

Aufbau eines Rastersondenmikroskops mit integriertem Flugzeit-Massenspektrometer

INAUGURALDISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER PHILOSOPHIE
VORGELEGT DER
PHILOSOPHISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER
UNIVERSITÄT BASEL

von

Adrian Wetzel
aus Basel

Institut für Physik
Universität Basel

Basel, 2004

Vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren:

Prof. Dr. E. Meyer
Prof. Dr. H.-J. Güntherodt

Basel, den 1. November 2004

Prof. Dr. M. Tanner, Dekan

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	3
2 Rastersondenmikroskopie	11
2.1 Einleitung	11
2.2 Rastertunnelmikroskopie (STM)	12
2.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	18
2.4 Manipulationen mit STM und AFM	29
3 Feldemission	31
3.1 Einleitung	31
3.2 Die Fowler-Nordheim Gleichung	34
3.3 Fowler-Nordheim Gleichung für Spitzen	36
3.4 Messung der $I(U)$ -Abhängigkeit	39
3.5 Bestimmung des Spitzenradius	42
4 Flugzeit-Massenspektrometer	45
4.1 Funktionsweise des Feldelektronen- und des Feldionenmikroskopes	45
4.1.1 Kontrastbildung im FEM	47
4.1.2 Kontrastbildung im FIM	47
4.2 Das Flugzeit-Massenspektrometer	50
4.2.1 Die Bildverstärkerplatte	51
4.2.2 Der Pulser	54
4.2.3 Berechnung der Masse aus der Flugzeit	61
4.2.4 Kalibration des Flugzeitmassenspektrometers	64
4.2.5 Auflösung des Flugzeitmassenspektrometers	69
5 Instrumenteller Aufbau	71
5.1 Einleitung	71
5.2 Entwicklung des TOF-AFMs	76
5.3 Die Spitzen- und Probenhalter	82
5.4 Der Schlitten	83

5.5	Das Drehgelenk	85
5.6	Die lokale Elektrode	90
5.7	Die Grundplatte	92
5.8	Die Dämpfung	93
5.9	Einbau in die UHV-Kammer	94
5.10	Der Heizer	96
5.11	Die Verkabelung	97
6	Experimentelle Ergebnisse	103
6.1	Herstellung und Präparation der Spitzen	103
6.1.1	Elektrochemisches Ätzen von Wolframspitzen	103
6.1.2	In-situ Präparation der Wolframspitzen	115
6.1.3	Spitzen mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen	121
6.1.4	Entwicklung des TOF-Cantilevers	126
6.1.5	Stimmgabelquarze	140
6.2	Experimente mit der makroskopischen lokalen Elektrode	148
6.2.1	Einleitung	148
6.2.2	TOF-STM mit Wolframspitzen	149
6.2.3	TOF-AFM mit Stimmgabelquarzen	156
6.3	Experimente mit dem TOF-Cantilever	173
6.3.1	Resonanzverhalten und Gütefaktor	173
6.3.2	AFM-Messungen	174
6.3.3	Feldemission und TOF-Messungen	178
6.3.4	Messung der Auslenkung	182
7	Rückblick und Ausblick	185
8	Anhang	189
8.1	Tiefemperatur-Vorverstärker	189
8.1.1	Single-Ended Messschaltung	191
8.1.2	Differentielle Messschaltung	193
	Danksagung	199
	Abkürzungsverzeichnis	201
	Abbildungsverzeichnis	208
	Tabellenverzeichnis	209
	Literaturverzeichnis	210
	Publikationsliste	220

Zusammenfassung

Rastersondenmikroskopie, insbesondere Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rastkraftmikroskopie (AFM) haben sich in den letzten Jahrzehnten zu einem unentbehrlichen Werkzeug in der Oberflächenphysik entwickelt. Mit dem AFM konnten erstmals auch Oberflächen von Isolatoren mit atomarer Auflösung untersucht werden, welche mit dem STM oder anderen elektronenspektroskopischen Methoden bisher nicht zugänglich waren. AFM und STM verfügen zwar über eine hervorragende Ortsauflösung bis hinunter zur atomaren Skala, weisen aber den Nachteil auf, dass sie keine Information über die chemische Zusammensetzung des abgebildeten Materials liefern. In dieser Arbeit werden AFM und STM durch Kombination mit einem Massenspektrometer um die Möglichkeit der lokalen chemischen Analyse auf Nanometerskala erweitert. Beide Geräte werden im Ultrahochvakuum (UHV) betrieben.

Das Grundprinzip des Experiments beruht auf einem Materialtransfer von der Probenoberfläche auf die Spitze des Rastersondenmikroskops. Das transferierte Material wird anschliessend von der Spitze durch Feldevaporation desorbiert und mit einem Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-Massenspektrometer) chemisch analysiert. Zur Absenkung der dabei verwendeten Hochspannungen kommt eine lokale Elektrode zum Absaugen der Ionen von der Spitze zum Einsatz. Als Spitzen wurden für TOF-STM Experimente elektrochemisch geätzte Wolframspitzen verwendet, während für TOF-AFM Experimente Stimmgabelquarze sowie eigens für dieses Projekt entwickelte mikrofabrizierte TOF-Cantilever mit integrierter, mikrofabrizierter lokaler Elektrode eingesetzt wurden. Durch Vertauschen der Polarität der Hochspannung zwischen Spitze und lokaler Elektrode kann die Spitze durch Feldemission charakterisiert werden. In dieser Arbeit werden Aufbau und Messungen eines kombinierten AFM / STM mit einem Flugzeit-Massenspektrometer beschrieben. Durch Messungen wurde anhand von Gold, Silizium und Graphit gezeigt, dass Oberflächen räumlich wie auch chemisch mit einer Auflösung von 10nm untersucht werden können. Kürzlich konnten mit dem Instrument im STM-Modus monoatomare Graphitstufen sowie die rekonstruierte Si(111)-7×7-Oberfläche mit atomarer Auflösung abgebildet werden. Letztere wurde erst nach „Redaktionsschluss“ dieser Arbeit gemessen, so dass in dieser Arbeit lediglich die monoatomaren Graphitstufen vorgestellt werden.

Kapitel 1

Einleitung

Das erste Mikroskop, mit welchem die atomare Struktur einer Wolframspitze im direkten Raum beobachtet werden konnte, war das Feldionenmikroskop FIM¹, welches in den 50er Jahren von E.W. Müller entwickelt wurde [1, 2]. Der Versuchsaufbau ist verhältnismässig einfach, stellt aber sehr hohe Anforderungen an die Präparation der Proben: Diese müssen metallisch sein und zu einer stabilen Spitze mit einem Radius im Nanometerbereich geformt werden. Die Spitze wird mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf 77K gekühlt und rund 20cm vor einen Phosphorschirm in einem Ultrahochvakuumssystem plaziert. Es werden kleinste Mengen Edelgas in die Kammer eingelassen und die Spitze wird auf eine positive Hochspannung von einigen kV gelegt. Durch den kleinen Radius der Spitze wird das elektrische Feld lokal derart überhöht, dass es in unmittelbarer Umgebung Werte von einigen Volt pro Angström erreicht; genug um das Edelgas zu ionisieren und in Richtung des Phosphorschirmes zu beschleunigen. Die Ionen erscheinen als helle Punkte auf dem Phosphorschirm und geben die Struktur der Spitze wieder. An diesem Prinzip hat sich bis heute nichts geändert, auch wenn unterdessen eine Vielzahl von Instrumenten entwickelt wurden [3], welche einerseits eine grössere Sensitivität aufweisen, andererseits weitere Analysemethoden anbieten, wie beispielsweise das Flugzeit-Massenspektrometer, kurz TOF-MS². Auf dem Gebiet des Feldionenmikroskops gibt es eine Reihe weiterer spektakulärer Entwicklungen, welche es beispielsweise erlauben, die atomare Struktur einer Spitze dreidimensional zu rekonstruieren, und zwar mit simultaner chemischer Identifikation jedes einzelnen desorbierten Atoms [4, 5, 6]. Die Strukturinformation erhält man aus der Projektion der Spitzengeometrie auf den Phosphorschirm, während die chemische Identifikation über die Flugzeit der Ionen erfolgt. Diese Methode nennt sich 3DAP-FIM, was für **three Dimensional Atom Probe FIM** steht. Allgemein wird die naheliegende Kombination eines Feldionenmikroskopes mit einem TOF-Massenspektrometer „Atom-Probe“, kurz AP genannt. Während den Pionierzeiten der Feldionenmikroskopie wurden Methoden entwickelt, um Spitzen

¹Englisch: FIM = **F**ield **I**on **M**icroscope

²Englisch: TOF-MS = **T**ime-**O**f-**F**light **M**ass **S**pectrometer

aus verschiedensten Materialien herzustellen, welche im Feldionenmikroskop untersucht werden können. Bekanntestes Beispiel ist bis heute das elektrochemische Ätzen von Wolframspitzen.

Das Gebiet der Feldionenmikroskopie hat sich in den vergangenen 50 Jahren zu einer sehr aktiven wissenschaftlichen Gemeinschaft entwickelt. Unter anderem wird an neuartigen Elektronenquellen gearbeitet, welche auf dem Prinzip der (kalten) Feldemission beruhen. Mit diesen sollen beispielsweise Filamente, welche bisher als Elektronenquelle dienten, verdrängt werden. Schon heute gibt es Bildschirme, welche die Elektronen aus einer Matrix von mikrofabrizierten Siliziumspitzen beziehen.

Es ist anzunehmen, dass das Wissen über die Herstellung von Spitzen mit kleinstem Radius, die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops STM³, im Folgenden auch STM genannt) in den 80er Jahren entscheidend geprägt hat. Vielleicht ist letztlich das Rastertunnelmikroskop gar der Pionierarbeit von E.W. Müller zu verdanken [2]. Beim Rastertunnelmikroskop wird eine Spitze (zeilenweise) mittels eines Piezos über eine Probenoberfläche gerastert. Hierbei nutzt man die Existenz des quantenmechanischen Tunnelstromes, welcher exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt, um die Distanz zwischen Probe und Spitze zu regeln. Mit dem Rastertunnelmikroskop war man zunächst weder auf UHV⁴ angewiesen, noch musste die abzubildende Probe zu einer feinen und sauberen Spitze verarbeitet werden. Ebensovienig war man auf die Untersuchung eines einzigen Bereiches der Probe begrenzt. Der Radius der Spitze bestimmt - wie auch beim Feldionenmikroskop - unter anderem die erzielbare Auflösung des Mikroskops.

All diese Vorteile des STMs gegenüber dem FIM haben dazu geführt, dass sich das Rastertunnelmikroskop sowie dessen Weiterentwicklung, das Rasterkraftmikroskop AFM⁵, in den vergangenen zwanzig Jahren zu weit verbreiteten Standardwerkzeugen in verschiedensten Bereichen der Naturwissenschaften entwickelten. Mit dem AFM war man nicht mehr auf die Untersuchung von elektrisch leitenden Oberflächen beschränkt. Die Möglichkeit der Kraftmessung auf kleinster Skala eröffnete eine Reihe neuer Forschungsrichtungen. Das AFM findet Anwendung auch weit über die Grenzen der Physik hinaus: In der Biologie werden mittels AFM einzelne Zellen und deren Bestandteile bis hinunter in molekulare Größenordnungen in ihrer natürlichen Umgebung nicht nur abgebildet, sondern auch gezielt manipuliert [7]. Ein weiteres Anwendungsgebiet der Rastersondenmikroskopie⁶ ist die Erforschung von Molekülen auf metallischen oder isolierenden Oberflächen [8, 9, 10]. Man erhofft sich damit etwa die Entwicklung molekularer Elektronik, welche kompakter sein soll und mit weit weniger Energie als konventionelle Elektronik auskommen soll. Zweifellos hat die Rastersondenmikroskopie

³Englisch: STM = **S**canning **T**unneling **M**icroscope

⁴UHV = **U**ltra **H**och **V**akuum, Vakuum mit einem Druck unter 10^{-8} mbar

⁵englisch: AFM **A**tomic **F**orce **M**icroscope

⁶Rastersondenmikroskopie, englisch Scanning Probe Microscopy, kurz SPM genannt, ist ein Überbegriff für STM, AFM, optische Nahfeldmikroskopie und weitere, verwandte Methoden

massgeblich zur Verschmelzung der naturwissenschaftlichen Disziplinen Biologie, Physik und Chemie beigetragen. Diese drei Disziplinen treffen sich alle im nm-Bereich: Ein neues Gebiet entsteht: Die Nanowissenschaften.

Die Rastersondenmikroskopie besitzt eine hervorragende Ortsauflösung bis hinunter zur atomaren Auflösung. Grösster Nachteil dieser Technik ist gewiss die fehlende Information über die chemische Zusammensetzung der abgebildeten Oberfläche. Viele der heutigen UHV-AFM's verfügen daher über ergänzende Analysemethoden wie beispielsweise Augerelektronen Spektroskopie AES⁷ oder Röntgenspektroskopie XPS⁸, mit denen eine chemische Analyse der Probenoberfläche vorgenommen werden kann. Beide Verfahren liefern zwar nützliche Informationen, haben aber den Nachteil, dass ihre Information über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche nicht lokal ist.

Meistens werden die beobachteten Oberflächen zuvor sorgfältig im UHV präpariert, um eine atomar saubere Oberfläche abzubilden. Die Präparation erlaubt unter anderem, im voraus zu wissen, welche chemischen Substanzen abgebildet werden. Was ist aber mit einer Verunreinigung oder einer Probe, deren Zusammensetzung heterogen oder gar unbekannt ist?

Dies ist der Ansatzpunkt der vorliegenden Arbeit: Ziel des hier beschriebenen Projektes ist es, ein Rasterkraftmikroskop mit einem Massenspektrometer so zu kombinieren, dass die herausragende Ortsauflösung des AFM's um die Möglichkeit der lokalen chemischen Analyse des Probematerials erweitert wird. So wissen wir nicht nur, *wie* eine Oberfläche aussieht, sondern auch aus *was* sie besteht. Als Massenspektrometer der Wahl bietet sich für diesen Zweck das Flugzeit-Massenspektrometer insbesondere aus folgenden Gründen an:

- Die Flugzeit-Massenspektrometrie nutzt die lokale Feldüberhöhung von Spitzen, um das dortige Material zu desorbieren. Durch die Verwendung einer Multichannelplate als Ionendetektor ist es möglich, einzelne, von der Spitze desorbierte Ionen zu identifizieren.
- In einem einzelnen Massenspektrum können simultan verschiedene Massen detektiert werden.
- Verhältnismässig einfacher Aufbau, welcher nur elektrische, jedoch keine magnetischen Felder benötigt. Dadurch ist das Flugzeit-Massenspektrometer besonders geeignet zur Implementierung ins UHV.
- Verhältnismässig einfache Auswertung der Rohdaten.

Die Kombination des Rasterkraftmikroskops mit einem Flugzeit-Massenspektrometer scheint eine naheliegende, einfache Sache zu sein, da beide Geräte für sich alleine gut funktionieren. Schnittstelle dieser Verbindung ist die Spitze, welche

⁷Englisch: AES = **A**uger **E**lectron **S**pectroscopy

⁸Englisch: XPS = **X**-Ray **P**hoto **S**pectroscopy

sowohl als AFM bzw. STM Spitze dienen wird, als auch als Ionenquelle, welche uns erlaubt, das auf der Probe aufgepickte Material chemisch zu analysieren. Beide Instrumente stellen jedoch sehr unterschiedliche Anforderungen an die Beschaffenheit der Spitze. Während für AFM bzw. STM aus Stabilitätsgründen kurze Spitzen bevorzugt werden, bei denen es lediglich auf den vordersten Teil ankommt, welcher mit der Probenoberfläche wechselwirkt, werden für das FIM bzw. TOF-MS lange Spitzen mit kleinem Öffnungswinkel bevorzugt, welche auch am Schaft eine glatte, reine Oberfläche aufweisen. Bei den Experimenten hat sich gezeigt, dass das TOF-MS wesentlich höhere Ansprüche an die Spitze stellt, als das AFM bzw. das STM.

Zum Schluss dieses einleitenden Kapitels soll das Prinzip des TOF-AFMs graphisch illustriert und erklärt werden. Nach dieser Erläuterung des Funktionsprinzips des TOF-AFMs widmet sich Kapitel 2 den Details der Rastersondenmikroskopie und Kapitel 4 dem Flugzeit-Massenspektrometer. Da beide Methoden nacheinander eingesetzt werden, kann auf ein weiteres Kapitel „TOF-AFM“ verzichtet werden. Grundprinzip des TOF-AFMs ist eine bewegliche Spitze, welche zwischen den beiden Geräten AFM bzw. STM und TOF hin- und herbewegt werden kann. Um eine Abbildung der Oberfläche bei *simultaner* chemischen Analyse zu ermöglichen, wurde im Rahmen dieses Projektes von der IBM ein mikrofabrizierter, biegbarer Federbalken (im Folgenden TOF-Cantilever genannt) mit einer integrierten lokalen Elektrode zur TOF-Analyse entworfen und gefertigt. Im Abschnitt 6.1.4 sind die Details zu diesem Sensor genauer beschrieben. Zunächst sollte aber die Machbarkeit des Experimentes mit makroskopisch drehbaren Spitzen gezeigt werden. Im Folgenden wird das Prinzip einer Messung beschrieben. Dabei beziehe ich mich auf Abbildung 1.1.

