbau durchgeführt. Die Elektronik wurde für Lock-In-Messung des BEEM-Signals erweitert (siehe Kap. 3.3.1). Das C-Messprogramm wurde ebenfalls ergänzt bzw. angepasst, um bei den mehrere Stunden dauernden Messungen parallel BEEM-Bilder und Spektren aufnehmen zu können.

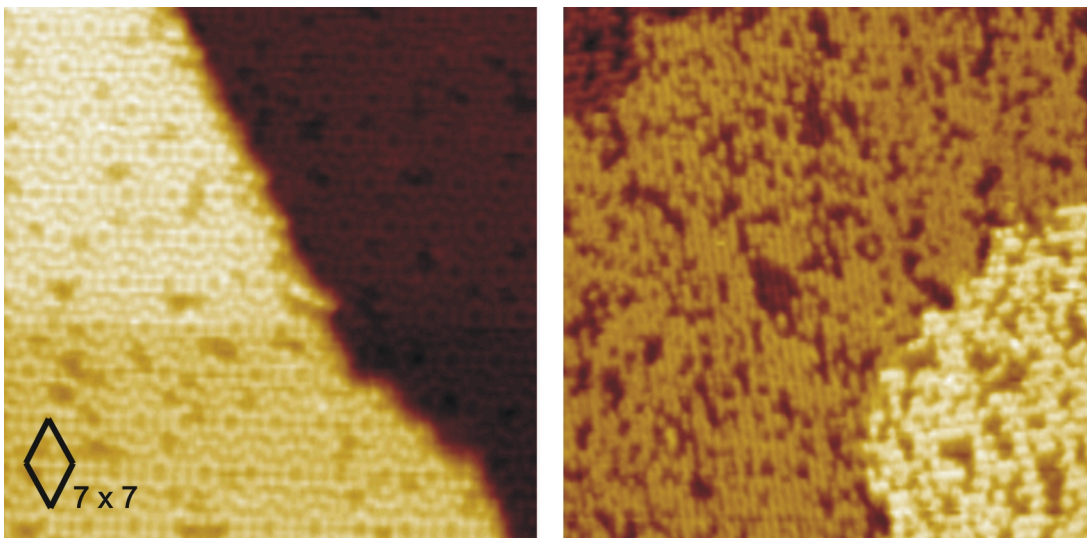


Abbildung 3.2: Neukalibrierung des STM-Scanpiezzos. Links: Aufnahme eines ca. $300 \times 300 \text{ \AA}$ großen Bereichs der Silizium(111) 7×7 -Oberfläche. Anhand einer Fouriertransformation der Silizium(111) 7×7 -Rekonstruktion wurden die x und y Komponenten des Scanpiezzos des STM neukalibriert. Die z-Komponente wurde an der Stufe mit Hilfe eines Histogramms neukalibriert. Rechts eine Aufnahme eines ca. $393 \times 393 \text{ \AA}$ großen Bereichs der Silizium(100)- (2×1) Rekonstruktion. Die Aufnahme wurde nach dem Umbau des STM/BEEM durchgeführt und demonstriert die verbesserte Auflösung die durch die Verminderung von Apparatschwingungen erreicht wurde.

Längerfristig soll die analoge Messelektronik durch digitale Messung ersetzt werden. Ein auch für diese Arbeit wichtiger Punkt war, dass es für wesentliche Komponenten des Aufbaus keine Ersatzteile mehr gibt. Daher wurde parallel zu den Messungen diese Veränderung betrieben. Es wurde eine Elektronik gebaut und ein vorhandenes STM-Messprogramm (Delphi und C) für die BEEM-Apparatur angepasst bzw. erweitert. Gerätespezifische Programmteile zur Inchwormansteuerung wurden komplett neuprogrammiert. Das Programm wurde getestet und ist einsetzbar.

Da der Scanpiezzo sich über die Jahre verändert hatte, wurde er mit Hilfe der Si(111)- 7×7 -Rekonstruktion (siehe Abb. 3.2 links) neukalibriert. Um die Schwingungsdämpfung des STMs zu verbessern wurden die vorhandenen relativ harten Federn der STM/BEEM-Aufhängung gegen weichere mit kleinerer Federkonstante ausgetauscht. Mit dieser Verbesserung konnte die Si(100) 2×1 -Rekonstruktion abgebildet werden, was zuvor mit dieser Apparatur noch nicht gezeigt worden war, siehe Abb. 3.2 (rechts).

Um Augerspektren der Praseodymoxid-Silizium-Strukturen aufnehmen zu können, wurde in die (sehr kleine) Präparationskammer zeitweilig unter Verzicht auf ein großes Fenster ein Cylindrical Mirror Analyser und eine 5 keV-Elektronenkanone eingebaut.¹ Für dieses

¹Da die Energien der Augerübergänge von Silizium (LMM bei 92 eV) und Praseodym (NOO bei 87 eV)

3 Experimentelle Methoden

Augerspektrometer wurde die komplette Elektronik in der Elektronikwerkstatt gebaut. Für die Messung wurde ein vorhandenes Lab-View-Programm verwendet.

Außerdem wurde eine kleine leicht umbaubare, vom anderen UHV-System völlig getrennte Testkammer aufgebaut. Diese ist mit einem Massenspektrometer und einem Schwingquarz ausgestattet. Sie wurde für die Reinigung, Reduktion und Lagerung des Praseodymoxidmaterials verwendet. Nach dem Einbau in die Präparationskammer mussten die Verdampfer so nur für eine wesentlich kürzere Zeit geheizt werden. Tests der Seltenerdoxid-Verdampfer wurden ebenfalls in dieser Kammer durchgeführt.

Für die Herstellung der Goldkontakte wurde eine Vorrichtung zur Positionierung der Aufdampfmasken neu hergestellt, und es wurden verschiedene Designs der Kontaktfelder ausprobiert. Die Herausforderung ist dabei, bei möglichst kleiner Kontaktfläche möglichst viele Kontakte auf der Probenoberfläche unterzubringen, so dass die Wahrscheinlichkeit, dass mehrere Kontakte der Probe, mindestens aber einer, sowohl mit dem BEEM-Kontakt als auch mit der STM-Spitze erreichbar sind, hoch ist. Als beste Variante hat sich eine Maske für parallele längliche Kontakte von 0,3 x 3 mm herausgestellt (siehe Abb. 3.3, links).

