Kapitel 2

Der Aufbau

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Hochdruck-STMs vorgestellt. Abb. 2.1 vermittelt einen Eindruck der Gesamtanlage. Das ganze Experiment findet auf einer Tischplatte der Maße $1.2 \times 1.4\,\mathrm{m}^2$ Platz, die auf pneumatischen Schwingungsdämpfern ruht. Auf diesem schwingungsisolierten Tisch sind zwei UHV-Kammern montiert, die durch ein Rohr verbunden sind. Auf der linken Seite des Tisches ragt ein Transferstab hervor, der es ermöglicht, die zu untersuchende Probe durch dieses Rohr von einer zur anderen Kammer zu transportieren. Bei der linken Vakuumkammer handelt es sich um die Präparationskammer, in der immer UHV-Bedingungen herrschen. In ihr wird die Probe vor und nach Hochdruckexperimenten präpariert und charakterisiert. Die rechte Kammer enthält das STM und wird sowohl als UHV-Kammer als auch als Reaktorzelle genutzt. Beide Kammern haben separate Pumpensysteme und können durch Ventile voneinander getrennt werden. Als Pumpen werden Turbopumpen, Ionenzerstäuberpumpen (IZ) und Titansublimationspumpen (TSP) verwendet, mit denen Drücke von $p \sim 5 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{mbar}$ erreicht werden. Während der STM-Experimente werden die Turbopumpen wegen ihrer mechanischen Schwingungen mit Ventilen abgetrennt und ausgeschaltet. Unter der Tischplatte hängt ein Korb, der mit Bleigewichten beschwert wird, um das System noch unempfindlicher gegen Schwingungseinkopplung zu machen.

Nach diesem kurzen Überblick werden im Folgenden zunächst die Komponenten der Präparationskammer besprochen, gefolgt von dem Transfersystem und dem STM selbst.

2.1 Die Präparationskammer

In der Präparationskammer befindet sich die Probe in einem horizontal montierten Manipulator mit integrierter Elektronenstoßheizung. Abb. 2.2 zeigt, wie die einzelnen Komponenten zur Probenpräparation und -charakterisierung um die Kammer gruppiert sind. Außer den beiden Pumpen befinden sie sich alle oberhalb der Tischebene. Zusätzlich zu den im folgenden beschriebenen Bestandteilen verfügt die Präparationskammer noch über ein Probenmagazin für bis zu sieben Probenteller.