- Zunächst wird eine Spitze im UHV stabil und chemisch rein präpariert. Feldemission liefert Information über die Stabilität sowie den Radius der Spitze. Mehr dazu erfährt der Leser im Abschnitt 3.1. Mittels TOF oder durch Ausglühen kann die Spitze gereinigt werden. Gleichzeitig wird ersichtlich, welche chemischen Elemente auf der Spitze anwesend sind. In diesem Schritt befindet sich die Spitze in Position 2.
- Die Spitze wird in Position 1 gebracht, um die Probe im AFM bzw. STM Modus abzubilden. Möchte man z.B. wissen, aus welchem Material die in Abbildung 1.1 gezeigten Inseln bestehen, fährt man mit der Spitze über die entsprechende Stelle und versucht, durch einen geeigneten Spannungspuls oder durch Berühren der Oberfläche Material der Probe auf die Spitze zu transferieren. Im Bild wurde die mittlere NaCl-Insel mit einer AFM-Spitze zertrümmert.
- Nun wird die Spitze wieder auf Position 2 gebracht. Das mit der Spitze aufgenommene Material wird mittels eines starken, gepulsten elektrischen Feldes von der Spitze abgelöst und durch die lokale Elektrode in das

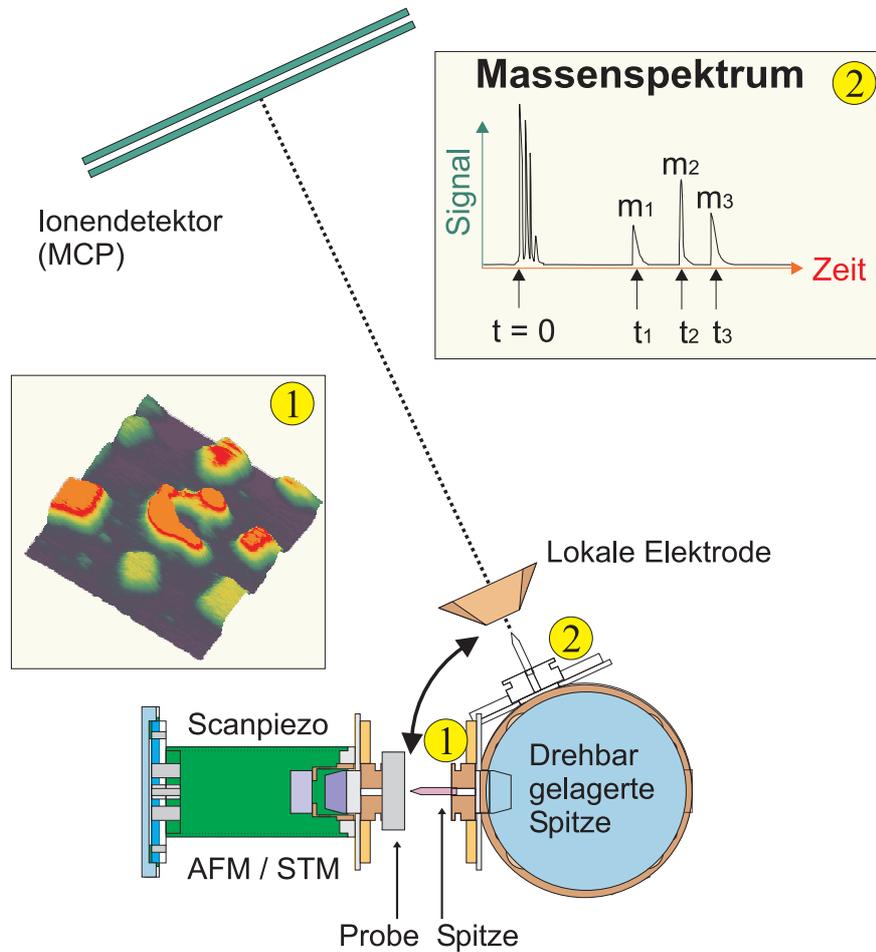


Abbildung 1.1: Prinzip des TOF-AFMs: Die Spitze kann zwischen den beiden Positionen für AFM bzw. STM (1) und TOF (2) hin und herbewegt werden. Weitere Details siehe Text.

Flugzeit-Massenspektrometer befördert, wo es über eine Messung der Flugzeit chemisch identifiziert werden kann.

Das in Abbildung 1.1 gezeigte Prinzip dient unter anderem zum Nachweis, dass das TOF-AFM Experiment überhaupt funktioniert. Dies ist in Anbetracht der unterschiedlichen Anforderungen, welche AFM und TOF an die Beschaffenheit der Spitze stellen, keinesfalls selbstverständlich. Dieses System hat jedoch einige Nachteile, welche sich ausschliesslich durch den Einsatz eines mikrofabrizierten Cantilevers mit integrierter lokaler Elektrode umgehen lassen, namentlich:

- **Zeit:** Das Drehen der Spitze zwischen AFM- und TOF-Position nimmt rund eine Minute in Anspruch. Während dieser Zeit besteht einerseits die Gefahr, dass entweder das aufgeklickte Probenmaterial von der Spitze wegdiffun-

diert, so dass es nicht mehr desorbiert werden kann, andererseits kann die Spitze während dieser Zeit durch stets vorhandenes Restgas kontaminiert werden.

- **Ort:** Nachdem Material von der Probe auf die Spitze transferiert wurde, wird die Spitze zur chemischen Analyse von der Probe weggefahren. Entsprechend wird man dieselbe Stelle auf der Probe kaum wiederfinden. Damit ist das makroskopische Instrument auf einzelne Stichproben einer Stelle der Probe beschränkt, eine simultane chemische Analyse ist somit nicht ohne weiteres realisierbar.
- **Markt:** Auf dem Markt hat ein TOF-AFM nur dann realistische Chancen, wenn die Option der lokalen chemischen Analyse in einem mikrofabrizierten Sensor integriert wird.

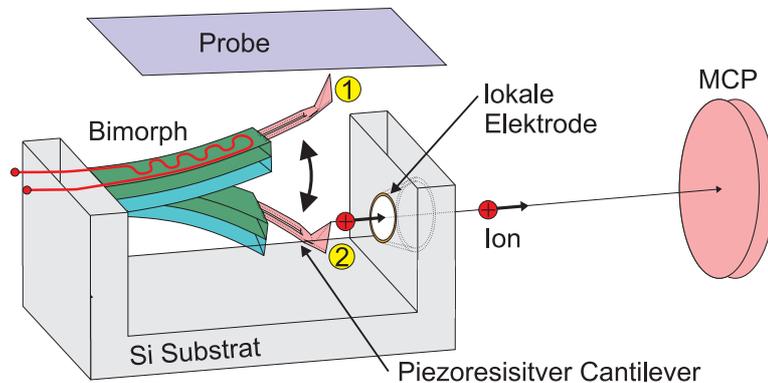


Abbildung 1.2: Prinzip des TOF-Cantilevers: Position 1 (Ruheposition): Cantilever in AFM-Modus. Position 2: Cantilever im TOF-Modus, vor der lokalen Elektrode zentriert.

Grundkonzept des mikrofabrizierten TOF-Cantilevers ist ein biegbarer Balken, welcher sich zwischen einer AFM- und einer TOF-Position hin- und herbewegen lässt, wie dies in Abbildung 1.2 zu sehen ist. Damit wird das schwerfällige Drehgelenk überflüssig. Die Mikrofabrikation des Cantilevers mit integrierter lokaler Elektrode bringt nebst kleinen Umschaltzeiten zwischen beiden Betriebsmodi auch den Vorteil mit sich, dass im Vergleich zur makroskopischen lokalen Elektrode die zur Felddesorption im TOF-Modus erforderlichen Hochspannungen unterhalb eines kV gesenkt werden können. Schliesslich rückt erst durch den mikrofabrizierten TOF-Cantilever eine zum AFM simultane chemische Analyse der Probenoberfläche in Sichtweite. In dieser Arbeit konnte allerdings dieser letzte Schritt aus Zeitgründen nicht realisiert werden. Weitere Details zum Konzept und Realisation des TOF-Cantilevers finden sich in den Abschnitten 6.1.4 und 6.3.

Zur lokalen Analyse bedarf es lokaler Sonden, in der vorliegenden Arbeit sind dies Spitzen mit einem Radius im Nanometerbereich, bestehend aus Silizium oder Wolfram. Kapitel 6 befasst sich mit den Anforderungen, der Herstellung und der Charakterisierung dieser Spitzen mittels Feldemission. Zum Zeitpunkt des Beginnes dieser Arbeit gibt es verschiedene Gruppen welche Ähnliches versucht haben, bzw. versuchen. Weierstall et al. [11, 12] und Shimizu et al. [13] haben ein STM mit einem TOF-Massenspektrometer kombiniert, mit welchem sie Silizium auf die Spitze transferiert haben und dieses anschliessend in einem TOF-Massenspektrometer nachweisen konnten. Leisch et al. [14] kombiniert ebenfalls ein STM mit einer Atom-Sonde und versuchte mit einer Wolframspitze gezielt Gold von der Probenoberfläche aufzunehmen und dies anschliessend im Flugzeit-Massenspektrometer nachzuweisen. Nishikawa et al. [15, 16, 17] beschreiben mit der „Scanning Atom Probe“ (SAP) einen verwandten Weg der Kombination eines Rastersondenmikroskops mit einer Atom-Sonde: Eine mikrofabrizierte, trichterförmige lokale Elektrode rastert eine Probenoberfläche bestehend aus einer Matrix von Spitzen ab. Jede Spitze kann somit einzeln mittels FIM abgebildet, sowie deren Material mittels simultaner TOF-Analyse chemisch identifiziert werden. Allerdings ist in der Literatur kein Projekt einer Kombination eines TOF-Massenspektrometers mit einem AFM zu finden. Meines Wissens sind sämtliche Experimente in der Literatur auf STM beschränkt, das auf elektrisch leitende Oberflächen angewiesen ist.

Das Projekt wird in zwei parallelen Zügen entwickelt: Zum einen wird ein neues makroskopisches Instrument entwickelt, mit welchem alle für das TOF-AFM erforderlichen Teilschritte einzeln getestet werden können. Kapitel 5 widmet sich der Beschreibung des Instruments mit makroskopischem Drehgelenk. Zum anderen arbeiten Mikrofabrikationsspezialisten der IBM Rüslikon an einem Cantilever, der über alle notwendigen Elemente verfügt, die zur Realisation eines TOF-AFMs notwendig sind. Wie aus der Übersicht der vorliegenden Arbeit ersichtlich wird, ist dieses Projekt „technologieorientiert“. Meiner Arbeit in den letzten vier Jahren entsprechend liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Schrift auf der instrumentellen Entwicklung.

Kapitel 2

Rastersondenmikroskopie

2.1 Einleitung

Nach dem von E.W. Müller [1, 2] entwickelten Feldionenmikroskop FIM¹ war das zu Beginn der 80er Jahren von G. Binnig und H. Rohrer [18, 19] entwickelte Rastertunnelmikroskop STM² ein weiteres Instrument, mit welchem Oberflächen mit atomarer Auflösung abgebildet und -im Gegensatz zum FIM- auch manipuliert werden können. Die Abbildung von Oberflächen mittels STM stellt eine komplementäre Analysemethode zum Rasterelektronenmikroskop SEM³ und zum Transmissionselektronenmikroskop TEM⁴ dar. Bei den Rasterelektronenmikroskopen rastert ein fokussierter, hochenergetischer Elektronenstrahl die Probenoberfläche ab. Deren Auflösung wird unter anderem -wie beim optischen Mikroskop- durch die Wellenlänge der verwendeten Elektronen beschränkt.

Da die Funktionsweise des STMs auf einem anderen Prinzip als dasjenige der Rasterelektronenmikroskope SEM und TEM beruht, bietet es -nebst der Abbildungseigenschaft einer Oberfläche- noch eine Anzahl weiterer, interessanter Manipulationsmöglichkeiten an, welche in diesem Abschnitt erläutert werden sollen. Mit dem TEM lassen sich ebenfalls atomare Strukturen abbilden, seine Nachteile gegenüber dem STM finden sich in der aufwändigen Präparation der Proben sowie der Grösse und Komplexität des Instruments. Umgekehrt hängt die Auflösung des TEMs nicht von der schwer kontrollierbaren Beschaffenheit einer Spitze ab, was bedeutet, dass die örtliche Auflösung des TEMs viel konstanter und reproduzierbarer ist, als die des STMs. Gegenüber dem FIM weist das STM den Vorteil auf, dass grundsätzlich jede beliebige, leitfähige Oberfläche abgebildet werden kann, ohne sie zuvor zu einer feinen, kristallinen Spitze formen zu müssen. Trotz all dieser Vorteile, bleibt das STM auf die Untersuchung von elektrisch leitenden Proben beschränkt. Dies gab Binnig und Rohrer die Motivation, ihr Instrument

¹Englisch: FIM = **F**ield **I**on **M**icroscope

²Englisch: STM = **S**canning **T**unneling **M**icroscope

³Englisch: SEM = **S**canning **E**lectron **M**icroscope

⁴Englisch: TEM = **T**ransmission **E**lectron **M**icroscope

weiterzuentwickeln, so dass beliebige Oberflächen abgebildet werden können: Sie entwickelten das Rasterkraftmikroskop AFM⁵. Schliesslich bleibt zu erwähnen, dass STM wie auch AFM im Gegensatz zu allen anderen hier erwähnten Methoden wahlweise in Luft oder im Vakuum betrieben werden können. Dies eröffnet vor allem für biologische Proben, welche nicht ins Vakuum gebracht werden dürfen, neue Perspektiven. Nach dieser allgemeinen Übersicht wollen wir uns der detaillierten Funktionsweise des STMs sowie des AFMs zuwenden.

2.2 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Physikalisches Fundament des Rastertunnelmikroskops ist die Existenz des sogenannten Tunnelstroms: Werden zwei auf verschiedenem Potential befindliche Materialien einander angenähert, so fliesst nach *klassischer* Vorstellung erst dann ein Strom zwischen ihnen, wenn sich diese *berühren*. Betrachten wir die Situation aus der Sicht der Quantenmechanik, so müssen die Elektronen des einen Materials eine Barriere überqueren, um ins andere Material zu gelangen. Solange diese Barriere von endlicher Ausdehnung ist, wird die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron diese Barriere „durchtunnelt“ endlich. Dies führt dazu, dass schon *vor* der Berührung der beiden Materialien ein stark distanzabhängiger Tunnelstrom zu fließen beginnt. Das STM nutzt genau diesen Effekt, um eine feine Spitze in kontrolliertem Abstand zeilenweise über eine Probe zu rastern, ohne diese zu berühren. Abbildung 2.1 zeigt ein Energieschema des Systems Spitze-Probe.

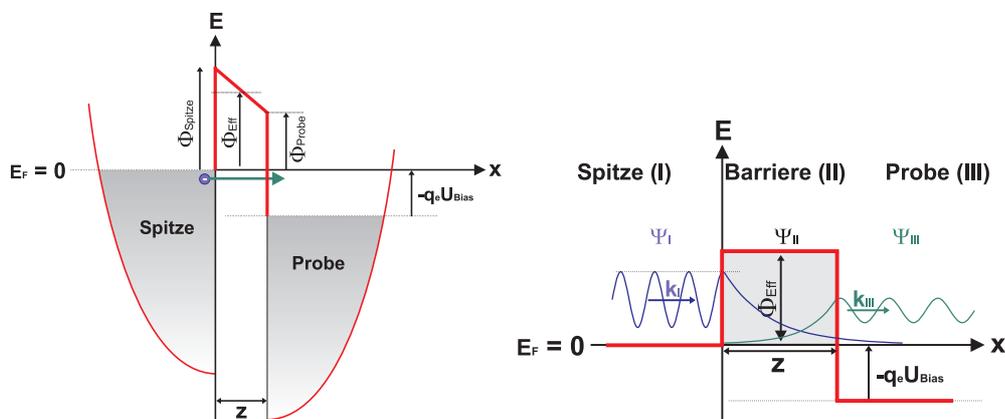


Abbildung 2.1: Links: Fermisee der Spitze und der Probe. Die zwischen Spitze und Probe anliegende Spannung U_{Bias} bestimmt den Höhenunterschied der beiden Fermiseen. Rechts: Die Überlappung der beiden Wellenfunktionen (blau und grün) in der Barriere bestimmt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron von der Spitze in die Probe tunnelt.

⁵englisch: AFM Atomic Force Microscope

Rein klassisch betrachtet, kann ein Elektron der Spitze nicht über die Barriere in die Probe gelangen, es sei denn, es erhält von aussen z.B. durch ein Photon eine Energie, welche ausreicht um die Austrittsarbeit Φ_{Spitze} der Spitze zu überwinden. Quantenmechanisch jedoch, gibt es eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit, welche durch die Form der Barriere gegeben ist. Zur Vereinfachung wollen wir annehmen, dass die Biasspannung U_{Bias} zwischen Spitze und Probe klein gegenüber der effektiven Austrittsarbeit Φ_{Eff} ist, so dass die Barriere als rechteckig angesehen werden darf (siehe Abbildung 2.1 rechts). Gehen wir von einem freien Elektron an der Fermikante der Spitze aus, so dürfen wir dessen Wellenfunktion als eine nach rechts laufende ebene Welle schreiben:

$$\Psi_I(x) = A \cdot e^{-ik_I x} \quad \text{mit der Wellenzahl} \quad k_I = \sqrt{\frac{2mE_F}{\hbar^2}} \quad (2.1)$$

Die Wellenfunktionen im Bereich der Barriere (II) sowie der Probe (III) ergeben sich aus der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(x) \right) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (2.2)$$

mit dem Potential

$$V(x) = \begin{cases} V_I(x < 0) = 0 \\ V_{II}(0 < x < z) = \Phi_{Eff} \\ V_{II}(x > z) = -q_e \cdot U_{Bias} \end{cases} \quad (2.3)$$

sowie aus den Stetigkeits- und Differenzierbarkeitsbedingungen der Wellenfunktionen an den Übergangsstellen. Auf die detaillierte Rechnung soll hier aus Platzgründen verzichtet werden [20, 21, 22]. Stattdessen soll die daraus resultierende Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons an der Fermikante als Funktion der Barrierenbreite z sowie der Barrierenhöhe Φ_{Eff} festgehalten werden. Dabei beschränken wir uns der Einfachheit halber auf den Grenzfall einer sehr hohen und breiten Barriere. Dann lautet die Transmissionswahrscheinlichkeit

$$|T|^2 = \left| \frac{\Psi_{III}(x)}{\Psi_I(x)} \right|^2 \cong e^{\frac{-4}{\hbar} \cdot \sqrt{2m \cdot \Phi_{Eff}} \cdot z}. \quad (2.4)$$

Um schliesslich den Tunnelstrom zu berechnen, müssen wir die Transmissionswahrscheinlichkeit mit der Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante $\rho_{Probe}(E_F)$ sowie mit der Biasspannung multiplizieren⁶:

$$I_t \cong U_{Bias} \cdot \rho_{Probe}(E_F) \cdot e^{\frac{-4}{\hbar} \cdot \sqrt{2m \cdot \Phi_{Eff}} \cdot z} \quad (2.5)$$

⁶Streng genommen muss Gleichung 2.4 als Funktion der Energie des Elektrons geschrieben werden. Den Tunnelstrom erhält man durch Integrations des Produktes der Transmissionswahrscheinlichkeit $T(E)$ mit der Zustandsdichte $\rho_{Probe}(E)$ über die Energie.