3.2 Präparation der Proben

In Abb. 3.3 ist der Aufbau einer Gold/Praseodymoxid/Silizium-Probe schematisch dargestellt. Der Siliziumkristall (hellgrau) ist in einen Molybdänprobenhalter (dunkelgrau angedeutet) eingeklemmt. Auf die im UHV thermisch präparierte Siliziumoberfläche wird ein Pr_2O_3 -Film (hellgrün) aufgedampft. Auf diesen Film werden mehrere Goldkontakte (gelbe Streifen) aufgedampft. Dann wird die Probe in die BEEM-Kammer transferiert. Dort werden die STM-Spitze und der BEEM-Kontakt dicht vor einen der länglichen aufgedampften Goldstreifen gebracht, was mit einem Mikroskop mit großem Arbeitsabstand durch ein Fenster der UHV-Apparatur kontrolliert wird. Die elektrische Kontaktierung des Siliziumsubstrats wird durch eine Feder am Probenhalters hergestellt.

Die Präparation der Gold/Silizium-Proben hat sich als entscheidend für die Qualität der Grenzfläche, die Intensität des BEEM-Signals, die Höhe der Barriere und die Beschaffenheit des Goldfilms herausgestellt (siehe Kapitel 4.1.1). Die Abhängigkeit des Probenwiderstands von der Präparation wurde in dieser Arbeit untersucht und wird in Kapitel 4 ausführlich beschrieben.

Neben diesen in situ hergestellten Proben wurden auch mit anderen Methoden präparierte Pr_2O_3 -Proben verwendet. So wurden einige der Proben ganz oder teilweise im

sehr ähnlich sind, lassen sich die beiden Elemente anhand dieser Übergänge nicht unterscheiden. Die nächsthöheren Übergänge sind der Praseodym MNN-Übergang bei 699 eV und der Silizium KLL - Übergang bei 1619 eV. Diese waren mit dem vorhandenen LEED/AES-Gerät nicht messbar.

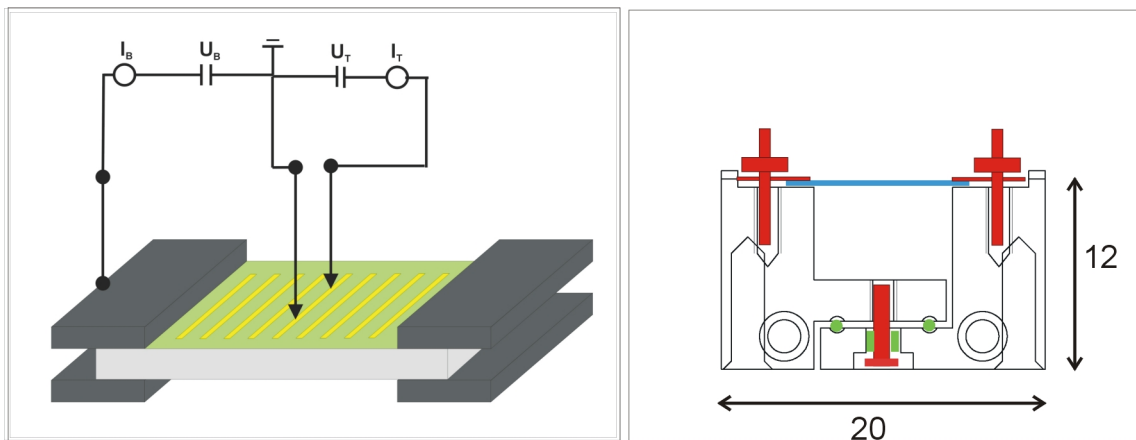


Abbildung 3.3: Links: Schematische Skizze der Probe: Der Siliziumkristall (hellgrau) ist in einen Molybdänprobenhalter (dunkelgrau) eingeklemmt. Auf die im UHV thermisch präparierte Siliziumoberfläche wird ein Pr_2O_3 -Film (hellgrün) aufgedampft. Auf diesen Film werden mehrere $3\text{ mm} \times 0,3\text{ mm}$ große Goldkontakte (gelbe Streifen) aufgedampft. Die elektrischen Kontakte für ein BEEM-Experiment sind mit schwarzen Linien angedeutet. Einer der Goldstreifen wird über einen in situ mit einem Inchworm-Motor angenäherten Golddraht geerdet (Pfeil), die STM-Spitze wird über denselben Goldstreifen gebracht. Die Kontaktierung des Halbleiters erfolgt über den Probenhalter. Rechts: eine Skizze des Molybdän-Probenhalters (Abmessungen in mm). Die Siliziumprobe ist in Blau angedeutet. Die roten Teile sind Schrauben, Plättchen und Muttern ebenfalls aus Molybdän, die grünen sind Saphirkugeln und ein Keramik-Ring, die zur Isolierung der beiden Hälften dienen.

3 Experimentelle Methoden

IHP Frankfurt/Oder hergestellt und dann in unsere Apparatur eingeschleust. Die Messungen an diesen Proben sind in Kap. 5.2.1 kurz beschrieben, wir konnten an diesen Proben aber kein BEEM-Signal detektieren, und sind daher zur in situ-Präparation von Proben übergegangen. Daher beschränkt sich die folgende Beschreibung der Präparation im wesentlichen auf die in situ hergestellten Proben. Bei der Präparation von Praseodymoxidfilmen stellte vor allem das Verdampfen der Oxide bei sehr hohen Temperaturen in der kleinen Präparationskammer (Durchmesser der Kammer 20 cm) eine Herausforderung dar. Dafür wurden mehrere Verdampfertypen ausprobiert.