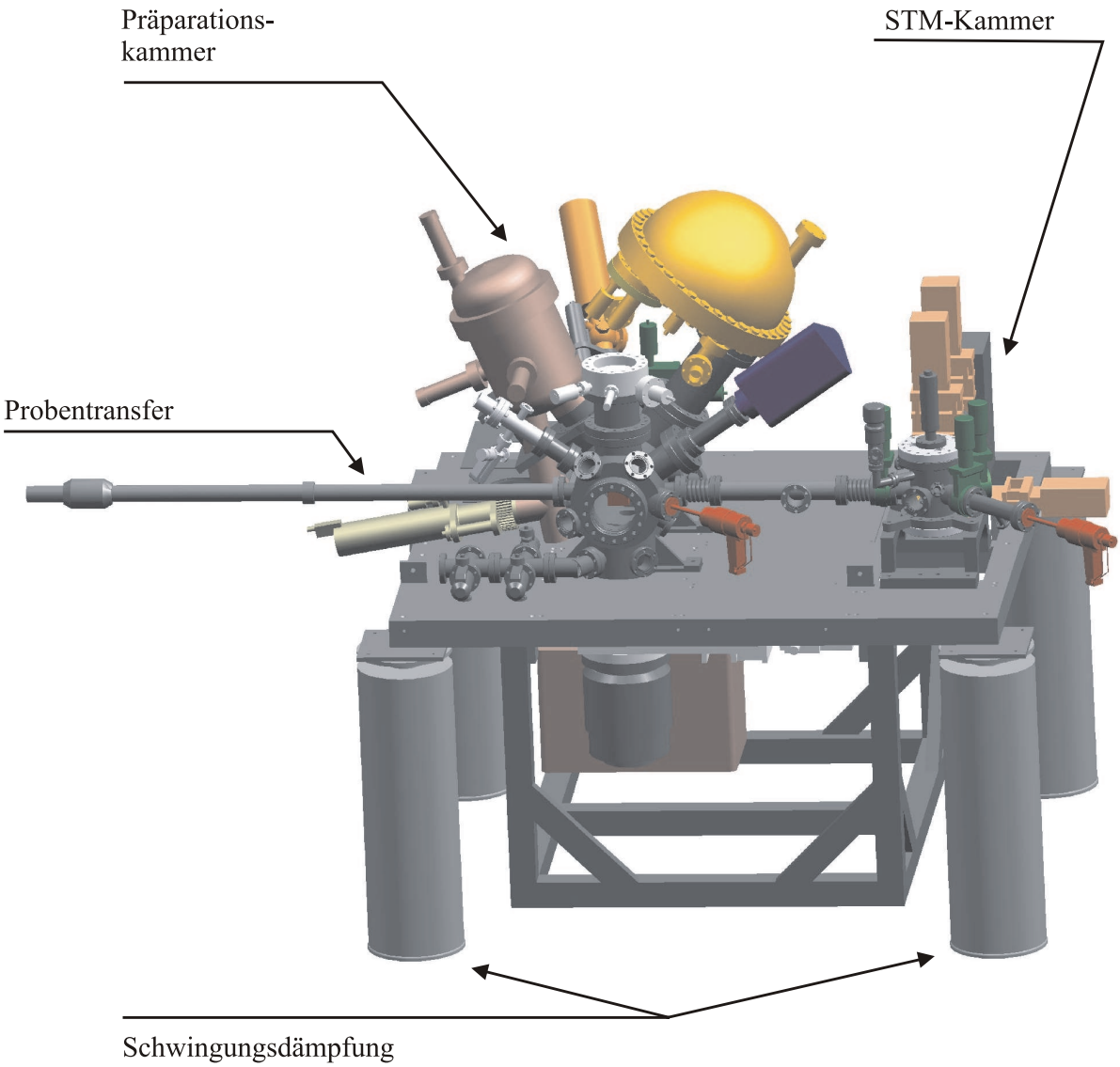

Abbildung 2.1: Gesamtaufbau des Hochdruck-STM's. Auf einem schwingungsisolierten Tisch befinden sich eine Präparationskammer und eine UHV-kompatible Reaktorzelle mit dem STM. Beide sind durch einen Probentransfer miteinander verbunden.

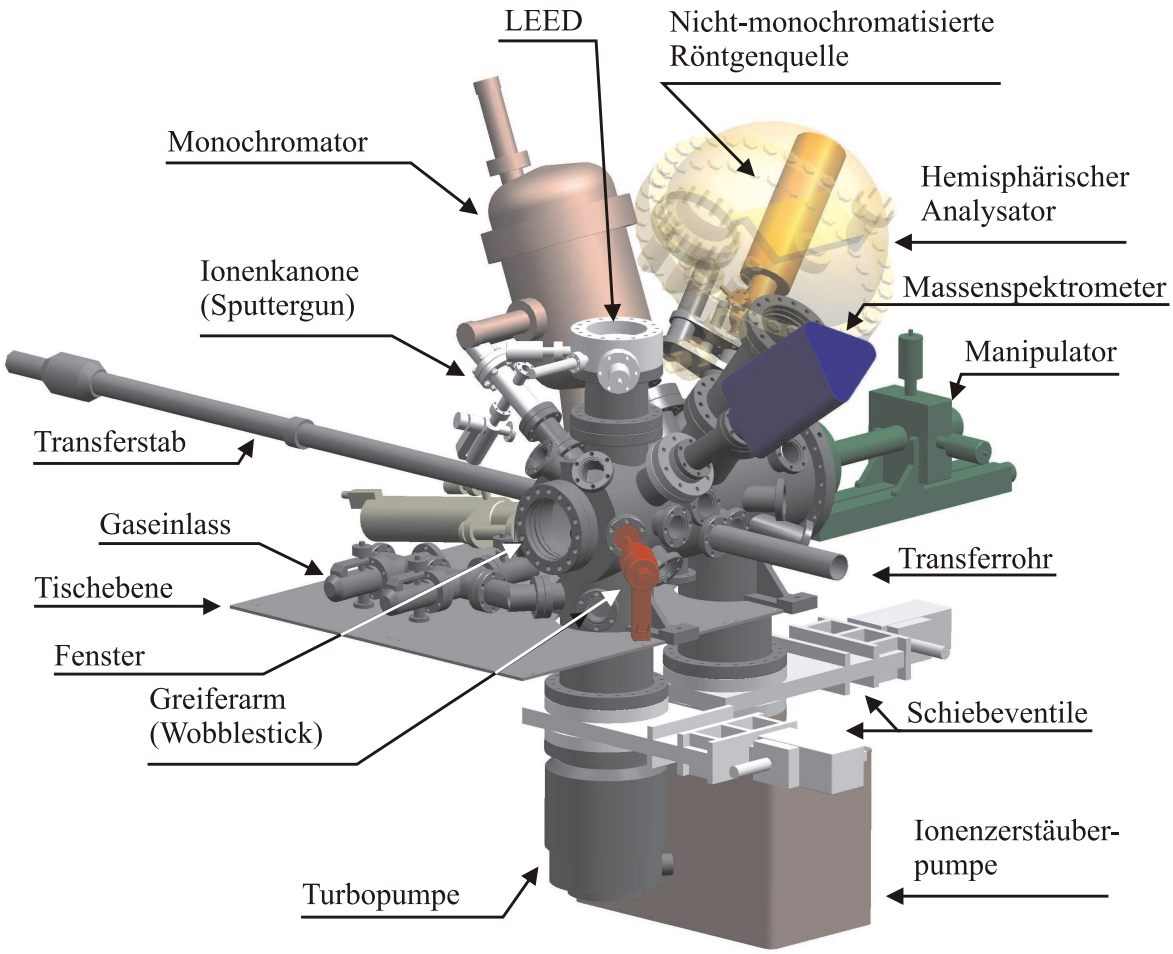

Abbildung 2.2: Komponenten der Präparationskammer. Die Probe befindet sich in einem horizontal montierten Manipulator. Zur Probenpräparation steht eine Elektronenstoßheizung, ein Gaseinlass und eine Ionenkanone zur Verfügung. Für die Restgasanalyse und TD-Spektren wird das Massenspektrometer verwendet. Die Oberfläche kann darüber hinaus mit LEED und XPS charakterisiert werden. Das XPS-System besteht dabei sowohl aus einer monochromatisierten als auch einer nicht-monochromatisierten Röntgenquelle und einem hemisphärischen Analysator. In dieser Arbeit wurde statt des geplanten XPS ein Augerspektrometer verwendet. Zum Probentransfer wird die Probe mit dem Wobblestick aus dem Manipulator entnommen und auf den Transferstab gesteckt.