Entscheidend ist hier die Feststellung, dass der Tunnelstrom exponentiell von der Barrierenbreite abhängt und bei konstanter Barrierenbreite, also bei konstantem Abstand zwischen Spitze und Probe ein direktes Mass für die Zustandsdichte der Probe an der Fermikante ist. Zum Abbilden einer Oberfläche wird die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Distanz zwischen Spitze und Probe genutzt: Der Abstand z zwischen Spitze und Probe wird so geregelt, dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Auf diese Weise wird vermieden, dass die Spitze unkontrolliert mit der Probe in Kontakt kommt. Bezeichnen x und y die Koordinatenachsen auf der Probenoberfläche, so stellt die Funktion $z(x, y)$ eine „Landkarte“ der lokalen Zustandsdichte der Probe an der Fermikante dar. Unter der Annahme einer homogenen Zustandsdichte kann $z(x, y)$ als Topographie der Oberfläche aufgefasst werden. Die örtliche Auflösung des STMs wird vom Radius der Spitze, der Distanz zur Probe sowie der Reichweite der Wechselwirkung bestimmt [23]. Die starke exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand führt dazu, dass bei einer STM-Spitze im Wesentlichen der gesamte Tunnelstrom durch das vorderste Atom der Spitze fließt. Dies erklärt die hervorragende Auflösung des STMs, sowie die Tatsache, dass das STM nur sehr moderate Anforderungen an die Qualität der Spitze stellt. Abbildung 2.2 zeigt ein Schema der Funktionsweise des STMs. Als Aktuator für eine dreidimensionale Bewegung der Probe relativ zur Spitze dient ein Piezoröhrchen mit vier äusseren Elektroden. Damit lässt sich eine reproduzierbare Positionierung im sub-Nanometerbereich erreichen. Durch Anlegen einer Spannung zwischen innerer Ringelektrode und äusserem Segment lässt sich das Röhrchen in die entsprechende Richtung auslenken. Die z -Richtung, also die Länge des Röhrchens, lässt sich durch Anlegen einer gemeinsamen Spannung zwischen allen äusseren und der inneren Elektrode kontrollieren. In der Praxis legt man die Spannung U_z des z -Signals an die innere Elektrode, während die x_{\pm} und y_{\pm} , jeweils an gegenüberliegende Elektroden gelegt werden. Die mechanische Auslenkung des Piezos ist in guter Näherung proportional zur angelegten Spannung. Wird ein Piezoröhrchen aus PZT⁷ mit der Wanddicke $d = R_A - R_I$, der Länge l und des mittleren Durchmessers $D = R_A + R_I$ verwendet (vgl. Abbildung 2.3), so sind die Auslenkungen durch die folgenden Beziehungen gegeben [24]:

$$\Delta z = \frac{d_{31} \cdot l \cdot U_z}{d} \quad \text{und} \quad \Delta x = \Delta y = \frac{2\sqrt{2} \cdot d_{31} \cdot l^2 \cdot U_{x,y}}{\pi \cdot d \cdot D} \quad (2.6)$$

d_{31} ist eine piezomechanische Materialkonstante, für PZT-5A⁸ beträgt sie $d_{31} = 0.262\text{nm/V}$. Für das in Abschnitt 5.5 beschriebene Instrument wurde ein Scanpiezo mit den in Tabelle 2.3 angegebenen Dimensionen verwendet. Aus Tabelle 2.3 lässt sich zusammen mit Gleichung 2.6 eine erste, grobe Kalibration des Piezos vornehmen.

Die Biasspannung U_{Bias} legt die Probe auf eine kleine Spannung bezüglich Masse.

⁷Blei-Zirkonat-Titanat, ein häufig verwendetes piezomechanisches Material.

⁸Äquivalente Bezeichnungen für dieses Material lauten EBL #2 oder VP-A50.

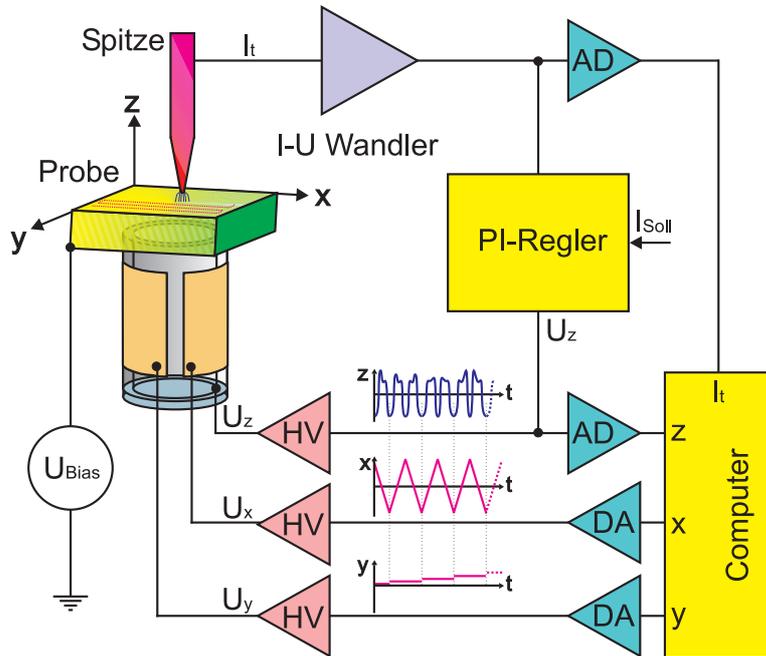


Abbildung 2.2: Prinzip des STMs. Details siehe Text.

Der dadurch fließende Tunnelstrom I_t durch die Spitze wird mit einem Strom-Spannungswandler in eine Spannung umgewandelt, welche im Proportional-Integralregler (kurz PI-Regler genannt) mit dem Sollwert des Tunnelstromes verglichen wird. Entsprechend der Abweichung $\Delta I = I_t - I_{Soll}$ (Fehlersignal) wird das z -Signal durch

$$z = P \cdot \Delta I + I \cdot \int \Delta I dt \quad (2.7)$$

berechnet. Die Konstanten P und I bestimmen das Verhalten des Reglers und müssen für einen optimalen Betrieb des STMs experimentell ermittelt werden. Der z -Ausgang des PI-Reglers wird über einen Hochspannungsverstärker auf den Scanpiezo gegeben, welcher damit den Abstand zwischen Spitze und Probe so einstellt, dass der Tunnelstrom mit dem Sollwert übereinstimmt. Die Rasterbewegung wird durch sägezahnförmige Spannungen am Piezo realisiert. Diese werden vom Computer über Digital-Analogwandler geliefert. Gleichzeitig liest der Computer das z -Signal (Topographie) sowie den Tunnelstrom als Fehlersignal über Analog-Digitalwandler ein. Auf diese Weise kann der Computer ein Bild der Topographie sowie der Reglerabweichung im Tunnelstrom als Funktion der Koordinaten x und y rekonstruieren und als Bild darstellen.

Die Wahl der beiden Konstanten P und I des PI-Reglers erfolgt durch Betrachten einer Scanlinie: Damit die Spitze eine Stufe möglichst „naturgetreu“ abbilden kann, muss die Reaktion des z -Signals bei einer Stromänderung möglichst schnell

Bezeichnung	Wert
Aussenradius R_A	6.35mm
Innenradius R_I	5.85mm
Länge l	10.7mm
z -Sensitivität	$\frac{\Delta z}{U_z} = 5.61\text{nm/V}$
xy -Sensitivität	$\frac{\Delta x}{U_x} = \frac{\Delta y}{U_y} = 4.42\text{nm/V}$

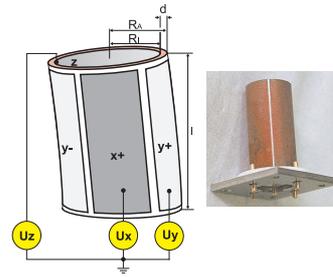


Abbildung 2.3: Links: Dimensionen und Sensitivität des in dieser Arbeit verwendeten Scanpiezos. Rechts: Skizze eines Scanpiezos.

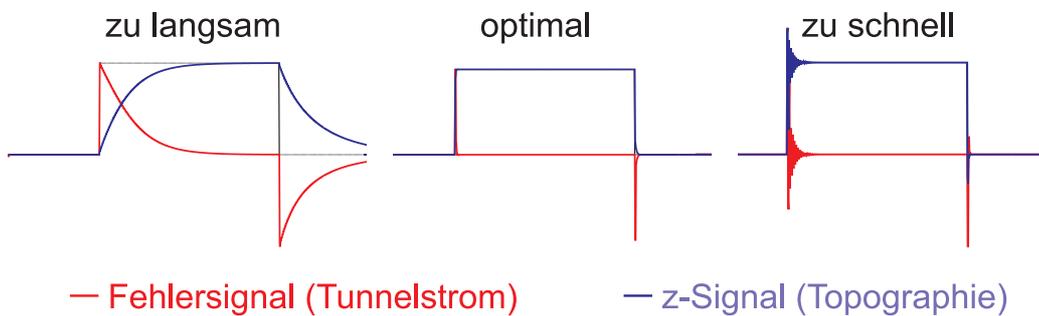


Abbildung 2.4: Reaktion eines PI-Reglers auf eine sprunghafte Stromänderung (normierte Signale).

erfolgen, aber nur so schnell, dass der Regler nicht zu Schwingen beginnt. Die Werte für P und I werden daher während des Scannens langsam hochgedreht, bis das Signal zu schwingen beginnt. Dann werden die Werte etwas reduziert, so dass ein stabiler Abbildungsvorgang gewährleistet ist. Abbildung 2.4 zeigt eine Simulation der Reaktion eines PI-Reglers bei einer sprunghaften Stromänderung, wie sie bei einer idealen Stufe auftritt. Ein zu langsamer Regler schmiert die Stufenkante aus (links), während ein zu schneller Regler zu typischen Überschwingern, wie sie rechts in Abbildung 2.4 zeigt, führt. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Software Scanita, welche sich noch in Entwicklung befindet, wurde ein digitaler Distanzregler implementiert, so dass der Tunnelstrom direkt einem AD-Wandler zugeführt wird. Dies hat unter anderem den Vorteil, dass der gesamte Regelkreis digital erfolgt.

Der bisher beschriebene Betrieb des STMs mit Distanzregler nennt sich „constant-current-mode“, also Konstantstrommodus, weil der Tunnelstrom während der Rasterbewegung konstant gehalten wird. Alternativ zur Distanzregelung auf konstanten Tunnelstrom lässt sich der Distanzregler bei angenäherter Spitze auch ausschalten, nachdem ein Ebenenabgleich (slope) der abgebildeten Oberfläche stattgefunden hat. Bei ausgeschaltetem Regler wird der Tunnelstrom als Funktion

der Koordinaten x und y aufgezeichnet, während der Abstand zur Probe konstant bleibt. Dieser, weit seltener verwendete Modus wird „constant-height-Mode“ genannt. Dadurch, dass kein Regler Verwendung findet, wird die Messgeschwindigkeit weitgehend von der Bandbreite des Strom-Spannungswandlers begrenzt. Entsprechend kann eine Oberfläche wesentlich schneller abgerastert werden, was beispielsweise einen Vorteil zur Beobachtung von zeitlichen Veränderungen auf der Probenoberfläche darstellen kann.

Bisher war ausschliesslich von Abbildungseigenschaften und Funktionsweise des STMs die Rede. Die Spitze kann insbesondere aber auch zur Manipulation der Oberfläche verwendet werden. D. Eigler [25, 26] ordnet beispielsweise mit einer spinpolarisierten, magnetischen Spitze einzelne Cobalt-Atome auf einer Kupferoberfläche in Kreisen oder Ellipsen an. Im Abschnitt 2.4 wird auf Details der Manipulation näher eingegangen. Im Rahmen dieser Arbeit interessiert vor allem, wie sich mit der Spitze eine lokale chemische Identifikation des Probenmaterials erreichen lässt. Die naheliegendste, und wohl auch einfachste Methode bestünde in der Spektroskopie, d.h. die Abhängigkeit des Tunnelstroms I_t von der Biasspannung U_{Bias} an einer Stelle (x, y) bei konstanter Höhe z zu messen. Die $I(U)$ Messung liefert Informationen über die Zustandsdichte der Probe. Da die Messung aber in der Umgebung der Fermienergie stattfindet, ist es auf diese Weise nicht möglich, an die tiefen, elementspezifischen „core-Levels“ heranzukommen [27]. Eine weitere Möglichkeit bestünde in der Messung der Thermospannung zwischen Spitze und Probe. Dazu müsste zwischen Spitze und Probe eine genau definierte Temperaturdifferenz erzeugt werden. Ein problematisches Experiment, da eine lokale Temperaturmessung an der Spitze keine triviale Angelegenheit ist. Ausserdem würde eine Temperaturdifferenz zwischen Spitze und Probe rasch zu signifikanten Driftproblemen führen. Hinzu kommt, dass die Thermospannung vom Materialpaar abhängt. Bei jedem weiteren Materialübergang (beispielsweise zwischen Probe und Probenhalter) würde sich ebenfalls eine Thermospannung aufbauen, welche die Messung derjenigen zwischen Spitze und Probe erschwert, wenn nicht verunmöglicht. Streng genommen ist kaum bekannt, welche Atomsorte auf der Spitze sitzt und die Probe berührt. Ein häufig beobachtetes Phänomen ist, dass die Spitze schon nach wenigen Scanlinien Material von der Probe aufgenommen hat. All dies spricht gegen eine Verwendung der Thermospannung zur chemischen Identifikation. Da sich im STM selbst (bis jetzt) keine Möglichkeit finden lässt, welche eine chemische Identifikation des Probenmaterials zulassen würde, bleibt nur die Kombination des STMs mit einem externen Massenspektrometer, aus den in der Einleitung aufgelisteten Gründen zweckmässigerweise ein Flugzeit-Massenspektrometer.

2.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das AFM ist eine Weiterentwicklung des STMs. Aus naheliegenden Gründen ist das STM auf die Untersuchung von elektrisch leitfähigen Proben beschränkt. Das Interesse vieler physikalischer Systeme liegt aber auf isolierenden Oberflächen. Eine Vision der Zukunft ist der Aufbau molekularer Elektronik, welche unter anderem die enormen thermischen Probleme der heutigen, siliziumbasierten Elektronik lösen könnte. Als Transistoren (elektronische Schalter) dienen einzelne Moleküle [8]. Um eine elektrische Schaltung aufzubauen, ist man auf ein isolierendes Substrat zwingend angewiesen. Mit dem Rasterkraftmikroskop lassen sich -im Gegensatz zum STM- beliebige Proben abbilden und manipulieren. Wie der Name sagt, wird beim Rasterkraftmikroskop nicht der Tunnelstrom gemessen, sondern die zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft. Zu deren Messung dient ein mikrofabrizierter, einseitig eingespannter Federbalken (engl. Cantilever) aus Silizium, dessen Auslenkung proportional zur wirkenden Kraft ist. Auf der freien Seite des Cantilevers befindet sich eine Spitze. Beim ersten, 1986 ebenfalls von Binnig und Rohrer entwickelten AFM [28], wurde die Auslenkung des Cantilevers mit einem STM gemessen. Zwischen fest eingespannter STM-Spitze und Rückseite des Cantilevers wurde der Tunnelstrom gemessen, womit die Auslenkung des Cantilevers bekannt war. Dieses System zur Messung der Auslenkung weist eine sehr hohe Sensitivität auf, ist aber kompliziert in der Handhabung. Daher haben sich heute andere Methoden zur Messung der Auslenkung durchgesetzt. Vor allem die folgenden drei Methoden sind häufig anzutreffen:

- **Lichtzeigermethode:** Ein fokussierter Lichtstrahl (beispielsweise von einem Laser) wird auf der Rückseite des Cantilevers reflektiert. Die Position des reflektierten Lichtstrahls wird von einer Vierquadrantendiode erfasst und ist ein Mass für die Auslenkung des Cantilevers (vgl. Abbildung 2.5 links). Als grosser Vorteil dieser Methode gegenüber den anderen ist gewiss der einfache Aufbau, die gute Sensitivität sowie die Möglichkeit, aus dem Signal der Vierquadrantendiode nicht nur die laterale (A-B-Signal), sondern gleichzeitig auch die torsionale (C-D-Signal) Auslenkung des Cantilevers messen zu können. Bei der vorliegenden Arbeit hat vor allem die etwas aufwändige Justierung des Lichtstrahls gegen die Verwendung dieser Methode gesprochen.
- **Interferometrische Messung der Auslenkung:** Hinter dem Cantilever wird ein optisches Interferometer installiert, welches das ausgesandte Licht mit dem an der Rückseite des Cantilevers reflektierte interferieren lässt und dadurch die Auslenkung des Cantilevers mit ausgezeichneter Genauigkeit misst (vgl. Abbildung 2.5 Mitte). Als Nachteile dieser Methode sind gewiss die hohen Kosten des Interferometers sowie eine empfindliche Justierung zu nennen.