Die Goldkontakte mussten im Hinblick auf die Treffsicherheit beim Kontaktieren und auf den Widerstand der Probe optimiert werden. Für ersteres sollten möglichst viele möglichst große Kontakte auf der Probe sein, für letzteres sollten die Kontakte möglichst klein sein. Der Kompromiss war die Anordnung in Streifenform und die Ausdehnung in einer Richtung.

3.2.1 Präparation der Silizium Oberflächen

Für die Experimente wurden einseitig polierte (111)- und (100)-orientierte mit Phosphor dotierte Silizium-Wafer von International Wafer Service verwendet. Die Wafer haben einen spezifischen elektrischen Widerstand von 1-10 Ωcm , was einer Dotierung von $10^{15}/\text{cm}^3$ entspricht [22]. Aus den ca. 0,5 mm dicken Wafern werden mit einem Diamantschneider ca. 5 mm \times 10 mm große Stücke geritzt und über einer Glaskante gebrochen. Die Stücke werden abwechselnd mit hochreinem Propanol und entionisiertem Wasser gespült, solange bis keine Tröpfchen mehr auf der Oberfläche verbleiben. Die letzte Spülung erfolgt mit hochreinem Ethanol.

Das Siliziumstück wird in einen Probenhalter aus Molybdän² geklemmt. Dabei liegt der Wafer seitlich auf zwei Flächen auf und wird mit flachen Molybdänplättchen von oben gefasst, die mit Hilfe einer Molybdän-Schraube festgezogen werden, siehe Abb. 3.3. Auf diese Weise erhält man einen guten elektrischen Kontakt zwischen Silizium und dem Probenhalter. Die beiden Kontaktstellen des Probenhalters sind elektrisch isoliert, so dass ein Strom durch die Probe geleitet werden kann, um den Wafer resistiv zu heizen.

Die weitere Präparation findet im UHV statt. Zunächst wird die Probe zur Reinigung mind. 12 Stunden lang bei 700 °C geheizt. Der Strom für die resistive Heizung der Probe beträgt (je nach Breite der Probe) 1-1,5 A.

Der nächste Schritt ist das Verdampfen der Siliziumoxidschicht auf der Probenoberfläche und darauf folgend die Präparation der Silizium(111)7 \times 7-Rekonstruktion. Wir haben zwei unterschiedliche Präparationen durchgeführt und verglichen, die wir als Hoch- und Niedertemperaturpräparation bezeichnen. Für die Hochtemperaturpräparation wurde die Probe auf Temperaturen bis zu 1100-1200 °C erhitzt, bei der Niedertemperaturpräparation bleiben die Temperaturen im Bereich unterhalb von 900 °C.

²Molybdän ermöglicht das Heizen der Proben auf 1150 °C bei sehr geringem Anstieg des Drucks. Dazu ist sorgfältiges (mehrtägiges) Ausgasen des Probenhalters nötig.

Für die Niedertemperaturpräparation wird die Probe nach dem 12-stündigen Ausgasen auf 700 °C für ungefähr 5 min auf eine Temperatur zwischen 850 °C und 900 °C geheizt, um die sich noch auf der Siliziumoberfläche befindende SiO₂-Schicht zu desorbieren. Anschließend wird die Temperatur in kleinen Schritten über 15 Minuten bis 700 °C gesenkt, um die Si(111)7×7-Oberflächen-Rekonstruktion auszubilden.

Für die Hochtemperaturpräparation wurde die Probe in vielen kurzen Heizschritten bei ansteigender Temperatur ausgegast, so dass sich jeweils die Probe aber nicht der Probenhalter und die Umgebung erhitzen. Dazwischen wurde die Probe jeweils wieder auf ca. 700 °C abgekühlt bis sich der Druck erholt hat. Typisch waren längeres Heizen bei 800 °C, 850 °C und 900 °C und jeweils mehrmaliges sehr kurzes (10-30 s) Heizen auf 1000, 1050, 1100 und 1150 °C. Jede der kurzen Heizschritte wurde solange wiederholt, bis keine Druckerhöhungen mehr auftraten. Danach wurde die Probe mehrmals für 30 Sekunden auf der Höchsttemperatur zwischen 1100 und 1200 °C gehalten, um die Oberfläche zu glätten und schwer zu verdampfende Verunreinigungen wie z.B. Carbide (bei 1180 °C) zu entfernen. Dann wurde die Probe auf 900 °C abgekühlt und von dort aus sehr langsam bis Raumtemperatur abgekühlt, so dass sich die 7×7-Rekonstruktion ausbildet. Die Silizium(111)7×7-Rekonstruktion ist bei Raumtemperatur stabil, für die Ausbildung der Rekonstruktion ist wegen des erheblichen Materialtransports an der Oberfläche aber eine erhöhte Temperatur von 600 °C bis 830 °C nötig, oberhalb von 830 °C verschwindet die Rekonstruktion. Die Hochtemperaturpräparation wurde auch verwendet, um Si(100)-(2×1)-Oberflächen (siehe Abb. 3.2) zu präparieren, die wir für Strukturen mit dicken Pr₂O₃-Filmen (Kap. 5.2.1) verwendet haben und die uns für Tests der apparativen Veränderungen dienten (Kap. 3.1.2). Diese Oberfläche ist defektanfälliger. Für eine defektfreie Präparation sind UHV-Bedingungen während des Heizens unerlässlich [33].

Die Probenheizung erfolgt für alle Schritte ausschließlich resistiv und wird durch die Höhe des Stroms geregelt, die Temperatur wird über ein Infrarotpyrometer gemessen. Die Qualität der Oberflächen wurde jeweils mit LEED geprüft.

3.2.2 Praseodymoxidfilme

Das Sesquioxid Pr₂O₃ wurde aus Pr₆O₁₁-Pulver (Alpha Aesar REacton 99,996 %) durch Erhitzen im UHV gewonnen. Das Pr₆O₁₁-Pulver wurde mit Hilfe eines gefalzten Papiers in einen Tiegel aus Wolfram oder Tantal gefüllt³ und mit einem Glasstab festgedrückt. Der Säuberungs- und Reduktionsprozess des Pulvers dauert mehrere Stunden bis Tage.⁴ Wenn der Druck sich trotz hoher Pulvertemperatur erholt, ist der Reduktionsprozess abgeschlossen. Im Tiegel befindet sich nun das Praseodym-Sesquioxid: Pr₂O₃. Als Kontrolle dient die

³Dabei sollte eine Feinstaubmaske verwendet werden und im Abzug gearbeitet werden, da das Pulver die Atemwege reizt.