2.1.1 Manipulator

Der Manipulator basiert auf einem kommerziellen Produkt der Firma Vacuum Generators (Typ HPTRX) und weist einen Verfahrweg von 150 mm, eine XY-Translation der Probe um ±50 mm, eine Drehung um die eigene Achse und einen weiteren Freiheitsgrad in Form einer beweglichen Stange im Inneren der Drehdurchführung auf, der hier zur Justierung des Kippwinkels (*tilt*) der Probe genutzt wird. Der eigentliche Probenhalter, der im oberen Teil von Abb. 2.3 sichtbar ist, ist eine Eigenkonstruktion von J. Wintterlin und soll kurz vorgestellt werden. Die Probe sitzt auf einem Kupferblock, wo sie von Federn ge-

halten wird. Dabei ist der Probenhalter so dimensioniert, daß sich die Probenoberfläche immer in der Drehachse des Manipulators befindet. NiCr/Ni-Thermoelementdrähte greifen in entsprechende Gegenstücke des Probentellers und ermöglich so eine direkte Messung der Probentemperatur. Geheizt wird die Probe durch eine Elektronenstoßheizung. Dazu befindet sich hinter der Probe ein Filament aus thoriertem Wolframdraht[1], das auf ein Potential von bis zu 2000 V gelegt werden kann. Die Probe kann auf Masse gelegt werden. Der Kupferblock mit der Heizanordnung ist auf eine schwenkbare Edelstahlplatte geschraubt, so dass der Tiltwinkel der Probe von außen justiert werden kann. Der azimuthale Winkel hingegen ist fest.

Die (bisher noch nicht implementierte) Kühlung der Probe erfolgt über eine Stickstoffdurchführung, die in einem Kupferblock am oberen Ende des Probenhalters endet. Von dort führen Kupferlitzen zu dem Kupferblock, auf dem die Probe aufliegt. Zur elektrischen Isolation der Stickstoffwendel von der Probe ist zwischen dem Kühlblock und der Anschlußplatte für die Kupferlitzen ein Saphirplättchen integriert, wobei Saphir wegen seiner exzellenten Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen gewählt wurde.

2.1.2 Probenpräparation: Ionenkanone und Gaseinlass

Die Reinigung der Probenoberfläche erfolgt im allgemeinen durch Zyklen von Argonionenbeschuss, Oxidieren bei erhöhten Temperaturen und Heizen in UHV. Zum Argonionenbeschuss dient eine Sputterquelle der Firma Omicron (Typ ISE 10), bei der das Argongas direkt in das Ionisierungsvolumen eingelassen wird. Dadurch ist Argonionenbeschuss bei einem relativ niedrigen Hintergrunddruck in der Präparationskammer von $p < 5 \cdot 10^{-7}$ mbar möglich.

Der Gaseinlass weist drei UHV-Dosierventile auf und ein viertes Hebelventil zum Belüften der Kammer. Eines der UHV-Dosierventile wird zum Dosieren von Sauerstoff verwendet, so dass die Probe bei Gasdrücken von $p \sim 10^{-7}$ mbar und erhöhten Temperaturen oxidiert werden kann.

2.1.3 Probencharakterisierung: LEED und XPS

Zur Probencharakterisierung werden LEED, XPS und TDS (vgl. Abschnitt 2.1.4) eingesetzt. Da sich die Beschaffung der XPS-Apparatur verzögerte, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Augerspektrometer eingesetzt.

Das Akronym LEED steht für *low energy electron diffraction*. LEED ist eine Methode, mit der sich Aussagen über das Substratgitter und geordnete Adsorbatphasen machen lassen: Niederenergetische Elektronen werden an der Probenoberfläche gebeugt und auf einem floureszierenden Schirm sichtbar gemacht. Neben den Beugungsreflexen des Grundgitters ist meist nur die relative Lage der Überstrukturreflexe des betrachteten Adsorbats von Interesse. Aus der Geometrie der Anordnung von Probe und Schirm und

[1] Durchmesser 0.2 mm, ca. 6 Windungen, an Molybdänsteher mit Durchmesser 1 mm, Länge 17 mm, gepunktet

deren Abmessungen können reziproke Gittervektoren aber auch absolut bestimmt werden. Bei dem an der Kammer montierten „ErLEED“ der Firma Specs beträgt der sichtbare Schirmdurchmesser 63 mm und der Radius des Schirms, in dessen Brennpunkt die Probe sitzt, 47.25 mm.

Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Probe und ihrer Adsorbate lassen sich mit Photoemissionsspektroskopie (XPS, *x-ray photoelectron spectroscopy*) bzw. Augerelektronenspektroskopie machen. Bei XPS werden mit Röntgenstrahlung Elektronen der inneren Schalen der Atome nahe der Probenoberfläche ins Vakuum angeregt und mit einem geeigneten Detektor energieaufgelöst nachgewiesen[2]. Das so gewonnene Photoemissionsspektrum erlaubt nicht nur eine Identifizierung der Elemente, sondern bei ausreichender Auflösung auch ihrer Bindungszustände, da es zu sog. „chemischen Verschiebungen“ kommen kann. Für die Präparationskammer des Hochdruck-STMs ist ein XPS vorgesehen, das aus einer nicht-monochromatisierten Röntgenquelle, einer monochromatisierten Röntgenquelle und einem Halbkugelanalysator besteht. Durch den Einsatz eines Monochromators kann die Energieauflösung von $\sim 0.8\,\mathrm{eV}$ auf $\sim 0.3\,\mathrm{eV}$ gesteigert werden, so dass sich chemische Verschiebungen, die häufig deutlich unterhalb von 1 eV liegen [51], besser bestimmen lassen.

Bei dem in dieser Arbeit statt eines XPS verwendeten Augerspektrometer werden durch Elektronenbeschuß Augerelektronen aus der Probenoberfläche angeregt, die mit einem Zylinderanalysator (CMA, *cylindrical mirror analyzer*) nachgewiesen werden. Allgemein wird auch beim Augerprozess zunächst ein Elektron aus einer inneren Schale eines Atoms ins Vakuum angeregt (entweder durch Röntgenlicht oder, wie hier, durch Elektronen). Das so entstandene Loch wird durch ein Elektron einer höheren Schale besetzt, und die Energiedifferenz wird durch die Emission eines zweiten, sog. Augerelektrons ins Vakuum freigesetzt. Die Energie des Augerelektrons ist dabei unabhängig von der Energie des zur Anregung des ersten Elektrons benutzten Elektrons bzw. Photons.

2.1.4 Massenspektrometer: Restgasanalyse und TDS

Die Präparationskammer ist mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Fa. Pfeiffer, Modell QMS 200 M2) ausgestattet. Neben der Restgasanalyse dient es vor allem zur Charakterisierung der Probe mittels Thermodesorptionsspektroskopie (TDS). Zu diesem Zweck ist das Massenspektrometer in einem Metallkonus mit einer kleinen Öffnung verfahrbar montiert, so dass von der Probenoberfläche desorbierende Gase selektiv detektiert werden können.

Bei der Thermodesorptionsspektroskopie wird die Probe geheizt und gleichzeitig mit dem Massenspektrometer die Desorption der Adsorbate verfolgt. Ein Regelkreis (PID-Regler des Elektroniklabors des Fritz-Haber-Instituts) sorgt für eine lineare Temperaturrampe. Aus der Desorptionstemperatur der untersuchten Spezies können Aussagen über die Bindungsenergie gemacht werden.

[2]Durch die Erzeugung des Photoelektrons ensteht ein Loch, das unter Aussendung von Augerelektronen oder Photonen gefüllt wird.

2.2 Probentransfer

Die Probe ist in einem Probenteller aus Molybdän integriert, der beim Probentransfer mit einem Greifer (*Wobblestick*) vom Manipulator an den Transferstab übergeben wird. In der STM-Kammer wird die Probe mit einem zweiten Wobblestick in den Probenhalter des STMs geschoben. Abb. 2.3 zeigt den Transferprozess von oben gesehen. Ebenfalls sichtbar ist das Probenmagazin.

2.3 Die STM-Kammer

Abb. 2.4 zeigt das Rastertunnelmikroskop in der STM-Kammer aus Richtung des Fensterflansches. Die Kammer besteht im Wesentlichen aus einem CF100-Rohrstück mit einer Höhe von 160 mm. Das hier gezeigte Volumen von $\sim 1.5\,\mathrm{l}$ ist der eigentliche Reaktorraum und kann komplett mit Ventilen vom Rest des Aufbaus isoliert werden. Über ein