- Piezoresistive Messung der Auslenkung:** Am Fuss des Cantilevers sind die mechanischen Spannungen beim Auslenken desselben am grössten. Wird an dieser Stelle ein sogenannter Piezo-Widerstand implementiert, dessen Widerstandswert von der mechanischen Spannung abhängt, so lässt sich damit die Auslenkung messen (vgl. Abbildung 2.5 rechts). Hauptvorteil dieser Methode ist gewiss, dass sie ohne Optik auskommt, was die Justierung eines Lichtstrahls überflüssig werden lässt. Das Signal zu Rausch-Verhältnis ist jedoch bei der piezoresistiven Messung der Auslenkung deutlich schlechter als bei den beiden anderen Methoden. Ebenfalls mit dieser Kategorie verwandt sind die Stimmgabelquarze, welche als Kraftsensoren für AFM Messungen eingesetzt werden.

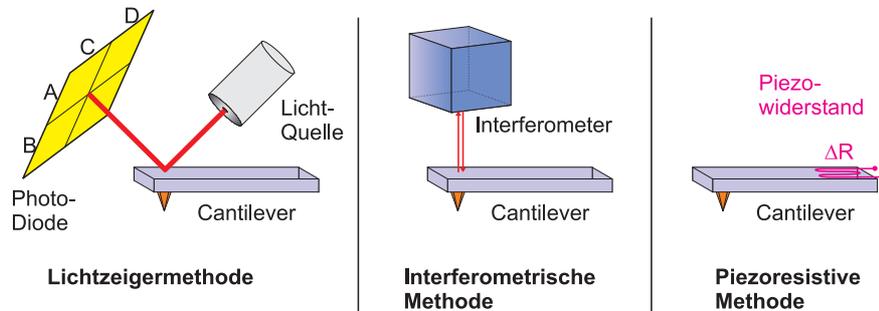


Abbildung 2.5: Übersicht der verschiedenen Methoden zur Messung der Auslenkung des Cantilevers.

Wie beim STM, finden sich beim AFM verschiedene Betriebsmodi. Zunächst wird zwischen statischem und dynamischem Betriebsmodus unterschieden. Beim statischen Modus, auch Kontaktmodus genannt, wird die Spitze des Cantilevers soweit an die Probe angenähert, bis die Kraftwechselwirkung der Spitze mit der Probe zu einer Verbiegung des Federbalkens führt. Zum Abbilden der Probenoberfläche wird -wie beim STM- ein PI-Regler eingesetzt, welcher die Distanz zwischen Cantilever und Probe so regelt, dass die Kraft zwischen Spitze und Probe konstant gehalten wird. In diesem Betriebsmodus ist der Hauptunterschied zum STM, dass hier die Kraft und nicht der Tunnelstrom als Regelgrösse für die Distanz zwischen Spitze und Probe verwendet wird. Dieser Modus ist in Kombination mit der Lichtzeigermethode besonders für Reibungsexperimente von grossem Interesse, da sowohl Normalkraft als auch Torsionalkraft gemessen werden können. Der Zusammenhang zwischen Verbiegung Δz des Cantilevers durch die Wechselwirkungskraft F_{WW} zwischen Spitze und Probe ist über die Federkonstante k des Cantilevers gegeben:

$$\Delta z = \frac{F_{WW}}{k} \quad (2.8)$$

Die Sensitivität der Kraftmessung ist unter anderem durch die Federkonstante gegeben: Damit weder Probe noch Spitze bei der Rasterbewegung zu Schaden kommen, sollen möglichst kleine Kräfte im Piconewton- bis Nanonewton-Bereich gemessen werden können. Cantilever für Kontaktmessungen weisen daher typischerweise sehr kleine Federkonstanten im Bereich von 0.01 bis 1N/m auf. Bei einer Federkonstanten von $k = 0.01\text{N/m}$ müsste eine Verbiegung von $\Delta z = 100\text{nm}$ detektiert werden, möchte man die Kraft von $F_{WW} = 1\text{nN}$ messen können. Da beim Kontaktmodus die Spitze in Berührung mit der Probe ist, wird zwangsläufig Probenmaterial auf die Spitze transferiert, ohne dass dies kontrolliert werden kann. Ziel des vorliegenden Projektes ist es, Probenmaterial *gezielt* auf die Spitze zu transferieren, daher ist für uns der Kontaktmodus nicht die bevorzugte Betriebsart.

Im dynamischen Betriebsmodus wird der Cantilever bei seiner Eigenresonanzfrequenz von einem Schüttelpiezo zum Schwingen angeregt, so dass dieser (in der Regel) senkrecht zur Probenoberfläche in Schwingung versetzt wird. Die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe führt zu einer Veränderung der Frequenz sowie der Amplitude des Cantilevers, was zur Regelung des Abstandes zwischen Cantilever und Probe verwendet werden kann. Für einen „freien“⁹ Cantilever der Masse m , berechnet sich die Eigenresonanzfrequenz wie beim Federpendel zu $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$. Wird nun der schwingende Cantilever einer kleinen konservativen Wechselwirkungskraft F_{WW} zwischen Spitze und Probe ausgesetzt, so lässt sich die daraus ergebende Frequenzverschiebung in erster Näherung durch die Einführung einer effektiven Federkonstante $k_{eff} = k + k_{WW}$ beschrieben [23]:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + k_{WW}}{m}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta f}{f} = \frac{k_{WW}}{2k} \quad (2.9)$$

Die Federkonstante k_{WW} der Wechselwirkungskraft ist als deren Gradient definiert: $k_{WW} = \frac{\partial F_{WW}}{\partial z}$. Somit führt eine positive, repulsive Kraft zu einer Erhöhung der Resonanzfrequenz, während eine negative, attraktive Kraft die Frequenz des Cantilevers senkt. Diese Näherung ermöglicht eine erste Abschätzung der zu erwartenden Frequenzverschiebung bei einer bestimmten Kraft. Eine genauere Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Frequenzverschiebung und Kraft zwischen Spitze und Probe verlangt eine Lösung der Bewegungsgleichung des Cantilevers. Der Cantilever kann als getriebener, gedämpfter harmonischer Oszillator der Masse m und der Eigenfrequenz ω_0 betrachtet werden. Abbildung 2.6 zeigt das Modell. Entsprechend schreibt sich die Bewegungsgleichung als

$$\ddot{z}(t) + 2\beta\dot{z}(t) + \omega_0 z(t) = \frac{1}{m_{eff}} (F_{Exc} \cdot \cos(\omega t) + F_{WW}), \quad (2.10)$$

wobei m_{eff} für die effektive Masse des Cantilevers, β für die Reibung des Systems, und ω_0 für die Eigenresonanzfrequenz des freien Cantilevers steht. $F_{Exc} \cdot \cos(\omega t)$

⁹frei bedeutet soviel wie weit weg von der Probenoberfläche.

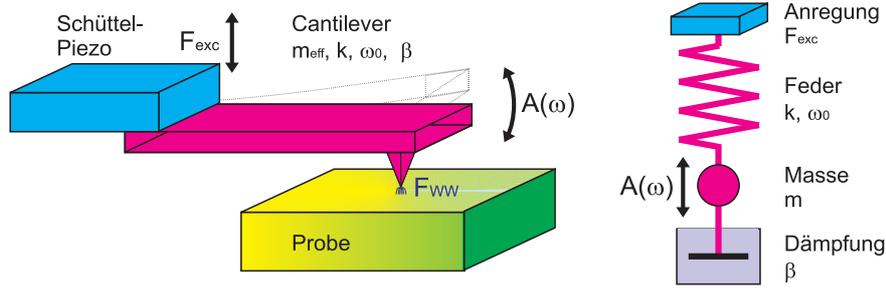


Abbildung 2.6: Für die Grundschwingung kann der Cantilever durch einen getriebenen, gedämpften harmonischen Oszillator beschrieben werden.

beschreibt die Anregung des Cantilevers bei der Frequenz ω während F_{WW} für die Wechselwirkungskraft der Cantileverspitze mit der Probe steht.

Im stationären Zustand kann von einer harmonischen Schwingung des Cantilevers ausgegangen werden. Für den freien Cantilever, d.h. für $F_{WW} = 0$ können wir mit dem Ansatz

$$z(t) = A(\omega) \cdot \cos(\omega t + \phi(\omega)) \quad (2.11)$$

in die Bewegungsgleichung 2.10 gehen und erhalten Amplitude

$$A(\omega) = \frac{F_{Exc}}{m_{eff}} \cdot \frac{1}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\beta\omega)^2}} \quad (2.12)$$

und Phase

$$\phi(\omega) = \arctan\left(\frac{2\beta\omega}{\omega^2 - \omega_0^2}\right) \quad (2.13)$$

des Cantilevers als Funktion der Kreisfrequenz ω der Anregung. Der Wertebereich der Phase liegt dabei im Intervall $[0, -\pi]$, weil das Signal des Cantilevers stets der Anregung hinterherhinkt.

Experimentell wird die Dämpfung eines Oszillators meist durch den Gütefaktor Q beschrieben, welcher das 2π -fache des Verhältnisses von gespeicherter Energie E zum Energieverlust ΔE pro Periode ist, also

$$Q = 2\pi \cdot \frac{E}{\Delta E}. \quad (2.14)$$

Der Zusammenhang zwischen Gütefaktor Q und Dämpfungskonstante β ist durch

$$Q = \frac{\omega_0}{2\beta} \quad (2.15)$$

gegeben. Je höher der Gütefaktor eines Oszillators ist, desto geringer ist seine Dämpfung bzw. der Energieverlust pro Periode. Abbildung 2.7 veranschaulicht das Resonanzverhalten eines Oszillators mit einer Frequenz von $f = 32'768\text{Hz}$ der

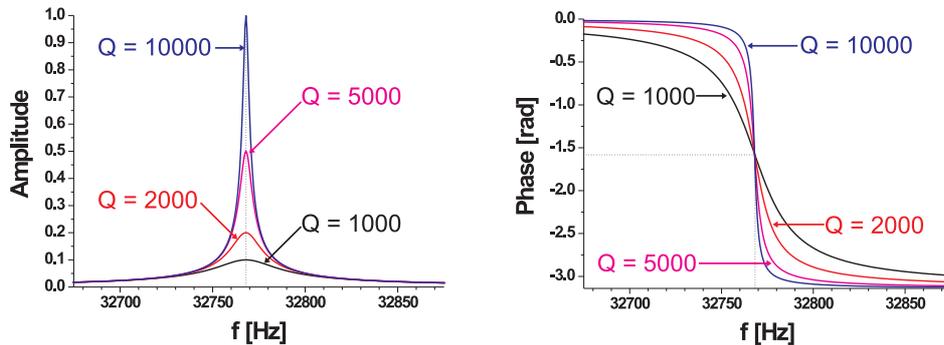


Abbildung 2.7: Links: $A(\omega)$ für verschiedene Q-Faktoren. Rechts: Phasengang $\phi(\omega)$ für die gleichen Q-Werte.

Amplitude $A(\omega)$ sowie den Phasengang $\phi(\omega)$ für verschiedene Gütefaktoren. Zur experimentellen Bestimmung des Gütefaktors wurde in der vorliegenden Arbeit auf zwei verschiedene Methoden zurückgegriffen.

- **Amplitudenmethode:** Aus der Breite Δf einer Resonanzkurve bei $\frac{A_{max}}{\sqrt{2}}$ lässt sich der Gütefaktor eines Oszillators abschätzen [29]. Der Gütefaktor berechnet sich durch

$$Q = \frac{\Delta f}{f_0}, \quad (2.16)$$

wobei f_0 für die Resonanzfrequenz steht. Dieses Verfahren ist sehr einfach, hat aber den Nachteil einer beschränkten Genauigkeit. Wird eine grössere Genauigkeit gewünscht, so könnte der Gütefaktor durch einen Fit mit der Amplitudenfunktion aus Gleichung 2.12 ermittelt werden.

- **Zerfallsmethode:** Wird die Anregung des Oszillators plötzlich gestoppt, so lässt sich aus dem exponentiellen Abfall der Amplitude mit der Zeit der Gütefaktor mit grosser Genauigkeit ermitteln: Der exponentielle Zerfall der Amplitude wird durch

$$A(t) = A_{max} \cdot e^{-\beta \cdot t} \quad (2.17)$$

beschrieben [30]. Damit erhält man den Gütefaktor unmittelbar aus der Zerfallskonstanten $\beta = \frac{\pi f_0}{Q}$ der Amplitude, welche durch einen Fit bestimmt werden kann.

Abbildung 2.8 gibt eine Übersicht der beiden verwendeten Methoden. Die bisherige Betrachtung ist recht einfach und gewissermassen von geringer Bedeutung, denn die Wechselwirkungskräfte F_{WW} zwischen Spitze und Probe wurden vernachlässigt. Diese Kräfte hängen vom Abstand der Spitze zur Probe ab, was die

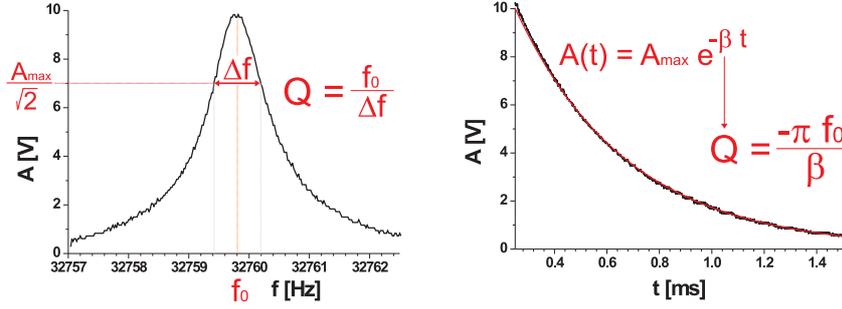


Abbildung 2.8: Links: Bestimmung des Gütefaktors aus der Breite des Resonanzpeaks. Rechts: Aus der Zeitkonstanten β der Zerfallsfunktion lässt sich der Gütefaktor mit grosser Genauigkeit bestimmen.

Lösung der Gleichung 2.10 beträchtlich erschwert. Bevor die Wechselwirkungskraft F_{WW} in der Bewegungsgleichung berücksichtigt werden kann, muss sie genauer betrachtet werden: Für konservative Kräfte besteht die Möglichkeit, die Kraft als negativer Gradient einer Potentialfunktion zu schreiben. Unter UHV Bedingungen entfallen Adhäsionskräfte, so dass sich die Wechselwirkungskraft F_{WW} aus langreichweitigen elektrostatischen F_{el} und Van-der-Waals Kräften F_{VdW} sowie aus kurzreichweitigen, unter anderem durch chemische Bindungen verursachte Kräfte F_{kurz} zusammensetzt:

$$F_{WW} = F_{el} + F_{VdW} + F_{kurz} \quad (2.18)$$

Für eine Spitze vom Radius R im Abstand $z \ll R$ von einer unendlich ausgedehnten Oberfläche gilt näherungsweise für die elektrostatische Kraft [23]

$$F_{el} = -\pi\epsilon_0 R (U_{Bias} - U_{CPD})^2 \cdot \frac{1}{z}. \quad (2.19)$$

U_{Bias} bedeutet dabei die zwischen Spitze und Probe angelegte Spannung, während die Kontaktpotentialdifferenz $U_{CPD} = \Phi_{Spitze} - \Phi_{Probe}$ die Differenz der Austrittsarbeiten von Spitze und Probe darstellt. Langreichweitige Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe liefern keine lokalen Eigenschaften über die Probe unmittelbar unter der Spitze. Bei AFM-Messungen sollen hauptsächlich kurzreichweitige, lokale Kräfte zur Wechselwirkung beitragen, daher wird die elektrostatische Kraft durch Anlegen einer der Kontaktpotentialdifferenz entgegengesetzt gleichen Biasspannung kompensiert. Experimentell wird die Biasspannung im dynamischen Nichtkontaktmodus bei angenäherter Spitze solange verändert, bis die beobachtete Frequenzverschiebung und damit die Wechselwirkungskraft minimal wird. Bei den Van-der-Waals Kräften F_{VdW} , welche durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entstehen, ist eine Kompensation nicht möglich. Für die Geometrie einer Spitze vom Radius R im Abstand z von der Probe lässt sich der

Beitrag der Van-der-Waals Kräfte als

$$F_{VdW} = -HR \cdot \frac{1}{z^2} \quad (2.20)$$

schreiben [31]. Die materialabhängige Hamackerkonstante H liegt in der Grössenordnung von 10^{-18} bis 10^{-20} J.

Zu den soeben erwähnten attraktiven langreichweitigen Kräften tragen auch kurzreichweitige, chemische Kräfte zur Gesamtkraft zwischen Spitze und Probe bei. In dieser Arbeit wollen wir uns auf das empirische Modell des zur Bindungsenergie E_B proportionalen Lennard-Jones Potentials beschränken [32]. Dieses besteht aus einem attraktiven $1/z^6$ und einem repulsiven $1/z^{12}$ Term, wie aus

$$V_{LJ}(z) = E_B \cdot \left(\frac{\sigma^{12}}{z^{12}} - \frac{2\sigma^6}{z^6} \right), \quad (2.21)$$

sofort ersichtlich wird. Die Kraft lässt sich als negativer Gradient des Potentials $V_{LJ}(z)$ schreiben:

$$F_{LJ}(z) = -\text{grad}(V_{LJ}) = 24 \frac{E_B}{\sigma} \cdot \left(\frac{2\sigma^{13}}{z^{13}} - \frac{\sigma^7}{z^7} \right). \quad (2.22)$$

Die Konstante σ beschreibt dabei den Gleichgewichtsabstand des Lennard-Jones Potentials, bei welchem sich attraktive und repulsive Komponenten aufheben. Zur Abrundung dieser kurzen Abhandlung der Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe betrachten wir die Kräfte auf eine Wolframspitze ($\Phi_{Spitze} = 4.5\text{eV}$) vom Radius $R = 10\text{nm}$ auf einer Graphitoberfläche ($\Phi_{Probe} = 4.34\text{eV}$) als Funktion des Abstandes von der Probe. Die elektrostatische Kraft in Abbildung 2.9 wurde zu demonstrationszwecken bewusst nicht kompensiert, entsprechend wurde eine Biasspannung von $U_{Bias} = 1\text{V}$ angenommen. Für das Lennard-Jones Potential werden die Konstanten $E_B = 1\text{eV}$ und $\sigma = 0.2\text{nm}$ eingesetzt.