⁴Die Dauer des Prozesses hängt zum einen von der Pulvermenge ab, zum anderen auch vom Sauerstoffpartialdruck, bei dem gearbeitet wird. Ein zu hoher Sauerstoffpartialdruck beschädigt Teile der Apparatur, wie z.B. die Verdampferglühwendel.

3 Experimentelle Methoden

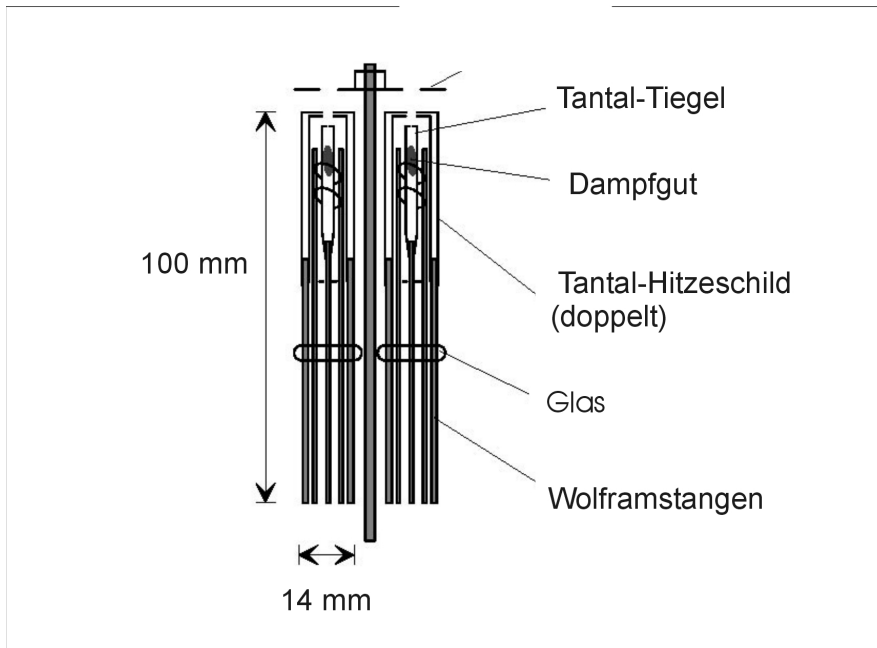


Abbildung 3.4: Glasisolierter Seltenerdverdampfer von E. Weschke et al. Abbildung aus [35]

Farbe des Pulvers: nur das Sesquioxid ist je nach Modifikation gelbgrün oder hellgrün, alle anderen Oxide von Praseodym sind braun oder braunschwarz.

Pr_2O_3 kann durch Erhitzen im UHV verdampft werden, der Dampf ist stöchiometrisch [34]. Um Pr_2O_3 zu verdampfen, sind hohe Temperaturen ($>1700^\circ\text{C}$) erforderlich. Der für die Pr_2O_3 -Verdampfung verwendete Verdampfer ist in Abb. 3.4 skizziert. Es handelt sich um einen kompakten Aufbau, der dennoch eine gute Abschirmung der Wärmestrahlung bietet. Für eine Aufdampfrate von ca. $1 \text{ \AA}/\text{min}$ waren Leistungen von ca. 80 Watt notwendig.⁵ Die Dampf rate wurde unmittelbar vor dem Aufdampfen mit einer Schwingquarzwage gemessen. Während des Aufdampfens wurde die Stabilität der Dampf rate anhand des Ionenstroms auf die Abschirmung des Verdampfers kontrolliert.⁶ Das Substrats wurde während des Aufdampfens durch resistive Heizung auf ca. 700°C gehalten.

Anders als die in situ hergestellten Filme wurden die vom IHP hergestellten Praseodymoxidfilme durch Verdampfen von teilreduziertem Pr_6O_{11} , also PrO_x mit $x > 1,5$ hergestellt.⁷ So erhält man eine sauerstoffangereicherte Anpassungsschicht für das epitaktische

⁵Beim Verdampfen von Gd_2O_3 , wofür noch höhere Leistungen notwendig sind (120-130 Watt), schmolz jedoch die Glasisolierung dieses Verdampfertyps. Für das Verdampfen von Gd_2O_3 war der wassergekühlte EFM-Verdampfer (omicron) besser geeignet. Hier muss die kleinste Tiegelgröße (Wolframtiegel) gewählt werden, um ausreichende Leistung aufbringen zu können.

⁶Dieser ist bei allen Seltenen Erden sehr hoch und liegt im mA-Bereich [36].

⁷Wie sich herausgestellt hat, wird nicht wirklich teilreduziertes Material verdampft. Die Reduktionsprozes-

Wachstum von Pr_2O_3 auf der Si(100) Oberfläche. Für die Ausbildung der Anpassungsschicht werden die reaktiven Sauerstoffkomponenten, die beim Verdampfen von Pr_6O_{11} frei werden, benötigt [37].⁸

3.2.3 Goldkontakte

Auf den auf Raumtemperatur abgekühlten Pr_2O_3 -Film wird abschliessend ein ca. 40 Å dicker Goldfilm aufgedampft. Dafür wird eine Schattenmaske verwendet, so dass mehrere elektrisch voneinander getrennte Kontakte nebeneinander auf derselben Probe entstehen.

Gold wurde zunächst aus einer Drahtschlinge aus Wolframdraht verdampft. Dazu wird der Golddraht über die Drahtschlinge gelegt und vorsichtig zu einem Tropfen aufgeschmolzen und davon verdampft. Diese Methode wurde in der Arbeitsgruppe zuvor für das Aufdampfen von Goldfilmen von wenigen Ångström Dicke verwendet [39]. Für die ca. 40 Å dicken Goldfilme stellten sich diese Verdampfer als zu kurzlebig heraus. Daher wurde später Gold aus einem Keramiktiegel verdampft, der von einer wassergekühlten Abschirmung umgeben war und der mit einer Glühwendel geheizt wurde. Die Dampfzonen wurden jeweils mit der Quarzmikrowaage an der Position der Probe kalibriert.