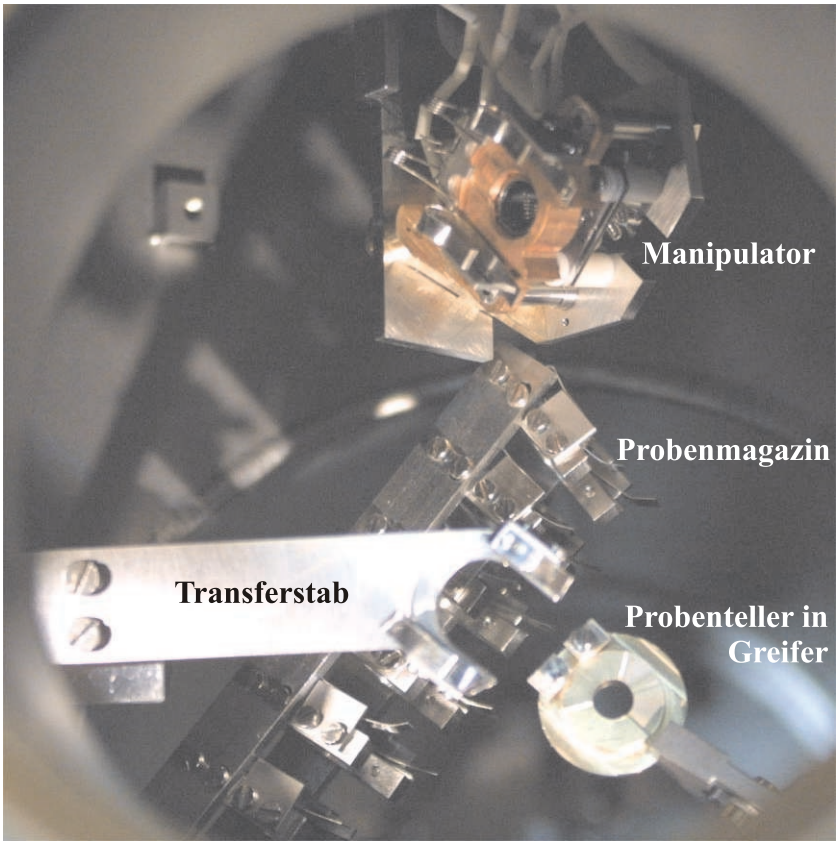

Abbildung 2.3: Probentransfer in der Präparationskammer (Blick durch LEED-Flansch). Vom Manipulator wird die Probe mit dem Greiferarm (Wobblestick) in die Halterung des Transferstabs übergeben. In einem zweiten Schritt wird die Probe mit dem magnetisch gekoppelten Transferstab in die STM-Kammer geschoben, wo sie mit einem zweiten Wobblestick entnommen und in das STM gelegt wird. Im Hintergrund des Bildes sieht man das Probenmagazin, das insgesamt sieben Probenteller aufnehmen kann.

CF63-Kreuzstück ist an die STM-Kammer eine weitere Turbopumpe und eine Ionenzerstäuberpumpe angeschlossen. Auch diese Pumpen können durch ein Schiebeventil abgetrennt werden. Ebenfalls durch ein Ventil abtrennbar ist ein weiteres CF40-Kreuzstück mit dem Hochdruck-Gaseinlass und den Instrumenten für die Druckmessung.

2.3.1 Das Rastertunnelmikroskop

Das Rastertunnelmikroskop besteht aus zwei Teilen. Der untere ist auf dem Bodenflansch der STM-Kammer montiert. Er setzt sich aus gestapelten Kupferplatten, die mit Vitonschlaufen voneinander getrennt sind und der Schwingungsisolation dienen, und einem Aluminium-Probenhalter zusammen, in den der mobile Probenteller eingeschoben wird. Der zweite Teil des Mikroskops ist am Deckelflansch der Kammer befestigt. Dieser Teil beinhaltet den eigentlichen Messkopf, der mit einer an einer Lineardurchführung befestigten Bühne auf den Probenteller abgesenkt werden kann. In abgesenkter Position hat der Messkopf keinen mechanischen Kontakt zum Deckelflansch mehr, abgesehen von den Drähten zur Piezoansteuerung und dem Tunnelstromkabel. Bei dem Messkopf handelt es sich um einen sog. *beetle*-Typ [52, 53], bei dem drei äußere Piezo-Röhrchen der Grobannäherung der Spitze dienen und ein inneres Piezo-Röhrchen die eigentliche Rastereinheit darstellt (*single-tube-scanner*). Bei der Grobannäherung gleiten die äußeren Piezos mit am Ende angeklebten Rubinkugeln auf polierten, schrägen Ebenen, die in den Probenteller eingearbeitet sind. Damit kann die Spitze nicht nur vertikal zur Oberfläche, sondern auch horizontal bewegt werden. Damit ist praktisch die gesamte Probenoberfläche für Tunnelexperimente zugänglich. Als Tunnelspitzen wurden abgezwickte und geätzte Wolframspitzen verwendet.

Die Tunnelspannung wird bei diesem Aufbau an den Probenhalter angelegt, der Tunnelstrom wird durch den oberen Flansch nach außen geführt. Eine weitere Durchführung im Bodenflansch dient dem Anschluss der Thermoelement-Drähte. Außerdem kann ein Laser für die Probenheizung angeschlossen werden (vgl. Abschnitt 2.3.4). Bei der Materialauswahl wurden gegenüber den bisherigen Aufbauten einige Modifikationen gemacht, z.B. wurde der Probenhalter aus Aluminium statt Edelstahl gefertigt, um bei höheren Probentemperaturen in einer CO-Atmosphäre keine Nickelcarbonyle freizusetzen. Für solche Experimente bei höheren Temperaturen müssten allerdings wahrscheinlich die NiCr/Ni-Thermoelemente durch andere Materialien ersetzt werden. Auch eine Vergoldung der Kammerwände müsste in Erwägung gezogen werden. Eine obere Temperaturgrenze ist derzeit durch die Curietemperatur (320° C) der verwendeten Piezoröhrchen (Material: PZT[3]) und die begrenzte Temperaturbeständigkeit des verwendeten Klebstoffs gegeben. Durch den Einsatz anderer Piezomaterialien mit höherer Curietemperatur (z.B. $Bi_4Ti_3O_{12}$ ($T_c \sim 500°$ C) [54] oder $LiNbO_3$ ($T_c \sim 1210°$ C) [55]) und anderer, z.B. keramischer Klebstoffe ließe sich ein Messkopf für größere Temperaturbereiche konstruieren. Allerdings weisen die oben erwähnten alternativen Piezomaterialien sehr viel geringere piezoelektri-

[3]Bei PZT handelt es sich um eine Mischung aus $PbZrO_3$ und $PbTiO_3$, und je nach Zusammensetzung lassen sich auch höhere Curietemperaturen erzielen.