Im Gegensatz zum statischen Betriebsmodus, bei welchem die Kraft F_{WW} unmittelbar über die Auslenkung des Cantilevers gemessen wird, messen wir beim dynamischen Betriebsmodus die durch F_{WW} hervorgerufene Frequenzverschiebung Δf . Daher ist der Zusammenhang zwischen gemessener Frequenzverschiebung und Wechselwirkungskraft von besonderem Interesse. Für konservative Kräfte lässt sich aus der Bewegungsgleichung 2.10 folgende Beziehung herleiten [23]

$$\Delta f = \frac{-f_0^2}{kA} \cdot \int_0^{1/f} F_{WW}(z(t)) \cdot \cos(\omega t) dt, \quad \text{wobei} \quad z(t) = A \cdot \cos(\omega t) \quad (2.23)$$

die Bewegung des Cantilevers darstellt. Für eine gegebene Kraft lässt sich somit die zu erwartende Frequenzverschiebung des Cantilevers vorhersagen. Experimentell ist aber insbesondere die Umkehrung von 2.23 von Interesse. Diese nicht triviale Herleitung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Aus diesem Grund

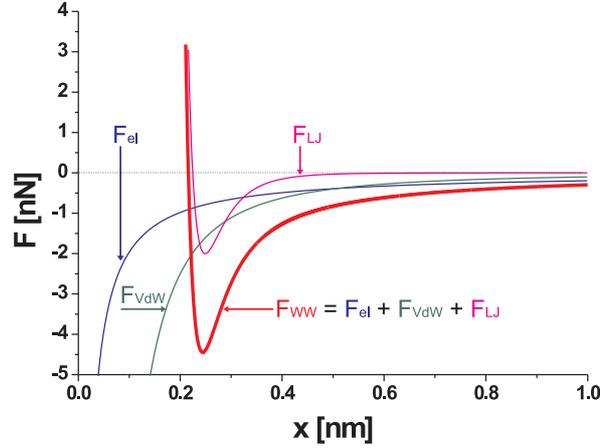


Abbildung 2.9: Beim AFM wirken neben den langreichweitigen attraktiven elektrostatischen (F_{el}) und Van-der-Waalskräften (F_{VdW}) auch kurzreichweitige, z.B. Lennard-Jones-Kräfte (F_{LJ}). Der rote Graph beschreibt die Gesamtkraft (F_{WW}) zwischen Spitze und Probe als Funktion des Abstandes z .

sei auf entsprechende Literatur verwiesen [23, 32, 33, 34]. Die zunächst attraktive Kraft in Abbildung 2.9 bringt nicht nur eine nichtmonotone Regelkurve mit sich, sondern sie ist beim dynamischen AFM auch Ursache für das unerwünschte, sogenannte „jump into contact“ Phänomenen: Ist die Federkonstante des verwendeten Cantilevers zu klein, so kann die anziehende, langreichweitige Kraft den schwingenden Cantilever derart verbiegen, dass dessen Spitze mit der Probe kollidiert und dadurch zerstört werden könnte. Um dies zu vermeiden, gibt es verschiedene Stabilitätskriterien. Einerseits muss die Federkonstante k des Cantilevers gewiss grösser sein als der maximale Gradient der Wechselwirkungskraft:

$$k > k_{WWmax} = \left(\frac{\partial F_{WW}}{\partial z} \right)_{max}. \quad (2.24)$$

Das zweite Stabilitätskriterium besagt, dass die in der Cantileverschwingung gespeicherte Energie grösser sein muss, als die während der Schwingung durchlaufene Potentialdifferenz der Wechselwirkungskraft. Neben den Stabilitätskriterien interessiert die Sensitivität des AFMs. Diese hängt von der Temperatur T , der Bandbreite B des Detektors, der Amplitude A sowie vom Gütefaktor des Oszillators ab [35]:

$$\left(\frac{\partial F_{WW}}{\partial z} \right)_{min} = \frac{1}{A} \cdot \sqrt{\frac{k_B k T B}{\pi f_0 Q}}. \quad (2.25)$$

Um somit einen minimalen Kraftgradienten zu detektieren, sind neben tiefen Temperaturen vor allem hohe Resonanzfrequenzen und hohe Gütefaktoren wünschens-

wert. Diese Bedingungen werden am besten von möglichst kleinen Cantilevern unter UHV-Bedingungen erfüllt. Nach diesen allgemeinen Ausführungen, soll das Kapitel mit einer Beschreibung des dynamischen AFM Betriebsmodus abgerundet werden. Als Regelgrösse für den Abstand zwischen Spitze und Probe wird meist die Frequenzverschiebung oder die Dämpfung der Cantileverschwingung verwendet. Historisch gesehen, wurde die Frequenzverschiebung zunächst indirekt über die Amplitude gemessen: Wird der Cantilever knapp oberhalb seiner Eigenresonanzfrequenz f_0 mit einer konstanten Frequenz angeregt, so äussert sich eine Frequenzverschiebung der effektiven Resonanzfrequenz des Cantilevers gegen tiefere Frequenzen (verursacht durch attraktive Wechselwirkungskräfte) in einer Reduktion der Amplitude, wie sie in Abbildung 2.10 dargestellt ist. Diese

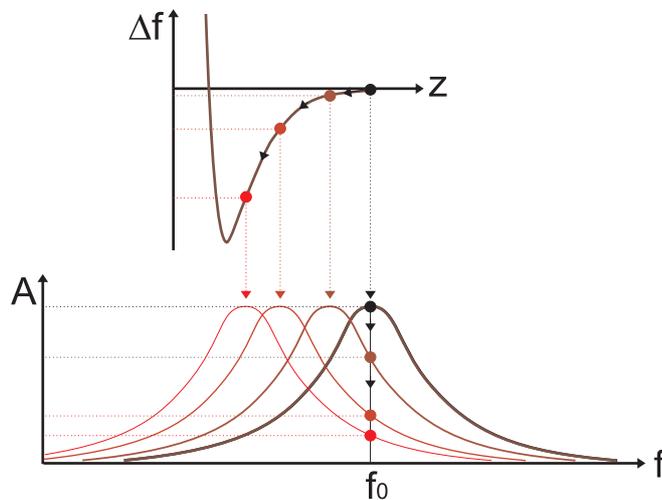


Abbildung 2.10: Amplitudenregelung: Oben: Frequenzgang beim Annähern eines normal zur Oberfläche schwingenden Cantilevers. Attraktive Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe führen zu einer Absenkung der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Bei konstanter Anregungsfrequenz f_0 sinkt als Folge davon die Amplitude des Cantilevers.

Methode hat den Vorteil, dass sie -wie beim STM- verhältnismässig geringe Anforderungen an die Elektronik stellt: Der Regelkreis der Spitzen-Proben-Distanz wird -im Gegensatz zum STM- mit der Amplitude des Cantilevers gespiesen. Nebst einer konstanten Anregung des Cantilevers mit einem Funktionsgenerator wird ein RMS2DC-Wandler benötigt, welcher aus der Schwingung des Cantilevers das Amplitudensignal extrahiert. Dieses Signal wird -anstatt des Ausgangs des I-U-Wandlers beim STM in Abbildung 2.2- als Eingangssignal des PI-Reglers verwendet. Als Nachteil der Amplitudenregelung ist zu erwähnen, dass die Reaktionszeit des Cantilevers von dessen Gütefaktor abhängt, wie dies aus der Zerfallsfunktion in Abbildung 2.8 rechts unmittelbar zu sehen ist. Um vernünftige

Abbildungsgeschwindigkeiten zu erreichen, muss diese Reaktionszeit der Amplitude des Cantilevers auf Änderungen in der Wechselwirkungskraft im unteren ms-Bereich liegen. Deshalb kann Amplitudenregelung ausschliesslich bei Oszillatoren mit geringen Gütefaktoren von einigen 100 bis wenigen 1000 sinnvoll eingesetzt werden. Andererseits sind niedrige Gütefaktoren wegen einer schlechten Sensitivität nach Gleichung 2.25 unerwünscht. Die Beobachtung, dass sich die Frequenz eines Cantilevers im Gegensatz zu seiner Amplitude unmittelbar durch den Einfluss der Wechselwirkungskraft instantan ändert, führte zur direkten Frequenzmessung der Schwingung des Cantilevers. Dazu wurde auf die aus der Demodulationstechnik von frequenzmodulierten Radiosignalen bekannten Phasenregelkreise PLL¹⁰ zurückgegriffen. Bei der PLL [36] wird ein Spannungsgesteuerter Oszillator VCO¹¹ durch eine Rückkopplung mit der momentanen Schwingung des Cantilevers synchronisiert, so dass beide Schwingungen nicht nur frequenzgleich, sondern auch phasengleich sind. Als Signal für die Rückkopplung dient die Phasendifferenz beider Schwingungen. Für weitere Details zum Phasenregelkreis sei ebenfalls auf entsprechende Literatur verwiesen [37, 38, 39, 40]. Für das AFM weist die PLL mehrere entscheidende Vorteile auf, namentlich sind dies:

1. Das Stellsignal des VCO ist unmittelbar proportional zur Frequenzverschiebung Δf . Dieses kann als Signal für die Distanzregelung abgegriffen werden.
2. Da die Cantileverschwingung in der PLL vom VCO synthetisiert wird, kann zur Anregung des Cantilevers das Ausgangssignal des VCOs verwendet werden. Dadurch wird die Qualität des Ausgangssignals bezüglich Rauschen oder sonstigen Störungen unabhängig von der Qualität des Eingangssignals -solange die PLL eingerastet ist.
3. Mit der PLL lassen sich -im Gegensatz zur Amplitudenregelung- Frequenzänderungen in der Cantileverschwingung nahezu in Echtzeit verfolgen.

Damit die PLL auch einwandfrei funktionieren kann, ist eine konstante Amplitude der Cantileverschwingung am Eingang wünschenswert. Daher wird die Amplitude des Cantilevers bei der Frequenzdetektion mittels PLL über die Anregung des Schüttelpiezos mit einem zweiten PI-Regelkreis konstant gehalten. Die Stellgrösse dieses Regelkreises, also die Amplitude A_{Exc} der Anregung, ist ein direktes Mass für die im Cantilever dissipierte Energie, genauer gesagt $A_{Exc} \sim \sqrt{E_{Dissipation}}$. Entsprechend wird dieses Signal oft mit „Dämpfung“ bezeichnet. Im Gegensatz zur Frequenzverschiebung ist das Signal der Dämpfung von kürzerer Reichweite und insbesondere mit abnehmendem Abstand monoton wachsend. Es kann -alternativ zur Frequenzverschiebung- zur Regelung des Spitzen-Proben-Abstandes durch einen zweiten PI-Regler verwendet werden (vgl. Abbildung 2.11). Dieser erhält als Eingangssignal wahlweise die Frequenzverschiebung von

¹⁰Englisch: PLL = **P**hase **L**ocked **L**oop

¹¹Englisch: VCO = **V**oltage **C**ontrolled **O**szillator

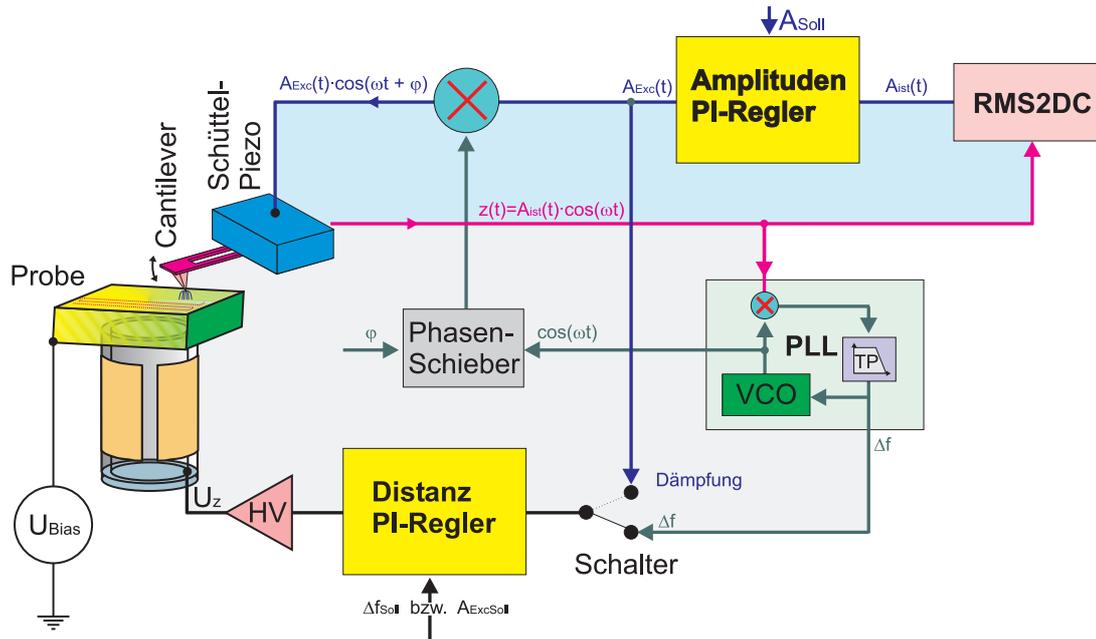


Abbildung 2.11: Prinzip des dynamischen AFMs mit Frequenzdetektion. Der Amplitudenregelkreis ist hellblau, während der Distanz-Regelkreis grau unterlegt ist. Der Übersicht halber sind Computer sowie AD und DA-Wandler nicht eingezeichnet. Mit dem Schalter kann zwischen Distanzregelung auf konstante Dämpfung oder konstante Frequenzverschiebung gewählt werden.

der PLL oder die Dämpfung vom Ausgang des PI-Amplitudenreglers. Da der Frequenzgang beim AFM nicht monoton ist, muss bei der Δf -Regelung darauf geachtet werden, dass sich der Sollwert auf einer Flanke der in Abbildung 2.10 skizzierten Frequenzkurve liegt, so dass die Frequenzverschiebung niemals deren Tiefpunkt überquert. Dies würde zu einer Umkehrung des Regelsinns führen, was unmittelbar zu einem Spitzencrash führt. Wie schon erwähnt, wird der Ausgang des VCOs zur Anregung des Cantilevers verwendet. Eine optimale Anregung des Cantilevers ist nur dann gewährleistet, wenn die Schwingung des Cantilevers der Anregung um $-\pi/2$ nacheilt. Aus diesem Grund wird das auf Eins normierte Ausgangssignal des VCOs einem Phasenschieber zugeführt, mit welchem sich diese Bedingung vor dem Annähern des Cantilevers an die Oberfläche einstellen lässt. Damit werden sämtliche, durch die Elektronik verursachten Phasenverschiebungen kompensiert. Der Phasenregelkreis sorgt dann dafür, dass diese Bedingung auch in angenähertem Zustand beibehalten wird. Bevor das phasengeschobene, normierte Signal dem Schüttelpiezo des Cantilevers zugeführt werden kann, wird dieses mit dem Ausgangssignal A_{exc} des Amplitudenreglers multipliziert. Beim in dieser Arbeit gebauten Mikroskop wird bei fixer Probe die Spitze gescannt. Aus diesem Grund erfolgt die Anregung des Cantilevers durch eine Überlagerung der

Modulationsfrequenz zum z-Signal des Scanpiezos.

2.4 Manipulationen mit STM und AFM

Im Rahmen dieser Arbeit interessiert nebst den soeben beschriebenen Abbildungseigenschaften die Manipulationsmöglichkeiten von STM und AFM, insbesondere der Transferprozess von Probenmaterial auf die Spitze. Vor allem bei Tieftemperatur-STM lässt sich dieser Transfer zuverlässig realisieren [41, 42, 13, 25, 26]. Bei den meisten Experimenten ist man mit dem Problem konfrontiert, dass während des Abbildungsprozesses Material unkontrolliert von der Probe auf die Spitze gelangt. Um bei TOF-STM und TOF-AFM Experimenten auch eine lokale Information über die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials zu erhalten, ist es unabdingbar, spontaner Materialtransfer so gut als möglich zu unterbinden. Dies liesse sich am ehesten durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen erreichen. Desweiteren ist ein absolut stabiles Abbildungsverhalten von Beginn an unabdingbar. Durch die Wahl kleiner Sollwerte beim Scannen, kann der Abstand zur Probe gross gehalten werden, was das Risiko eines spontanen Materialtransfers senkt. Die Kontrolle des Materialtransfers von der Probe zur Spitze ist einer der kritischen Prozesse des TOF-STMs bzw. TOF-AFMs. Beim STM sind verschiedene Methoden bekannt, um auf kontrollierte Art und Weise Material von der Probenoberfläche auf die Spitze zu transferieren:

1. Bei ausgeschaltetem Distanzregler wird die Spitze während mindestens 10ms auf einen Abstand von rund 0.6nm zum Material gebracht, welches auf die Spitze transferiert werden soll [42]. Während diesem Prozess wird zwischen Spitze und Probe keine Spannung angelegt. Das Probenmaterial wird auf der Spitze entweder durch Van-der-Waalskräfte gebunden (sogenannte Physisorption) oder durch chemische Bindungen festgehalten (sogenannte Chemisorption).
2. Die zweite Möglichkeit nutzt die Felddesorption, wie sie im Abschnitt 4 beschrieben wird. Bei angehaltener Spitze wird ein positiver oder negativer Spannungspuls von einigen Volt und einer Dauer von mindestens 10ms an die Probe (gegenüber der geerdeten Spitze) gelegt [11, 43, 44]. Die lokale Feldüberhöhung an der Spitze zusammen mit einem Spitzen-Probenabstand von rund einem Nanometer verursachen ein starkes elektrisches Feld F . Dieses polarisiert das Probenmaterial. Bei Feldern im Bereich von 10^{10}V/m erreicht die Polarisationsenergie $\frac{1}{2}\alpha_P F^2$ Werte, welche zu den Bindungsenergien im Probenmaterial vergleichbar sind. Die Konstante α_P bezeichnet dabei die Polarisierbarkeit des jeweiligen Materials.