Die Aufdampfmaske ist aus einem dünnen Tantalblech gefertigt, in das längliche Löcher erodiert wurden. Sie ist auf einem Positionierfinger befestigt und kann über einen horizontalen z-Hub über den Verdampfer gebracht werden. Die Probe wird durch Sichtkontrolle über der Maske positioniert. Die für die meisten Experimente verwendeten Kontakte sind 3 mm × 0,3 mm groß und haben somit eine Fläche von 0,9 mm². Einige der Widerstandsmessungen in Kapitel 4 wurden an Proben mit ovalem Kontakt gemessen. Dieser hat eine Ausdehnung von ca. 3 mm × 2 mm und eine Fläche von 5,1 mm². Die vertikale Länge der Kontakte von 3 mm reicht aus, um den BEEM-Kontakt und die STM-Spitze übereinander anzuordnen. In horizontaler Richtung liegen die Streifen so dicht, dass immer mindestens einer innerhalb des Bewegungsspielraums des STMs von ca. 10 mm erreichbar ist. Wichtig ist außerdem, dass die Streifen nicht bis an den Rand der Probe reichen, da sonst Kurzschlüsse über die defektreichen Randbereiche entstehen können.

An einigen der Au/Si-Proben wurden nach den Widerstands- und BEEM-Messungen noch LEED- und AES-Messungen durchgeführt. Sowohl im LEED als auch im AES-Signal kann man eine Oszillation des Signals sehen, wenn man die Probe während der Messung

se laufen bei niedrigeren Temperaturen ab als die Verdampfung, d.h. das Pulver wird zuerst vollständig reduziert, erst dann setzt das Verdampfen ein. In der MBE-Anlage des IHP wurde das Pr_6O_{11} -Pulver in einem wassergekühlten Kupfertiegel direkt mit einem Elektronenstrahl geheizt. Durch den Temperaturgradienten zwischen dem Pulver in der Nähe der gekühlten Tiegelwand und dem vom Strahl erhitzten Teil des Dampfzuges laufen die Reduktionsprozesse unterschiedlich schnell ab, und Verdampfung und Reduktion können parallel ablaufen.

⁸ Anders als zunächst vom IHP angenommen, sind die reaktiven Sauerstoff-Komponenten eventuell nicht in großer Menge für die Epitaxie von Pr_2O_3 und die Ausbildung der Anpassungsschicht nötig. In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung wurde epitaktisches Pr_2O_3 auf Si(100) mit der Anpassungsschicht beim Verdampfen von Pr_2O_3 erhalten [38].

senkrecht zu den Gold-Streifen bewegt. So beobachtet man bei einer Au/Si Probe zwischen den Goldstreifen die Si(111)7×7-Überstruktur, auf den Goldstreifen einen 1×1-Reflex auf dem LEED-Schirm.

3.3 BEEM-Messung

Nach der Präparation wird die Probe über einen Transferarm in die Messposition im STM gebracht, wo der Probenhalter von einer Metallfeder fixiert und elektrisch kontaktiert wird. Das BEEM/STM ist durch eine zweistufige Federaufhängung mit Wirbelstromdämpfung von mechanischen Schwingungen entkoppelt. Es lässt sich arretieren, so dass es fest mit der Kammer verbunden ist. Manipulationen wie Proben transfer von der Präparationskammer in die Messposition, Wechsel der STM-Spitzen und die grobe Positionierung der Probe bezüglich der STM-Spitze und des BEEM-Kontakts werden in der arretierten Position durchgeführt. Für die Sichtkontrolle gibt es zwei kleine (35 mm) und ein großes (150mm) UHV-Fenster, letzteres bietet ungefähr die in Abb. 3.1 skizzierte Ansicht. Dort wird das Long-Distance-Mikroskop angebracht, mit dem die Positionierung von BEEM und STM auf den kleinen Kontaktstreifen der Probe kontrolliert wird. Während der Messung werden die Fenster lichtdicht verdeckt, um Fotoströme zu verhindern.

Die STM-Spitze und der BEEM-Kontakt (ein Golddraht, Durchmesser 0,1 mm) werden nahe an die Probenoberfläche gebracht und mit Hilfe des Mikroskops und einer leistungsstarken Schwanenhalslampe dicht vor einem Kontaktstreifen der Probe positioniert. Dann wird die Arretierung des STMs gelöst, so dass es schwingungsentkoppelt ist. Der BEEM-Kontakt wird mit einem Inchwormmotor vorsichtig nah an den Goldstreifen gefahren. Dann wird das BEEM verdunkelt, und die Probe auf eine kleine Spannung gelegt. Nun wird der BEEM-Kontakt mit Einzelschritten weiterbewegt, bis der elektrische Kontakt hergestellt ist und ein messbarer Strom fließt. Durch Aufnahme einiger $U - I$ Messdaten nahe dem Spannungsnullpunkt wird der Widerstand des Kontaktes bestimmt. Die Widerstandsmessung wird für alle erreichbaren Kontakte auf der Probe durchgeführt. Dafür müssen jeweils STM- und BEEM zurückgezogen und die Federaufhängung arretiert werden, um das Probenpodest mithilfe einer Stellschraube ein kleines Stück h

orizontal bewegen zu können.

Für eine BEEM-Messung muss die STM-Spitze an denselben Kontaktstreifen gebracht werden, wiederum mit Hilfe des Mikroskops. Dafür wird der BEEM-Kontakt zunächst wieder gelöst, um mechanische Beschädigungen des Kontakts zu vermeiden. Erst wenn beide Kontakte sehr knapp vor dem selben Kontakt platziert sind, wird die Kammer wieder verdunkelt, der BEEM-Kontakt elektrisch hergestellt und anschließend auf Nullstrom geregelt. Die Annäherung der STM-Spitze bis zum Einsatz des Tunnelstroms wird vom Messprogramm kontrolliert.