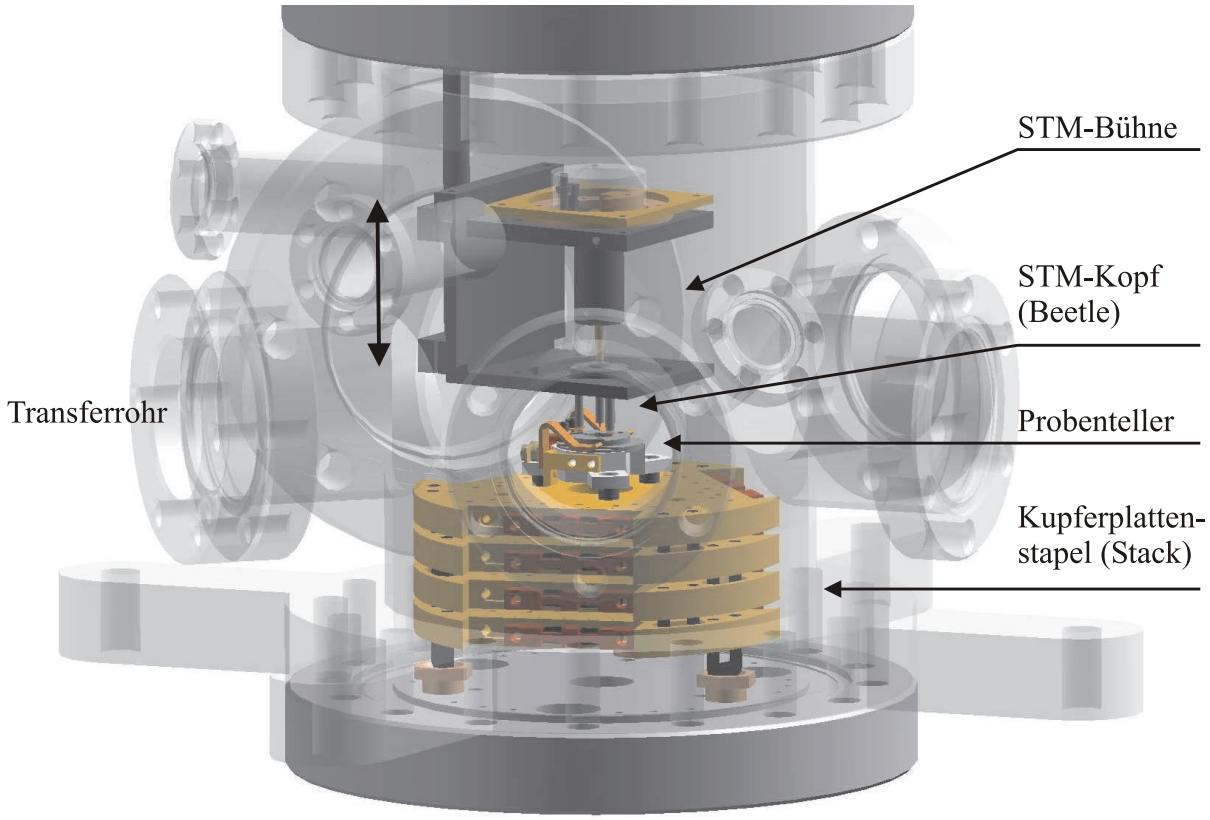

Abbildung 2.4: STM in der Reaktorzelle. Die Probe ist durch den linken Flansch mit dem Transferrohr zur Präparationskammer verbunden. Die STM-Bühne dient dazu, den eigentlichen Messkopf (Beetle) auf der Probe abzusetzen. Während des Probentransfers kann die Bühne soweit angehoben werden, dass der Transferstab zwischen Probenhalter und Mikroskop geschoben werden kann.

sche Konstanten auf, so dass bei gleicher Röhrchengeometrie und Spannung die Auslenkung um einen Faktor 10-300 schlechter wäre als bei dem für diesen Aufbau verwendeten Material. Durch die Verwendung des bisherigen Piezomaterials ist zwar der Temperaturbereich eingeschränkt, andererseits reichen bereits Spannungen von $U < 40\,\mathrm{V}$, um den gewünschten Rasterbereich abzudecken. Dadurch ist die Gefahr, bei erhöhtem Druck[4] Gasentladungen zu zünden, gering.

Die Elektronik des Rastertunnelmikroskops wurde im Elektroniklabor des Fritz-Haber-Instituts entwickelt und von den bisherigen Aufbauten übernommen.

2.3.2 Die STM-Kammer als Reaktorzelle – der Gaseinlass

Das Experiment ist so ausgelegt, dass STM-Studien alternativ im UHV und bei hohen Drücken durchgeführt werden können. Abb. 2.5 zeigt schematisch den verwendeten Gaseinlass: Mit UHV-Leckventilen lassen sich Gase für UHV-Experimente dosie-

[4]Der kritische Druckbereich erstreckt sich von 10^{-3}–$10\,\mathrm{mbar}$ [56].