Beide Prozesse funktionieren nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit, so dass das Ergebnis jeweils durch anschliessendes Abbilden derselben Probenoberfläche überprüft werden muss. Alternativ können auch Kombinationen beider

Methoden verwendet werden [13]. Im einfachsten Fall kann der Transfer von Material auf die Spitze während einer Spektroskopiemessung realisiert werden: Wir messen beispielsweise den Tunnelstrom als Funktion des Abstandes, so dass sich die Spitze an der betreffenden Stelle der Probe nähert, wie unter Punkt 1 beschrieben.

Bei dynamischen AFM-Messungen auf Isolatoren steht kein Tunnelstrom zur Verfügung. Aus diesem Grund wird am zweckmässigsten für entsprechende Spektroskopiemessung auf die Amplitude oder das Dämpfungssignal zurückgegriffen. Durch geeignete Wahl der maximal zulässigen Dämpfung während der Spektroskopiemessung lassen sich Zeit und Abstand der Spitze so einstellen wie es Punkt 1 verlangt. In der vorliegenden Arbeit wurden beide Methoden mit dem kürzlich in der Scansoftware Scanita implementierten Spektroskopieprogramm angewandt.

Kapitel 3

Feldemission

3.1 Einleitung

Die Entdeckung des Elektrons durch J.J. Thomson im Jahre 1897 bildete die Grundlage für die Entwicklung zahlreicher Instrumente: Kathodenstrahlbildschirme, Rasterelektronenmikroskope und Röntgengeräte, um nur einige zu nennen. Den soeben erwähnten Geräten ist gemeinsam, dass sie über einen Elektronenstrahl im Vakuum verfügen. Die Elektronen müssen erst von einem Metall abgelöst, und anschliessend durch ein elektrisches Feld im Vakuum beschleunigt werden. Die Elektronen in Metallen sind gebunden, d.h. durch geeignete physikalische Bedingungen muss die Austrittsarbeit Φ des jeweiligen Metalles überwunden werden. Dazu gibt es drei Möglichkeiten:

1. **Photoemission:** Eine Lichtquelle mit ausreichend kurzer Wellenlänge regt Elektronen im Metall an, so dass ihre Energie ausreicht, um das Metall verlassen zu können (siehe Abbildung 3.1). Die Energie der verwendeten Photonen muss mit der Austrittsarbeit Φ vergleichbar sein, d.h. mindestens zwischen 2 und 5eV betragen. Dies entspricht Wellenlängen im ultravioletten Bereich. Die ausgetretenen Elektronen können anschliessend mit einem elektrischen Feld F von der Metalloberfläche abgesaugt werden.
2. **Thermionische Emission:** Die thermische Energie der Elektronen in einem Metall gehorcht der Maxwell-Boltzmannschen Verteilung. Durch Heizen eines Metalls wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, ein Elektron vorzufinden, dessen kinetische Energie grösser als die Austrittsarbeit Φ des Metalls ist. Solche Elektronen haben ausreichend Energie, um die Potentialbarriere zu überwinden und in den freien Raum auszutreten (siehe Abbildung 3.1). Eine genauere Betrachtung der thermionischen Emission [45] zeigt, dass die Stromdichte j der austretenden Elektronen der Richardson-Schottky Gleichung

$$j \sim T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Phi}{k_B \cdot T}\right) \quad [A/m^2] \quad (3.1)$$

gehört. Bei einem typischen Metall wie Wolfram mit einer mittleren Austrittsarbeit von $\Phi = 4.5\text{eV}$ werden Temperaturen in der Größenordnung von $1'500^\circ\text{C}$ benötigt, um messbare Ströme zu erhalten. Um effiziente Elektronenemitter schon bei niedrigeren Temperaturen zu erhalten, wird das Filament oft mit Substanzen von niedriger Austrittsarbeit wie beispielsweise Thoriumoxid oder Boroxid beschichtet. Die Elektronen werden von der Filamentoberfläche mit einem äusseren elektrischen Feld abgesaugt. Bei der thermionischen Feldemission ist die Energie der Elektronen kleiner als die Höhe der Potentialbarriere. Die Elektronen müssen die in Abbildung 3.1 rechts grau unterlegte Potentialbarriere durchtunneln. Ohne Berücksichtigung der (positiven) Spiegelladung des Elektrons erzeugt ein elektrisches Feld eine dreieckige Potentialbarriere (rot). Die Spiegelladung des Elektrons bewirkt eine Absenkung der Barrierenhöhe, wie es die blaue Kurve zeigt. Ein Filament als Elektronenquelle bildet gewissermassen das

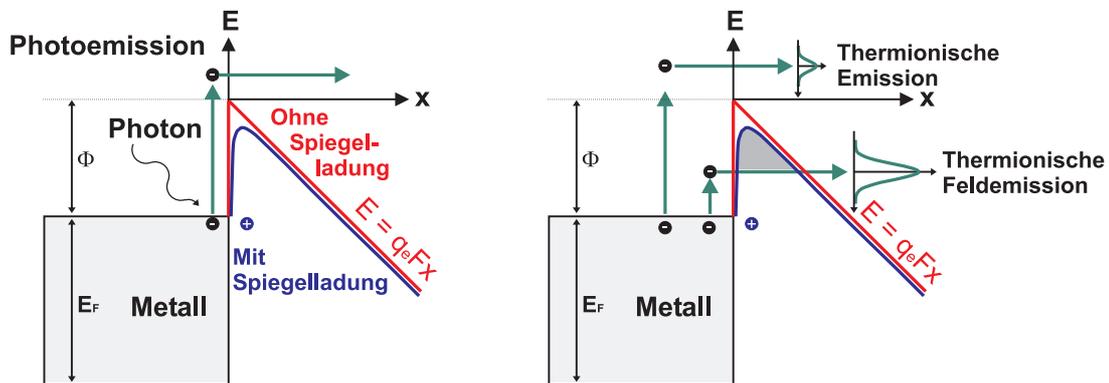


Abbildung 3.1: Links: Energiediagramm der Photoemission. Das einfallende Photon überträgt seine Energie $h\nu$ einem Elektron im Metall. Ist $h\nu > \Phi$ so kann das Elektron in den freien Raum emittiert werden. Rechts: Energiediagramm der thermionischen Emission: Die thermische Energie der Elektronen wird derart vergrössert, dass die Elektronen nur noch eine kleine Barriere (thermionische Feldemission) oder gar keine mehr überwinden müssen (thermionische Emission).

Herz jeder „klassischen“ Kathodenstrahlröhre. Im Zeitalter der portablen Geräte erweisen sich Filamente jedoch als problematisch, da sie einerseits viel Energie zum Erreichen der Betriebstemperatur benötigen und andererseits empfindlich auf mechanische Erschütterungen reagieren. Daher wird an der Entwicklung alternativer Elektronenquellen geforscht, welche die soeben erwähnten Nachteile nicht haben. Eine Möglichkeit stellt die Feldemission dar.

3. **Feldemission:** Diese - auch kalte Emission genannte - Methode beruht auf der Erzeugung von sehr starken elektrischen Feldern (im Bereich von

einigen GV/m bzw. V/nm) auf einer Metalloberfläche. Dies bewirkt eine Verschmälerung der Potentialbarriere, welche die Elektronen zum Austreten überwinden müssen. Je schmaler die Barriere (bei gleicher Höhe) wird, desto geringer wird ihre Fläche sein und desto grösser wird die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron sie durchtunneln kann. Ist diese Wahrscheinlichkeit ausreichend gross, entsteht auf diese Weise eine Elektronenquelle (siehe Abbildung 3.2). Besonders interessant wird die Verwendung der kalten Emission durch Ausnutzung der Feldüberhöhung an Geometrien mit kleinem Krümmungsradius, insbesondere an Spitzen. Während es äusserst schwierig ist, auf einer ebenen Metallplatte ein für Feldemission ausreichend starkes elektrisches Feld zu erzeugen, reichen bei elektrochemisch geätzten Wolframspitzen mit einem Krümmungsradius von einigen 10 bis 100nm in den meisten Fällen schon wenige 100V aus, um einen Emissionsstrom im Mikroamperebereich zu erzeugen. Die Feldemission eröffnet mit speziellen Materialien wie Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Elektronenemitter eine Vielzahl neuer Möglichkeiten und technischer Anwendungen [46]. Neuartige, effizientere Lichtquellen, Plasma-Bildschirme, portable Röntgengeräte zur chemischen Analyse sind nur einige Beispiele.

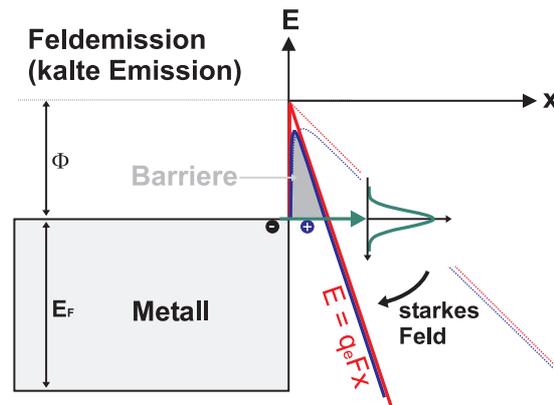


Abbildung 3.2: Energiediagramm der Feldemission: Das starke elektrische Feld F lässt die Potentialbarriere schmal werden, was zu einer grösseren Tunnelwahrscheinlichkeit führt.

Nach dieser allgemeinen Einleitung werden wir uns auf die Betrachtung der Prozesse der Feldemission beschränken. Wie schon erwähnt, wird bei der Feldemission den Elektronen keine zusätzliche Energie gegeben, sondern die Potentialbarriere wird durch ein äusseres Feld derart verformt, dass diese durch die Barriere tunneln können, wie dies in Abbildung 3.2 illustriert wird.

3.2 Die Fowler-Nordheim Gleichung

Die Fowler-Nordheim Gleichung beschreibt die Dichte des Elektronenstromes, welcher aus einer unendlich ausgedehnten, ebenen Metallplatte austritt, wenn diese einem elektrischen Feld F ausgesetzt ist. Die Berechnung der Stromdichte erfolgt ähnlich wie beim Tunnelstrom, durch Lösen der Schrödingergleichung für eine dreieckförmige Potentialbarriere. Zunächst soll das Energiediagramm für quasi-freie Elektronen in einem Metall genauer betrachtet werden. Abbildung 3.2 zeigt das Energiediagramm eines Elektrons mit (blau) und ohne (rot) Berücksichtigung der Spiegelladung. Das Tunneln der Elektronen aus Metallen ist ein rein quantenmechanischer Effekt, ohne klassisches Analogon. Die physikalischen Bedingungen, dass ein Elektron aus einer Metalloberfläche tunneln kann, lassen sich auf erstaunlich einfache Weise aus der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.2)$$

abschätzen. Δp bedeutet dabei die Impulsunschärfe und Δx die Ortsunschärfe eines Elektrons an der Fermikante. Damit ein solches Elektron das Metall verlassen kann, muss es eine durch die Höhe Φ der Energiebarriere gegebene Impulsunschärfe haben. Aus der Formel $E = \Phi = \frac{p^2}{2m}$ der kinetischen Energie folgern wir somit

$$\Delta p = \sqrt{2m\Phi} \quad (3.3)$$

für die Impulsunschärfe des Elektrons. Setzen wir Gleichung 3.3 in die Heisenbergsche Unschärferelation ein, so erhalten für die Ortsunschärfe

$$\Delta x \simeq \frac{\hbar}{2\sqrt{2m\Phi}}. \quad (3.4)$$

Damit das Elektron mit vernünftiger Wahrscheinlichkeit durch die Potentialbarriere tunnelt, muss die Ortsunschärfe in der Größenordnung der Barrierenbreite x_B liegen. Diese berechnet sich unmittelbar als Nullstelle der Potentialfunktion $V(x) = \Phi - q_e F x$ zu

$$\Delta x \simeq x_B = \frac{\Phi}{q_e \cdot F}. \quad (3.5)$$

Unter diesen Bedingungen befindet sich das Elektron mit grosser Wahrscheinlichkeit auf der anderen Seite der Barriere. Diese recht einfachen Überlegungen liefern schon erstaunlich detaillierte Aussagen über die Feldemission. Zusammenfassend lässt sich die Bedingung für Feldemission als

$$\frac{\hbar}{2\sqrt{2m\Phi}} \simeq \frac{\Phi}{eF} \quad \rightarrow \quad 2\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \cdot \frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{eF} \simeq 1 \quad (3.6)$$

schreiben. Die Tunnelwahrscheinlichkeit $T(E) = \left| \frac{\Psi_{trans}}{\Psi_{ein}} \right|^2$ hängt von der Energie E des betrachteten Elektrons sowie von der Form $V(x)$ der Potentialbarriere ab.

Für den eindimensionalen Fall lässt sich die Tunnelwahrscheinlichkeit mit der WKB-Approximation¹

$$T(E) = A \cdot \exp\left(-B \cdot \int_0^{x_B} \sqrt{V(x) - E} dx\right) \quad (3.7)$$

berechnen [21]. Die Integration erstreckt sich dabei über die Breite x_B der dreieckförmigen Potentialbarriere. Der Wert des Integrals aus Gleichung 3.7 lässt sich durch eine grobe Approximation des Integranden $\sqrt{V(x) - E}$ durch ein rechtwinkliges Dreieck abschätzen, wie dies in Abbildung 3.3 gezeigt ist.

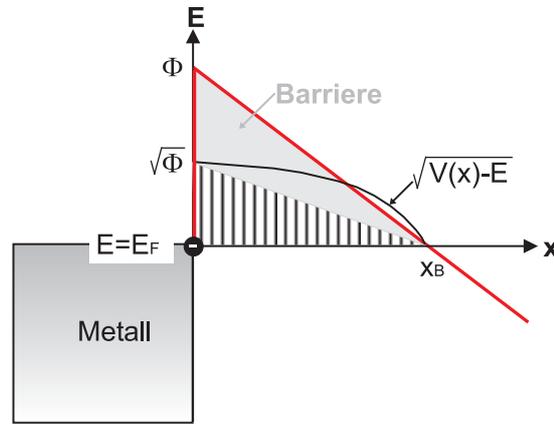


Abbildung 3.3: Abschätzung der Tunnelwahrscheinlichkeit mittels WKB-Methode. Der Integrand $\sqrt{V(x) - E}$ in Gleichung 3.7 wird durch das schraffierte Dreieck approximiert.

Mit der in Abbildung 3.3 skizzierten Vereinfachung erhalten wir für das Integral aus Gleichung 3.7 mit Hilfe von Gleichung 3.5 die Approximation

$$\int_0^{x_B} \sqrt{V(x) - E} dx \approx \frac{1}{2} \cdot \Phi^{\frac{3}{2}} \cdot F. \quad (3.8)$$

Die Stromdichte j der emittierten Elektronen einer bestimmten Energie E ist das Produkt aus Tunnelwahrscheinlichkeit $T(E)$ und Zustandsdichte $\rho(E)$ im Metall. Weil die Elektronen verschiedene Energien aufweisen können (als grüne Verteilung in Abbildung 3.2 skizziert), berechnet sich die totale Stromdichte als Integral über alle besetzten Energiezustände zu

$$j = \int_{-\infty}^{E_F} \rho(E) \cdot T(E) dE. \quad (3.9)$$

¹WKB steht als Abkürzung für **W**entzel-**K**ramer-**B**rillouin

Bei diesem Integral stammen die Hauptbeiträge von Elektronen mit $E \cong E_F$, da die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen unterhalb der Fermienergie exponentiell abfällt. Die exakte quantenmechanische Herleitung der Feldemissionsstromdichte unter Berücksichtigung der Spiegelladungen wurde 1928 von Fowler und Nordheim ausgeführt [47]. Die nach ihnen benannte Gleichung lautet

$$j = \frac{F^2}{16\pi^2\hbar\Phi \cdot t(y)^2} \cdot \exp\left(-\frac{4}{3}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\frac{\Phi^{\frac{3}{2}}v(y)}{F}\right) \quad [A/m^2]. \quad (3.10)$$

In Gleichung 3.10 erscheinen die beiden Nordheimfunktionen $t(y)$ und $v(y)$, welche die Effekte der relativen Absenkung $y = \Delta\Phi/\Phi$ der Potentialbarriere durch die Spiegelladung des Elektrons berücksichtigen. Die Variable y lässt sich durch die Feinstrukturkonstante α_{FS} , dem elektrischen Feld F sowie der Austrittsarbeit Φ als

$$y = \frac{\sqrt{\alpha_{FS}\hbar c F}}{\Phi} \quad (3.11)$$

schreiben. Für die tabellierten Nordheimfunktionen $t(y)$ und $v(y)$ werden meist die Näherungen

$$t(y) \cong 1.1 \quad \text{und} \quad v(y) \cong 0.95 - y^2 \quad (3.12)$$

verwendet. Die Nordheimfunktionen hängen nur sehr schwach vom elektrischen Feld ab. Diese Abhängigkeit kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Soll von Spiegelladungseffekten ganz abgesehen werden, so setzt man beide Funktionen gleich Eins. Typischerweise liegt der Wert von y im Bereich von 0.1 bis 0.3, was bedeutet, dass die Funktion $v(y)$ Werte im Intervall $[0,1]$ annimmt. Die Fowler-Nordheim Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen elektrischem Feld F und Stromdichte j der emittierten Elektronen. Experimentell zugängliche Größen sind der gesamte Emissionsstrom I_{tot} sowie die Potentialdifferenz U zwischen emitierender Metallfläche und Anode. Um den tatsächlich gemessenen Strom als Funktion der angelegten Potentialdifferenz zu erhalten, benötigen wir den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Gesamtstrom sowie den Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und angelegter Spannung [48, 49, 50, 51].