Die elektrische Schaltung der Proben-Kontaktierung ist in Abb. 3.5 skizziert. Die Messwerte werden innerhalb des UHV verstärkt und dann zur Messelektronik übertragen. Die

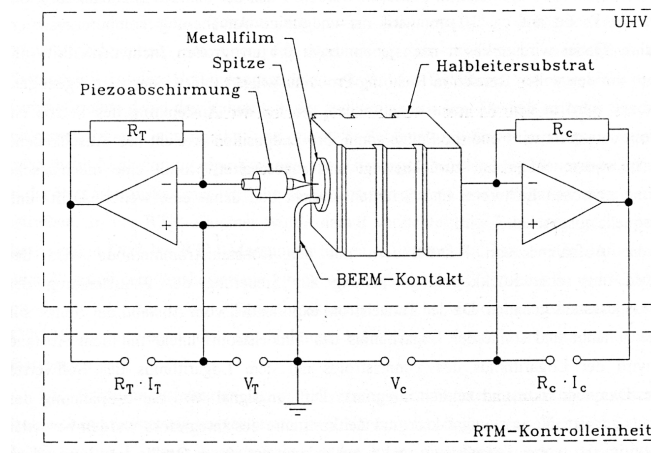


Abbildung 3.5: Die Schaltung für die Messung von Tunnelstrom I_T und Kollektorstrom I_C . (Abb. aus [21])

Abstandsregelung der STM-Spitze von der Probenoberfläche und die Übertragung der Messdaten an den Rechner werden von der analogen Messelektronik (Details siehe [21]) übernommen.

3.3.1 BEEM-Messung bei kleinen Probenwiderständen

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Proben hatten einen wesentlich geringeren Widerstand als $1\text{ M}\Omega$, was als Voraussetzung für BEEM-Messungen gilt [2]. Bei Widerständen kleiner als $1\text{ M}\Omega$ ist das Rauschen größer als 1 pA , und somit selbst bei Proben mit hoher Transmissionsrate von ballistischen Elektronen wie Gold/Si von derselben Größenordnung wie die zu messenden Ströme. Um auch an niederohmigen Proben BEEM-Messungen durchführen zu können, muss daher eine Technik verwendet werden, die das Signal von vergleichbar starkem Rauschen trennen kann. Dies kann mit einem Lock-In-Filter erreicht werden. Im folgenden wird zunächst das bei niederohmigen Proben auftretende Rauschen beschrieben, danach folgt ein Abschnitt, der die Realisierung einer Lock-In-Methode an unserer Apparatur beschreibt.

Rauschen

In allen Vielteilchensystemen gibt es Rauschen: Schwankungen der Messgrößen, die teilweise von grundlegendem Charakter und nicht reduzierbar sind, wie das thermische Rauschen, teilweise aber auch die Unvollkommenheit der Messaufbauten bzw. die Veränderungen der Umgebung (Temperaturschwankungen) widerspiegeln. Außer dem thermischen Rauschen

3 Experimentelle Methoden

tritt in elektronischen Schaltungen das Schrotrauschen (statistische Schwankungen aufgrund der diskreten Natur der Elektronen) auf. Beide haben eine frequenzunabhängige Intensität ("weißes Rauschen"). Zusätzlich gibt es in allen elektronischen Bauteilen das sogenannte Flickerrauschen, dessen Ursache in Materialveränderungen liegt. Das Flickerrauschen ist nicht frequenzunabhängig und dominiert vor allem bei langsamen Messungen. Weil das Frequenzspektrum näherungsweise mit $1/f$ geht, wird es auch als $1/f$ -Rauschen bezeichnet.

Beim BEEM-Experiment ist das zu messende Signal der ballistische Strom, der vom Metallkontakt über die Energiebarriere in den Halbleiter fließt, ein Gleichstromsignal. Außer den ballistischen Elektronen gibt es andere Ströme, die sich dem Signal überlagern. Zunächst fließt bei zu geringem ohmschem Widerstand der Probe ein Teil des Tunnelstroms nicht über den Erdkontakt, sondern durch die Probe. Dies resultiert in einem Offset. Außerdem überlagern sich dem Signal Rauschen unterschiedlicher Ursachen. Weißes Rauschen lässt durch zeitliches Mitteln der Daten reduzieren. Am auffälligsten und am schwersten zu beseitigen ist jedoch das niederfrequente $1/f$ Rauschen ("sudden jumps" [16]), das in BEEM-Spektren sehr gut als Verschiebung des gesamten Spektrums zu erkennen ist (siehe Abb. 3.6). Es handelt sich dabei um Veränderungen im Messaufbau, d.h. in den elektrischen Bauteilen wie den Operationsverstärkern oder den elektrischen Kontakten.

Lock-In-Realisierung

Eine Möglichkeit einen großen Teil des Rauschens - auch des $1/f$ -Rauschens- auszufiltern ist ein Lock-In-Verstärker. Der Lock-In-Verstärker misst nur Signale, die die Periodizität eines Referenzsignals besitzen, das heißt Offsetströme, niederfrequentes Rauschen und hochfrequentes Rauschen werden ausgefiltert. Zusätzlich kann man mit einem phasensensitiven Lock-In-Filter das Signal von induzierten Strömen trennen. Da das BEEM-Signal ein Gleichstromsignal ist, muss diesem für die Anwendung der Lock-In-Methode zunächst eine Frequenz aufgeprägt werden. Da der BEEM-Strom proportional zum Tunnelstrom ist, erhält man durch Modulation des Tunnelstroms einen modulierten BEEM-Strom. Das dies für BEEM-Messungen praktikabel ist, wurde von Kurnosikov et al. [18] gezeigt.