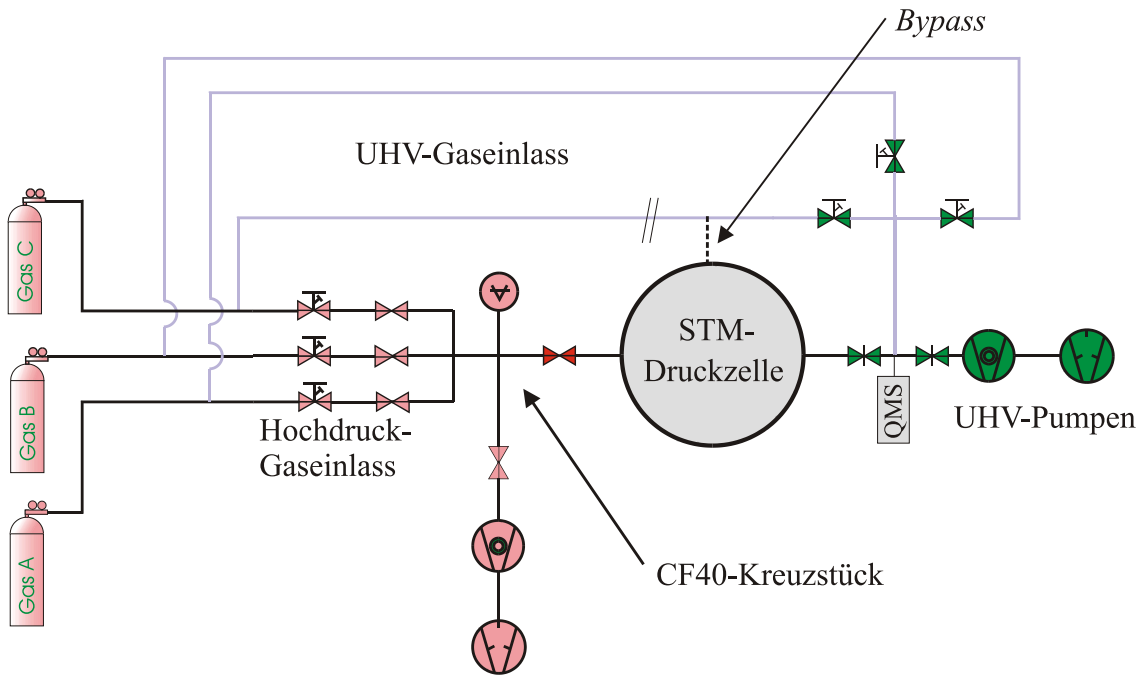

Abbildung 2.5: Mit dem Gaseinlass der STM-Kammer können sowohl Experimente im UHV als auch bei hohen Drücken durchgeführt werden. Dazu stehen zwei Sätze von Dosierventilen zur Verfügung: Oben sind die UHV-Dosierventile dargestellt, in der Mitte die Dosierventile für hohen Druck. Die Druckmessröhren für hohen Druck befinden sich in einem Volumen, das von der STM-Kammer durch ein Ventil getrennt ist. So können Gase nicht nur einzeln eingelassen werden, sondern es können auch wohldefinierte Gasgemische in die STM-Kammer expandiert werden. Das dritte Dosierventil kann alternativ zum Gaseinlassen dazu verwendet werden, über einen Bypass Gasproben aus der Druckzelle zu entnehmen, um sie mit einem Massenspektrometer (QMS) zu analysieren.

ren. Für Hochdruckexperimente steht ein zweiter Satz Dosierventile (Swagelock) zur Verfügung, der an ein CF40-Kreuzstück an der STM-Kammer angeschlossen ist. An diesem Kreuzstück befinden sich darüber hinaus die Druckmessröhren für hohe Drücke und eine weitere Turbopumpe zum Evakuieren der STM-Kammer nach Hochdruckexperimenten. Da das Kreuzstück über ein Ventil von der STM-Kammer abtrennbar ist, kann es auch dazu genutzt werden, Gase wohldefiniert zu mischen und dann in die Reaktorzelle zu expandieren. Nicht eingezeichnet sind Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff zur weiteren Reinigung der Gase. Als Gase wurden in dieser Arbeit Sauerstoff der Reinheitsklasse 5.5 und CO 4.7 verwendet.

In späteren Versuchen wurde das Massenspektrometer in den rechts im Abb. 2.5 gezeigten UHV-Teil integriert und eines der Dosierventile des UHV-Gaseinlasses dazu genutzt, über einen Bypass Gasproben aus der Druckzelle zu entnehmen.

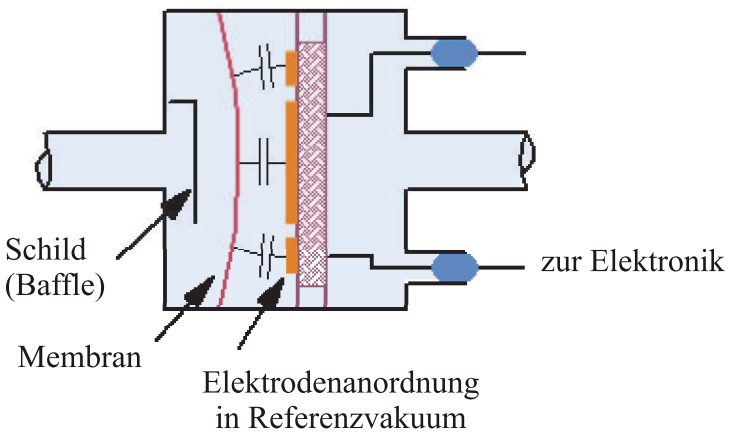

Abbildung 2.6: Funktionsweise eines Baratrons: Unter dem zu messenden Gasdruck wird eine Membran (Inconel) deformiert, was zu einer Änderung der Kapazität zwischen der Membran und einer Elektrodenanordnung führt. Diese Kapazitätsänderung liefert ein gasartunabhängiges Messsignal.