3.3 Fowler-Nordheim Gleichung für Spitzen

Zur experimentellen Beobachtung der Feldemission, sind Felder in der Größenordnung von 10^9V/m erforderlich. Felder dieser Stärke lassen sich nur erzeugen, wenn die Feldüberhöhung an Geometrien mit kleinen Krümmungsradien, also beispielsweise an Spitzen ausgenutzt wird. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes wollen wir zunächst eine Kugel vom Radius R betrachten, welche sich auf dem Potential U (gegenüber Masse im Unendlichen) befindet. Das elektrische Feld im Abstand $r > R$ vom Kugelmittelpunkt berechnet sich mit dem

Gauss'schen Durchflutungsgesetz für den Spezialfall einer radialsymmetrischen Geometrie zu

$$\iint_{r=\text{konst}} F(r) dA = \frac{Q_{\text{innen}}}{\epsilon_0} \quad \rightarrow \quad F(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_{\text{Kugel}}}{r^2}. \quad (3.13)$$

Mit der Beziehung $F = -\text{grad}(U)$ lässt sich aus Gleichung 3.13 durch Integration das Potential berechnen. Legen wir den Nullpunkt des Potentials ins Unendliche, so erhalten wir

$$U(r) = - \int_{-\infty}^r F(\tilde{r}) d\tilde{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_{\text{Kugel}}}{r}. \quad (3.14)$$

Durch Vergleich von 3.13 mit 3.14 ergibt sich der Zusammenhang

$$F(r) = \frac{U}{r} \quad (3.15)$$

zwischen Potential U der Kugel und elektrischem Feld F . Das elektrische Feld ist demnach umgekehrt proportional zum Abstand r vom Kugelmittelpunkt. Unmittelbar auf der Kugeloberfläche ist das Feld mit dem Wert $F_{\text{max}} = \frac{U}{R}$ maximal. Dieser Effekt wird Feldüberhöhung genannt und ist unter anderem dafür verantwortlich, dass Überschläge bei Hochspannungsanlagen immer an denjenigen Orten mit kleinstem Krümmungsradius auftreten. Reale Spitzen sind nicht kugelförmig, sondern lassen sich durch einen Zylinder mit aufgesetzter Halbkugel oder besser noch durch einen Kegelstumpf mit kugelförmigem Abschluss beschreiben [45, 52, 53]. Werden diese Objekte in ein homogenes elektrisches Feld F_0 gebracht, so wird das Feld an deren Spitze um einen Faktor β überhöht, d.h. wir schreiben $F_{\text{Spitze}} = \beta \cdot F_0$. Der Faktor β wird von der Geometrie der Anordnung bestimmt. Für einen Zylinder der Höhe H mit aufgesetzter Halbkugel vom Radius R ist

$$\beta_{\text{Zyl}} = \frac{H}{R} + 2, \quad (3.16)$$

während sich das elektrische Feld an der Spitze eines Kegelstumpfes vom Öffnungswinkel 2θ und der Höhe H mit aufgesetzter Kugel vom Radius R um den Faktor

$$\beta_{\text{Kegel}} = \frac{H}{R} + 3 \cos \theta \quad (3.17)$$

erhöht [45]. Abbildung 3.4 illustriert die Feldüberhöhung für beide soeben erwähnten Geometrien. Für die Simulation der in Abbildung 3.4 gezeigten Äquipotentiallinien wurden die Spitzen in das homogene elektrische Feld eines Plattenkondensators gebracht.

Aus Gleichung 3.17 wird ersichtlich, dass der Kegelschaft das Feld an der Spitze abschwächt. Weil wir stets von einer unbekanntem Geometrie der Spitze ausgehen müssen, tragen wir diesem Umstand durch die Einführung eines geometrischen

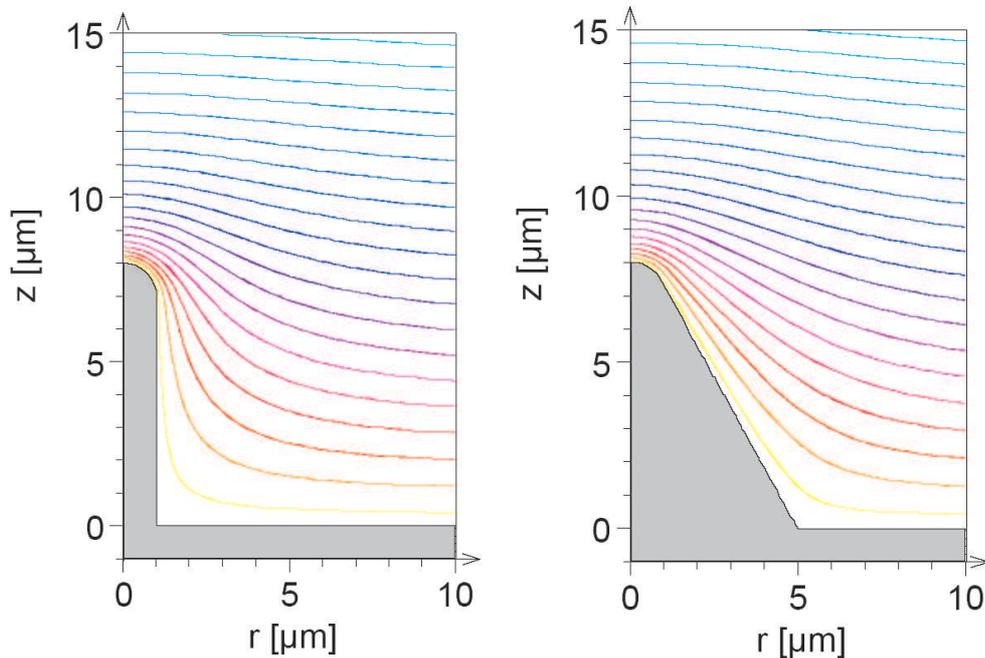


Abbildung 3.4: Simulation des Verlaufes der Äquipotentiallinien einer Vorwölbung in einem homogenen elektrischen Feld. Links: Zylinder mit aufgesetzter Halbkugel, Rechts: Kegelstumpf mit aufgesetzter Halbkugel.

Faktors k in Gleichung 3.15 Rechnung. Das lokale elektrische Feld in der Umgebung der Spitze lässt sich als

$$F(r) = \frac{U}{k \cdot r} \quad (3.18)$$

schreiben. Für die Kugel ist $k = 1$, während für die meisten Spitzen in guter Näherung $k = 5$ verwendet werden kann. Der Wert von k liegt stets im Bereich zwischen 1 und 10 und nimmt mit wachsendem Öffnungswinkel der Spitze zu. Mit einem Spitzenradius von $R = 100\text{nm}$ und einer Spannung von bloss $U = 500\text{V}$ lässt sich lokal an der Spitze ein Feld von $F_{max} = 1 \cdot 10^9\text{V/m}$ erzeugen, ausreichend um Feldemission experimentell zu beobachten. Die Feldüberhöhung an Spitzen bildete das Fundament der im Abschnitt 4 beschriebenen Feldelektronen- und Feldionenmikroskopen, aus denen wiederum das Flugzeit-Massenspektrometer hervorgegangen ist.

Bleibt noch der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Gesamtstrom für den Fall einer emittierenden Spitze zu erörtern. Allgemein ist dieser Zusammenhang durch die Beziehung

$$I_{tot} = \iint_A j dA \quad (3.19)$$

gegeben. Dies setzt aber die Kenntnis der Stromdichteverteilung auf der emittie-

renden Oberfläche voraus. Bei Spitzen mit Radien im Nanometer-Bereich ist es ein Ding der Unmöglichkeit, diese Fläche genauer zu definieren, geschweige denn den Inhomogenitäten der Stromdichte Rechnung zu tragen. Einziger Ausweg ist die Einführung einer effektiven Emissionsfläche A_{eff} , welche den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Strom herstellt

$$I_{tot} = A_{eff} \cdot j. \quad (3.20)$$

Kombinieren wir das elektrische Feld an der Spitze gemäss Gleichung 3.18 mit Gleichung 3.10, so können Aussagen über Austrittsarbeit, effektive Emissionsfläche sowie Radius der Spitze gemacht werden. Dazu messen wir die Abhängigkeit des Emissionsstromes I_{tot} von der angelegten Spannung U . Wir wollen uns hier der üblichen Praxis anschliessen, und die $I(U)$ Messwerte in einem sogenannten Fowler-Nordheim Plot darstellen. Zunächst werden die Konstanten in Gleichung 3.10 sowie die beiden Nordheimfunktionen in zwei Konstanten A und B zusammengefasst. Damit nimmt die Fowler-Nordheim Gleichung die folgende, vereinfachte Gestalt an:

$$I = A \cdot U^2 \cdot \exp\left(\frac{-B \cdot \Phi^{\frac{3}{2}}}{U}\right). \quad (3.21)$$

Gleichung 3.21 lässt sich durch eine Koordinatentransformation „linearisieren“

$$\ln\left(\frac{I}{U^2}\right) = \ln A - B\Phi^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{1}{U}\right). \quad (3.22)$$

Diese Schreibweise veranschaulicht die Wahl der Koordinaten des Fowler-Nordheim Plots: Wird in der Abszisse $\frac{1}{U}$ gegen $\ln\frac{I}{U^2}$ in der Ordinate aufgetragen, so stellt Gleichung 3.22 eine Gerade mit der Steigung $S = -B\Phi^{\frac{3}{2}}$ und dem Achsenabschnitt $K = \ln A$ dar.

3.4 Messung der $I(U)$ -Abhängigkeit

Die Messung der Strom-Spannungsabhängigkeit der Feldemission einer Spitze ist sehr einfach. Eine Spitze wird ins UHV gebracht und einer Anode im Abstand x gegenübergestellt. Üblicherweise wird für die Anode eine Stahlkugel verwendet. Aus praktischen Gründen verwenden wir die in Abschnitt 4.2 beschriebene lokale Elektrode, welche gleichzeitig für das Flugzeit-Massenspektrometer eingesetzt wird. Damit die Hochspannung von der empfindlichen Strommessung getrennt ist, wird die Hochspannung auf die als Anode wirkende lokale Elektrode gegeben, während gleichzeitig der durch die Spitze fliessende Strom mit einem Strom-Spannungswandler gemessen wird. Die Hochspannung wird langsam hochgefahren, bis der Strom die Sättigung des Strom-Spannungswandlers

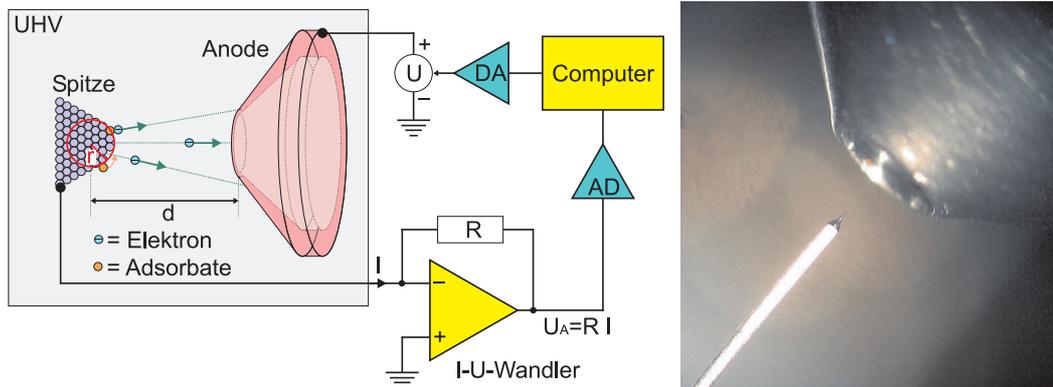


Abbildung 3.5: Links: Versuchsaufbau der Feldemission: Der von der Spitze emittierte Strom wird über einen I-U-Wandler und einen Analog-Digitalwandler im Computer eingelesen. Dieser steuert gleichzeitig die an der Anode liegende positive Hochspannung. Rechts: Foto der in dieser Arbeit verwendeten Geometrie

(I-U-Wandler) erreicht. Die Steuerung der Hochspannung sowie die Messung des Stromes wird über Analog-Digital (AD) und Digital-Analogwandler (DA) von einem LabView-Programm übernommen. Mit dem in Abbildung 3.5 skizzierten Aufbau sollen an dieser Stelle einige typische Messungen betrachtet werden. Abbildung 3.6 zeigt oben links die $I(U)$ -Messungen zweier verhältnismässig stumpfer Spitzen. Eine davon ist einigermaßen stabil (schwarz), während der Strom der anderen (blau) typische Sprünge aufweist. Zum Vergleich findet man in Abbildung 3.6 unten $I(U)$ -Messungen zweier Spitzen mit kleinen Krümmungsradien. Die schwarze Messung zeigt eine instabile Spitze mit grossen, zufällig auftretenden Sprüngen im Strom, während die rote Messung ein sehr stabiles und reproduzierbares Emissionsverhalten aufweist, welches der Fowler-Nordheim Gesetzmässigkeit gehorcht (unten rechts). Je kleiner der Radius einer Spitze ist, umso geringer wird die erforderliche Spannung sein, um einen bestimmten Emissionsstrom zu erreichen. Die Stromsprünge der blauen Messung in Abbildung 3.6 haben eindeutig einen reversiblen Charakter, d.h. das Emissionsverhalten springt mehrmals zwischen zwei metastabilen Emissionszuständen hin- und her. Ursache sind mobile Adsorbate, welche auf der Oberfläche der Spitze zwischen verschiedenen Facetten umherhüpfen und auf diese Weise gewisse Emissionskanäle schliessen und gleichzeitig andere wieder öffnen. Diese Beobachtung stützt das in Abschnitt 4.2 beschriebene „hopping“-Modell. Der Fowler-Nordheim Plot oben rechts in Abbildung 3.6 enthüllt, dass die Steigung beider Emissionszustände sehr unterschiedlich ist. Da von einer Veränderung des Spitzenradius während der Messung abgesehen werden muss, sind die unterschiedlichen Steigungen beider Zustände auf eine Änderung der Austrittsarbeit durch die Adsorbate zurückzuführen. Aus der Literatur [54, 55, 56] ist bekannt, dass die Austrittsarbeit durch Adsorbate

signifikant reduziert werden kann. Dieses Beispiel zeigt, dass man bei der Interpretation der Feldemissionsdaten sehr vorsichtig sein muss. Bemerkenswert bei

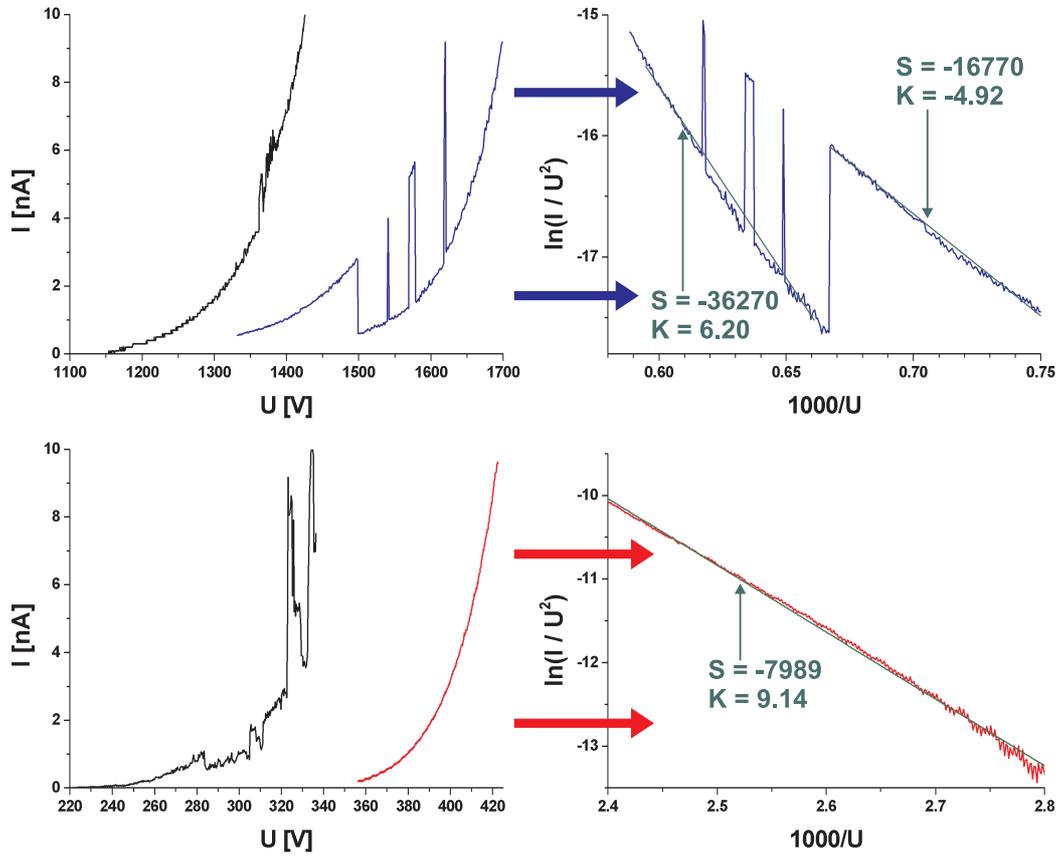


Abbildung 3.6: Oben: Strom-Spannungscharakteristik von stumpfen Spitzen: eine einigermassen stabile Spitze (schwarz) und eine, deren Emissionsverhalten zwischen zwei metastabilen Emissionszuständen hin- und her wechselt. Im rechts dargestellten Fowler-Nordheim Plot wird aus den unterschiedlichen Steigungen K klar ersichtlich, dass beide Emissionszustände unterschiedliche Austrittsarbeiten aufweisen. Unten: Gute Spitzen zeichnen sich durch niedrige Emissionsspannungen aus. Die stabile Spitze (rot) gehorcht der Fowler-Nordheim Gesetzmässigkeit aus Gleichung 3.22 recht gut.