Um diese Lock-In-Methode für unseren Aufbau zu realisieren wurde zunächst die Regel elektronik des STMs modifiziert, so dass statt einer Regelung auf konstanten Tunnelstrom auch die Regelung auf eine vorgegebene Funktion möglich ist. Diese Funktion wird mit einem logarithmischen Verstärker logarithmiert und so an den Vergleichspunkt mit dem Logarithmus des gemessenen Tunnelstroms gegeben, siehe Abb. 3.7. Da die Abstandsregelung des STM das leisten muss, ist nur eine langsame Modulation möglich. Die Messungen wurden mit 14,75 Herz durchgeführt. Dabei wurde in der Regel auf einen Tunnelstrom von 2 nA mit einer sinusförmigen Modulation der Amplitude 1 nA geregelt. Mit dem Lock-In-Verstärker misst man die Amplitude der Modulation ΔI_B , wobei $\frac{\Delta I_B}{\Delta I_T} = \frac{I_B}{I_T}$.

In Abb. 3.6 sind zum Vergleich BEEM-Spektren mit und ohne Lock-In-Filter gezeigt, die an derselben Probe aufgenommen wurden, das mit Lock-In aufgezeichnete Spektrum

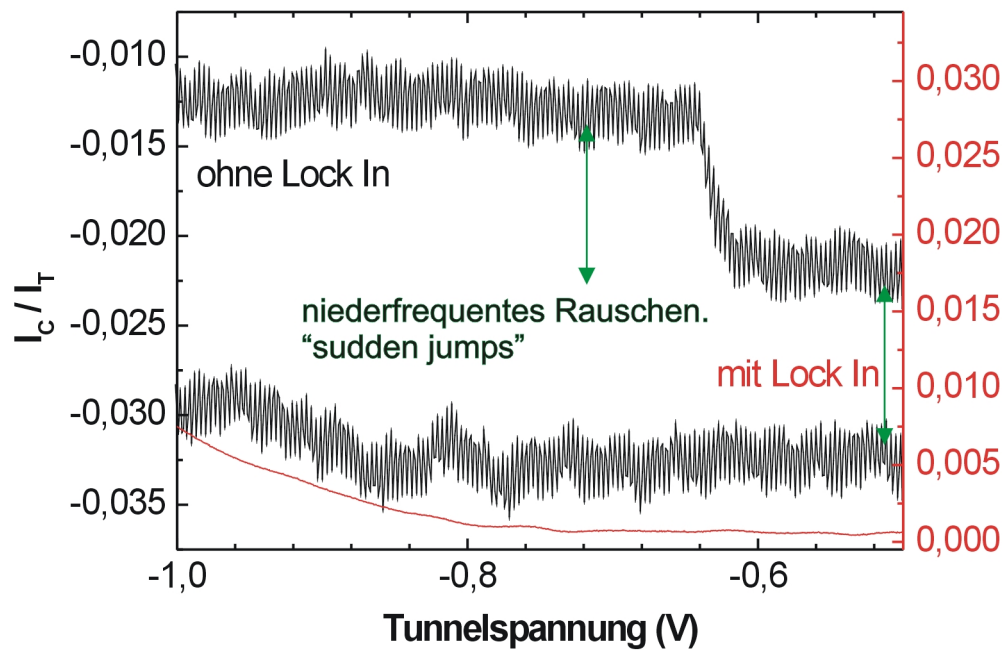


Abbildung 3.6: BEEM-Spektren desselben Au/Si-Kontakts, mit (rot) und ohne (schwarz) Lock-In gemessen. Die rote und schwarze Skala sind wegen des Offsets gegeneinander verschoben. Die beiden schwarzen BEEM-Spektren sind durch einen dazwischen aufgetretenen "jump" gegeneinander verschoben. Ein anderer Jump geschah während der Aufzeichnung des oberen Spektrums.

3 Experimentelle Methoden

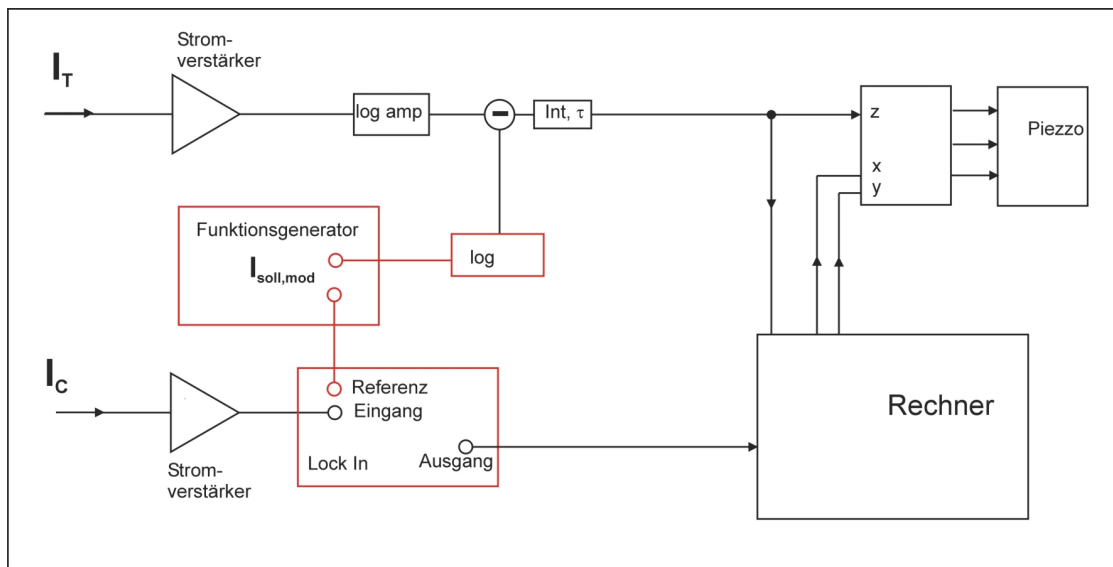


Abbildung 3.7: Der Aufbau für die Messung niederohmiger Proben mit Lock-In. Die drei in den Messaufbau eingefügten Komponenten sind rot umrahmt. Mit dem Funktionsgenerator wird ein sinusförmig modulierter Sollwert für den Tunnelstrom eingespeist, der dann für den Vergleichspunkt in der Elektronik noch logarithmiert wird. Das gemessene BEEM-Signal I_C wird im Lock-In-Verstärker bezüglich der Referenz der Modulation gefiltert. Das Ausgangssignal des Lock-Ins $\Delta I_C / \Delta I_T$ wird an den Messrechner geleitet.

ist in rot dargestellt, die anderen in schwarz.