2.3.3 Druckmessung

Die in den UHV-Teilen des Experiments eingesetzten Ionisationsmanometer sind nur bis zu einem Druck von $p \sim 10^{-4}$ mbar verwendbar [57]. Zur Messung höherer Drücke stehen ein Kaltkathoden-Ionisationsmanometer mit einem Messbereich von $(1.3 \cdot 10^{-10} - 1.3 \cdot 10^{-2})$ mbar und zwei Baratrons mit Messbereichen von $(10^{-4} - 1)$ mbar bzw. $(10^{-1} - 1000)$ mbar zur Verfügung (alle von Fa. MKS). Sowohl das Kaltkathoden-Ionisationsmanometer als auch die Baratrons sind voll ausheizbar, was für die UHV-Anwendung unerlässlich ist. Wie Abb. 2.6 verdeutlicht, beruht das Messprinzip eines Baratrons auf einer Kapazitätmessung gegen ein Referenzvakuum und liefert daher gasartunabhängige Werte. Die Messgenauigkeit der verwendeten Baratrons liegt bei 0.5 % des Gesamtmessbereichs. Da bei den Experimenten dieser Arbeit immer entweder im UHV oder bei Drücken im Bereich > 1 mbar gemessen wurde, wurde das Kaltkathoden-Ionisationsmanometer nicht verwendet.

2.3.4 Probenheizung bei hohen Drücken

Die im UHV bewährten Methoden zum Heizen der Probe sind bei hohen Drücken nicht anwendbar: Eine Elektronenstoßheizung scheitert an der geringen freien Weglänge der Elektronen, und bei der Widerstandsheizung besteht die Gefahr, dass die Zuleitungen durchbrennen. Zur Probenheizung bei hohen Drücken bleiben zwei Möglichkeiten. Zum einen kann die ganze STM-Kammer mit einem Heizband temperiert werden. Dieser Weg ist mit dem geringsten Aufwand verbunden. Allerdings dauert es einige Zeit, bis alle Bauteile auf gleicher Temperatur sind, was zu starker thermischer Drift des STMs führen kann. Außerdem besteht die Gefahr erhöhter Desorption von Verunreinigungen von den Kammerwänden. Die zweite Möglichkeit besteht darin, nur die Probe zu heizen. Zu diesem Zwecke wurde ein Infrarot-Dioden-Laser der Firma LIMO getestet. Die Leistung

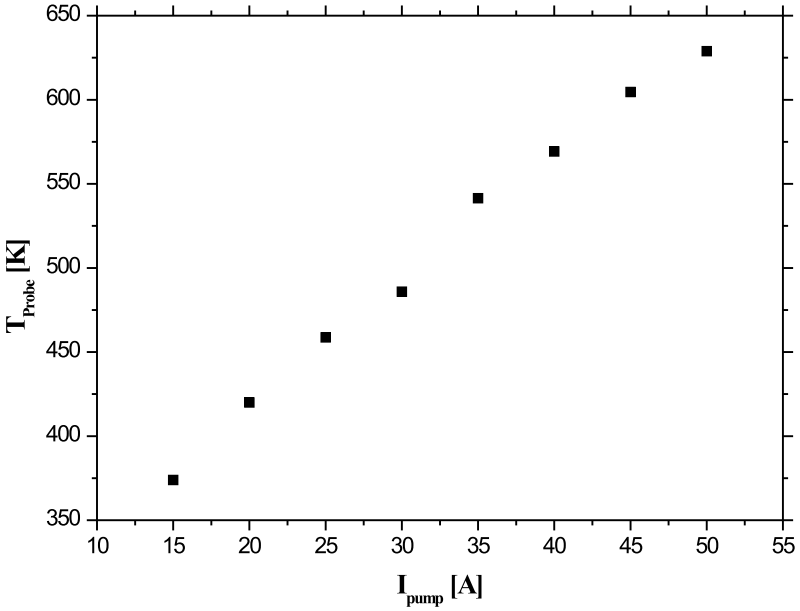

Abbildung 2.7: Probenheizung bei Atmosphärendruck (Luft) mit einem IR-Dioden-Laser (32 W). Die Temperatur lässt sich über den Pumpstrom des Lasers regeln.

des Lasers beträgt 32 W, die Wellenlänge ca. 800 nm. Der Laser ist glasfasergekoppelt und kann über eine Glasfaserdurchführung (Fa. Caburn MDC) mit standardisierten SMA-Steckern in die STM-Kammer eingekoppelt werden. Die Kupferplatten der Schwingungsisolierung (vgl. Abb. 2.4) haben in der Mitte ein Loch, durch das die Glasfaser bis kurz hinter die Probe geführt werden kann. Dieses System wurde an Luft getestet. Abb. 2.7 zeigt die Probentemperatur einer Goldprobe in Abhängigkeit des Pumpstroms des Lasers. Die Temperatur läßt sich einwandfrei regeln, und es werden 200 °C und mehr erreicht. Probleme entstanden dadurch, dass die ursprünglich verwendeten vakuumseitigen Verlängerungsstücke der Glasfaser nicht UHV-tauglich waren.

Im nächsten Kapitel werden die Versuche zur Charakterisierung des Hochdruck-STMs vorgestellt, bevor in Abschnitt 3.4 die experimentellen Möglichkeiten zusammengefasst werden, die der Neuaufbau bietet.