Die kleine Modulationsfrequenz von 14,75 Hz erfordert eine Lock-In-Zeitkonstante von mindestens 100 ms, besser 1 s. Dies wiederum macht eine sehr niedrige Aufnahme­geschwindigkeit der Spektren und Bilder erforderlich, da die Spektren sonst durch die zeitliche Mittelung verzerrt werden (siehe Abb. 3.8). Bei einer Aufnahme­geschwindigkeit der Spektren von 7,5 meV/s (grüne Kurve in Abb. 3.8) benötigt ein einzelnes Spektrum über einen typischen Energiebereich von 1,5 eV mehr als drei Minuten.

Andererseits ist eine wesentlich höhere Aufnahme­geschwindigkeit der Spektren erforderlich. Zum einen muss eine große Zahl an Spektren aufgezeichnet werden, und zwar solange die Probe noch frisch ist, also während der ersten Stunden. Zum anderen sollte auch die Drift der Probe gegenüber der STM-Spitze während der Aufzeichnung eines Spektrums klein gehalten werden, so dass das Spektrum einer Position der Probe zugeordnet werden kann. Während 3 min. kann sich die Aufnahme­position erheblich verändern (Drift). Die in dieser Arbeit verwendeten Spektren wurden mit Geschwindigkeiten zwischen 7,5 und 27 meV/s aufgenommen. Bei einer Messung mit 27 meV/s reduziert sich die Aufnahme­zeit für ein Spektrum auf 1 min. Das ist zwar immer noch relativ lang, aber eine weitere Erhöhung der Messgeschwindigkeit ändert die Form der BEEM-Spektren, während für die Aufnahme­geschwindigkeit bis 27 meV/S die Form der Spektren näherungsweise unverändert bleibt und nur die Barriere zu kleineren Spannungen hin verschoben wird. Diese Verschiebung ist linear in der Meßgeschwindigkeit (siehe Abb. 3.8). Daher wurde die Energieskala der BEEM-Spektren, die mit einer Zeitkonstante des Lock-In-Verstärker von 1 s gemessen sind, entsprechend der Steigung der Geraden in Abb. 3.8 um $\Delta E = 3,7s \times v_{mess}$ korrigiert. Der Fehler dieser Korrektur wird mit $\pm 0,02$ eV abgeschätzt. Für Messungen mit 100 ms Zeitkonstante wurden entsprechend 0,37 s als Zeitverzögerung angenommen.

Bei der Aufnahme von BEEM-Bildern ergibt sich eine ähnliche Problematik. Wenn für jeden von 200×200 Punkten eine Sekunde gewartet wird, dann braucht die Aufnahme eines Bildes 11 Stunden. Daher wurden BEEM-Bilder anschließend an die anderen Messungen über Nacht aufgezeichnet. Die Verschiebung von 3,7 Sekunden zwischen dem STM-Bild und des BEEM-Bildes, die aufgrund der zeitlichen Mittelung auftritt, wurde beim Strukturvergleich (Abb. 5.5 und 5.6) berücksichtigt.

Auch bei der Lock-In-Methode enthält das Messsignal einen Anteil, der energieunabhängig ist. Es handelt sich dabei um Strom der aufgrund des kleinen Probenwiderstands durch die Probe fließt. Diese Konstante wurde bei den BEEM-Spektren subtrahiert. Bei den BEEM-Bilder wurde dieser Strom nicht abgezogen.

3 Experimentelle Methoden

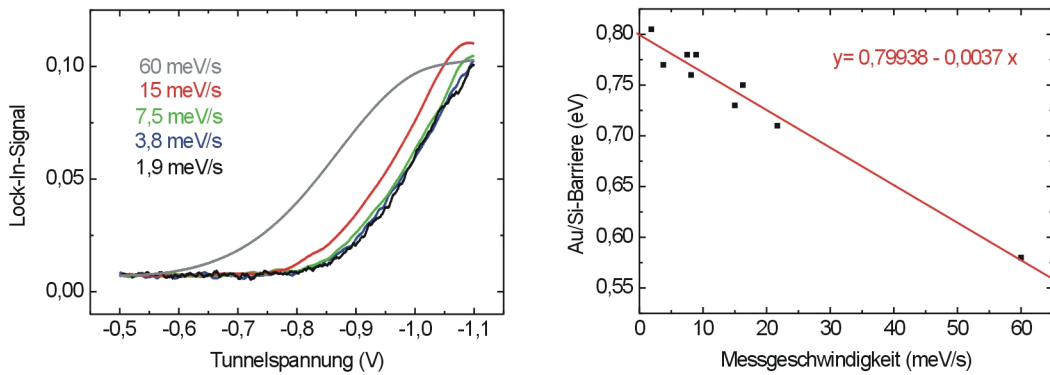


Abbildung 3.8: Der Lock-In-Verstärker wird wegen der niedrigen Modulationsfrequenz von ungefähr 15 Hz bei einer Zeitkonstante von 1 s betrieben. Links ist die Verschiebung der BEEM-Spektren abhängig von der Aufnahmegeschwindigkeit dargestellt. Man sieht eine Verschiebung der Spektren entlang der Energieachse (gemessen wurde von höheren zu niedrigeren Energien, also von rechts nach links), erst bei sehr schnellen Messgeschwindigkeiten wird das Spektrum durch die Zeitkonstante geglättet. Rechts sind die durch Fit mit einer quadratischen Funktion ermittelten Barrierenhöhen unter anderem der links dargestellten Au/Si-Spektren abhängig von der Aufnahmegeschwindigkeit aufgetragen. Daran kann man ablesen, dass bei einer Zeitkonstante von 1 s die Spektren um 3,7 s verschoben sind. Der entsprechende Fehler in der Energieskala hängt von der Geschwindigkeit der Spannungsrampe, der Messgeschwindigkeit ab.