Gleichung 3.21 ist, dass der von einer Spitze emittierte Strom auf den ersten nicht vom Abstand zur Gegenelektrode (Anode) abhängt. Beim genaueren hinsehen, wird aber ersichtlich, dass das elektrische Feld an der Spitze von diesem Abstand abhängt. Mit dem in Kapitel 5 beschriebenen Aufbau wurde mit einer stabil emittierenden Wolframspitze die Distanzabhängigkeit des Emissionsverhalten gemessen, wie es in Abbildung 3.7 zu sehen ist. Bei abnehmender Distanz zur lokalen Elektrode verbessert sich das Emissionsverhalten, weil dann bei gleichen

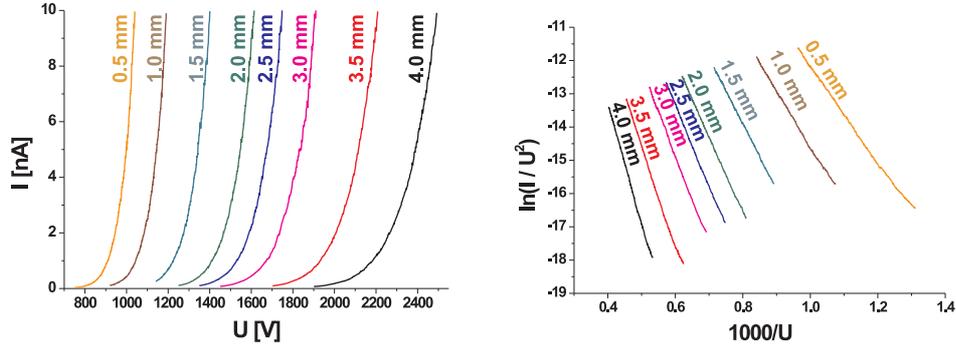


Abbildung 3.7: Emissionsverhalten einer Spitze als Funktion des Abstandes zur lokalen Elektrode. Links: Rohdaten. Rechts: Entsprechender Fowler-Nordheim Plot.

Spannungen das elektrische Feld entsprechend stärker wird. Dabei nimmt die Steigung des Fowler-Nordheim Plots mit zunehmendem Abstand ab. Zur Ermittlung des Spitzenradius muss dieser Effekt durch Berücksichtigung des Abstandes zwischen Spitze und lokaler Elektrode berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 3.5). In der vorliegenden Arbeit werden Feldemissionsdaten vor allem zum Vergleich der Spitze vor- und nach einer Manipulation herangezogen. In diesem Zusammenhang erweist sich der sogenannte „SK-Chart“ [57] als besonders nützlich. Von jeder $I(U)$ Messung einer Spitze wird die Steigung S sowie der Achsenabschnitt K des Fowler-Nordheim Plots bestimmt und gegeneinander aufgetragen. Auf diese Weise kann der „Werdegang“ einer Spitze verfolgt werden. Abbildung 3.8 zeigt, wie die Daten interpretiert werden. Das Kapitel über Feldemission wird mit einem Verfahren zur approximativen Berechnung des Radius einer Spitze abgerundet.

3.5 Bestimmung des Spitzenradius

Aus der Steigung $S = -B\Phi^{\frac{3}{2}}$ des Fowler-Nordheim Plots lässt sich unter der Annahme einer parabolischen oder hyperbolischen Form der Spitze sowie einer isotropen Austrittsarbeit den Radius der Spitze abschätzen. Zunächst schreiben wir Achsenabschnitt $K = \ln(A)$ und Steigung $S = -B\Phi^{\frac{3}{2}}$ des Fowler-Nordheim Plots mit den Gleichungen 3.10, 3.18 und 3.20 explizit aus:

$$S = -\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \cdot \Phi^{\frac{3}{2}} \cdot v(y) \cdot (kr) \quad \text{und} \quad K = \ln \left(\frac{A_{eff}}{16\pi^2 \hbar \Phi t(y)^2 \cdot (kr)^2} \right) \quad (3.23)$$

Zur Abschätzung des Spitzenradius verwenden wir die von Gomer[58] vorgeschlagene iterative Methode, welche aus folgenden Schritten besteht:

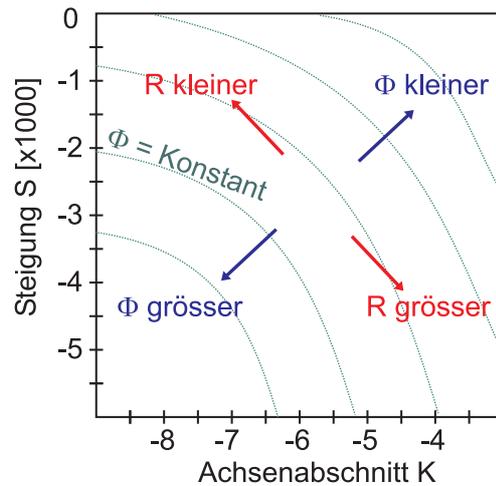


Abbildung 3.8: SK-Chart: In der Abszisse wird der Achsenabschnitt, in der Ordinate die Steigung des Fowler-Nordheim -Plots eingetragen. Jede $I(U)$ Messung erscheint als Punkt. Bei mehreren Messungen kann damit die Veränderung der Spitze beobachtet werden.

1. Aus dem Fowler-Nordheim Fit der $I(U)$ Messung wird die Steigung S ermittelt.
2. Wir setzen in Gleichung 3.23 zunächst $v(y) = 1$ und erhalten auf diese Weise eine untere Abschätzung von (kr) .
3. Unter Benutzung dieses (kr) wird der Mittelwert des elektrischen Feldes F mit Gleichung 3.18 berechnet, indem für die Spannung U den Mittelwert des gefitteten Bereiches eingesetzt wird.
4. Mit dem elektrischen Feld F wird y aus Gleichung 3.11 berechnet. Mit diesem y kann aus Gleichung 3.12 der Wert der Funktion $v(y)$ neu berechnet werden.
5. Dieses neue $v(y)$ wird nun verwendet, um die Prozedur zu wiederholen, bis das Verfahren konvergiert.

Das Verfahren liefert einen selbstkonsistenten Wert für (kr) . Den Geometriefaktor k erhält man aus einer der folgenden drei Modellen:

- **Parabolische Spitze:** $k = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{d}{r}\right)$
- **Hyperbelförmige Spitze:** $k = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{4d}{r}\right)$
- **Empirisches Modell nach Charbonnier und Dyke:** $k = 0.59 \cdot \epsilon^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{d}{r}\right)^{0.13}$

d bezeichnet dabei die Entfernung der Spitze von der Anode, r den Radius der Spitze und ϵ den halben Öffnungswinkel (in Grad) des konischen Spitzenschaftes. Wie erwartet, liegt der aus allen drei Modellen berechnete Wert für k jeweils sehr nahe bei 5. Die berechneten Spitzenradien variieren für die drei Modelle nur geringfügig. Zur Berechnung der Spitzenradien im experimentellen Teil dieser Arbeit werden wir, sofern nicht anders erwähnt, stets von einer parabolischen Spitzengeometrie ausgehen.

Kapitel 4

Flugzeit-Massenspektrometer

Der Ursprung der Flugzeit-Massenspektrometrie geht, wie in der Einleitung erwähnt, aus dem von E.W. Müller im Jahr 1937 entwickelten Feldelektronenmikroskop (FEM) bzw. dem 1952 folgenden Feldionenmikroskop (FIM) hervor. Daher soll in diesem Kapitel zunächst die Funktionsweise des FEMs bzw. FIMs erläutert werden. Viele der anschliessend beschriebenen Prozesse gelten unverändert auch für das mit dem FIM verwandte Flugzeit-Massenspektrometer. Die Instrumente sind so ähnlich, dass man heute kaum mehr auf ein FIM stösst, welches nicht schon über ein integriertes Flugzeit-Massenspektrometer verfügt. Diese kombinierten Geräte werden „Atom-Probes“ (AP) genannt.

4.1 Funktionsweise des Feldelektronen- und des Feldionenmikroskopes

Das FEM wie auch das FIM verwenden nahezu den gleichen experimentellen Aufbau. Sie unterscheiden sich lediglich darin, dass beim FEM die von der Spitze emittierten Elektronen auf einem Phosphorschirm abgebildet werden, während beim FIM ein Abbildungsgas zur Abbildung der Spitze eingesetzt wird. Als Abbildungsgase werden Edelgase wie Helium, Neon oder Argon verwendet. Unter dem Einfluss des stark inhomogenen elektrischen Feldes an der Spitze, werden die Gasatome in deren Umgebung polarisiert und als Folge von dieser angezogen. Dieser Prozess wird feldinduzierte Adsorption genannt und führt dazu, dass die Spitze von einer Adsorbatschicht des Abbildungsgases bedeckt wird (siehe Abbildung 4.1). Unter bestimmten Bedingungen, auf die später eingegangen wird, werden einzelne Atome des Abbildungsgases ionisiert und im Feld von der Spitze in Richtung Detektor beschleunigt, wo sie die Struktur der Spitze vergrössert abbilden. Um Zusammenstösse der Gasionen zu vermeiden, muss der Druck des Abbildungsgases so gewählt werden, dass die mittlere freie Weglänge der Teilchen grösser als die Abmessungen der Vakuumkammer sind. Typischerweise wird mit Partialdrücken im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-7} mbar gearbeitet. Geht man vom

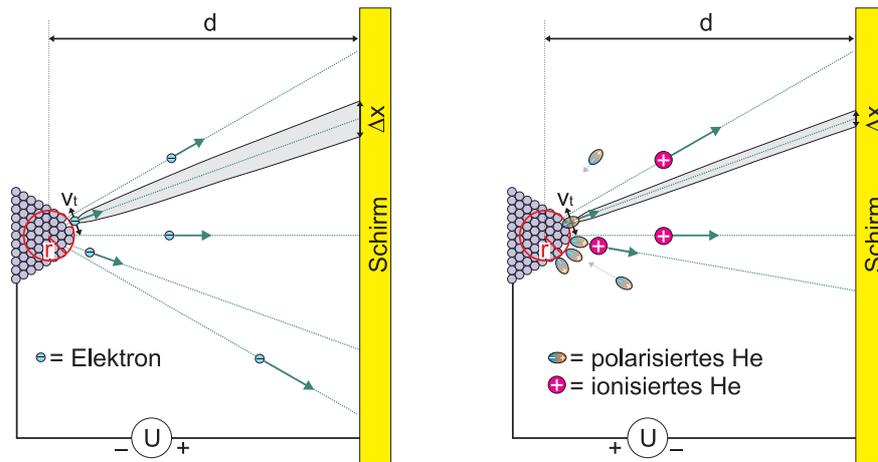


Abbildung 4.1: Links: Funktionsweise des FEMs. Die von der Spitze emittierten Elektronen folgen den radialen Feldlinien und werden auf einem Phosphorschirm detektiert. Rechts: Funktionsweise des FIM. Das Feld an der Spitze polarisiert die Atome des Abbildungsgases (He), welche dadurch von der Spitze adsorbiert werden. Auf der Spitze kann unter bestimmten Umständen ein Elektron des Edelgases ins Metall tunneln, wodurch dieses ionisiert wird und durch das Feld von der Spitze wegbeschleunigt wird.

einfachsten Fall eines radialen elektrischen Feldes zwischen Spitze und Phosphorschirm aus, so lässt sich die Vergrößerung als Verhältnis des Abstandes d zwischen Spitze und Phosphorschirm und Radius r der Spitze schreiben. Die durch den Schaft der Spitze verursachte Feldverzerrung wird durch einen Korrekturfaktor β , welcher typischerweise den Wert 1.5 hat, kompensiert. Damit ergibt sich die Vergrößerung V zu

$$V = \frac{d}{\beta \cdot r}. \quad (4.1)$$

Bei einem Spitzenradius von $r = 50\text{nm}$ und einer typischen Distanz von $d = 20\text{cm}$ zwischen Spitze und Phosphorschirm erreicht die Vergrößerung Werte von $V = 2.7 \cdot 10^6$, ausreichend um die atomare Struktur der Spitze sehen zu können. Neben der Vergrößerung ist vor allem das Auflösungsvermögen des Mikroskops von Bedeutung. Begrenzungsfaktor der Auflösung ist die thermische, tangentielle kinetische Energie $E_t = \frac{1}{2}mv_t^2$ der emittierten Elektronen bzw. Ionen. Dies führt dazu, dass diese nicht exakt senkrecht zur Oberfläche austreten. Die ideale Bahn wird dadurch ausgeschmiert. In Abbildung 4.1 ist dies durch die grau unterlegte Flugbahn angedeutet, welche einen Punkt auf der Spitze als Kreisscheibe vom Durchmesser Δx auf dem Schirm abbildet. Für die Auflösung des Mikroskops

gilt näherungsweise [59]:

$$\Delta x = 4r\beta\sqrt{\frac{E_t}{q \cdot U}} \quad (4.2)$$

Die transversale Geschwindigkeit ist eine Folge der thermischen Energie und gehorcht entsprechend einer Boltzmann-Verteilung. Bei gegebener thermischer Energie (also Temperatur) wird die mittlere Transversalgeschwindigkeit der Elektronen viel grösser sein als diejenige der Ionen. Dies ergibt sich als direkte Konsequenz der Massenunterschiede. Somit besitzt das FIM eine wesentlich bessere Auflösung als das FEM. Konkret liegt das Auflösungsvermögen beim FEM im unteren nm-Bereich, während das FIM atomare Kristallstrukturen aufzulösen vermag, also eine Auflösung von einigen Angström aufweist. Durch Abkühlen der Spitze lässt sich die transversale Geschwindigkeitskomponente reduzieren und entsprechend die Auflösung des Mikroskops erhöhen.

4.1.1 Kontrastbildung im FEM

Nach diesen allgemein gehaltenen Erläuterungen zur Funktionsweise des FEMs bzw. des FIMs soll die zentrale Frage nach der Entstehung des Bildkontrastes nachgegangen werden. Wie wir im Abschnitt 3.1 über Feldemission gesehen haben, hängt der Strom der feldemittierten Elektronen sehr empfindlich von der Feldstärke F und der Austrittsarbeit Φ ab. Beide Grössen erscheinen im Exponenten der Fowler-Nordheim Gleichung 3.10. Detaillierte Berechnungen [58] der Austrittsarbeit etwa einer kristallinen W(111) Spitze zeigen, dass diese nicht isotrop ist, sondern von der Kristallrichtung abhängt: Dichtgepackte Netzebenen, mit niedrigen Miller-Indices weisen eine höhere Austrittsarbeit auf, als Netzebenen mit höheren Miller-Indices. Elektronen treten entsprechend bevorzugt an denjenigen Stellen mit niedriger Austrittsarbeit aus. Hinzu kommt, dass die Feldüberhöhung des elektrischen Feldes an niederkoordinierten Stufen und Kanten der Spitze wegen des kleineren lokalen Krümmungsradius grösser ist als an ebenen Stellen. Diese beiden Erscheinungen erklären, weshalb Stufen und Kanten, sowie Netzebenen mit höheren Miller-Indices auf dem FEM Bild hell erscheinen, während dichtgepackte Netzebenen kaum Elektronen emittieren und entsprechend dunkel erscheinen.

4.1.2 Kontrastbildung im FIM

Ähnlich wie beim FEM sind hier lokale Feldüberhöhungen an atomaren Stufen, Kanten oder Defekten der Spitze sowie die Anisotropie der Austrittsarbeit verantwortlich für die Kontrastbildung [60, 61]. Damit das Abbildungsgas ionisiert werden kann, muss (mindestens) ein Elektron des Gasatoms durch die in Abbildung 4.2 rechts gezeigte Potentialbarriere in einen unbesetzten Zustand der Spitze tunneln. Diese Tunnelwahrscheinlichkeit ist abhängig vom lokalen Feld

wie auch von der lokalen Austrittsarbeit. Das Pauli-Prinzip verbietet, dass das Elektron des Abbildungsgases in einen besetzten Zustand der metallischen Spitze tunnelt. Dieser Sachverhalt führt zur Existenz einer kritischen Entfernung x_k , bei welcher die Tunnelwahrscheinlichkeit ihr Maximum annimmt. Der in Abbildung 4.2 rechts skizzierte Verlauf der Tunnelwahrscheinlichkeit als Funktion des Abstandes zwischen Metalloberfläche und Gasatom illustriert diesen Sachverhalt. Rechts in Abbildung 4.2 sind die Potentialverläufe der Elektronen eines Gasatoms in drei verschiedenen Abständen skizziert. Beim blauen Potentialverlauf befindet sich das Gasatom näher als x_k von der Probenoberfläche entfernt, die Elektronen können somit nicht ins Metall tunneln, weil ihre Energie unterhalb der Fermienergie E_F liegt. Die rote Kurve entspricht einem Gasatom, welches sich im kritischen Abstand x_k befindet. Die Energie des Elektrons entspricht gerade der Fermienergie und seine Tunnelwahrscheinlichkeit ist maximal. Bei grösserer Entfernung (graue Kurve) vergrössert sich die Fläche der Barriere, was den Abfall der Tunnelwahrscheinlichkeit mit zunehmender Entfernung des Gasatoms von der Metalloberfläche erklärt. Die kritische Entfernung x_k wie auch die Tunnel-

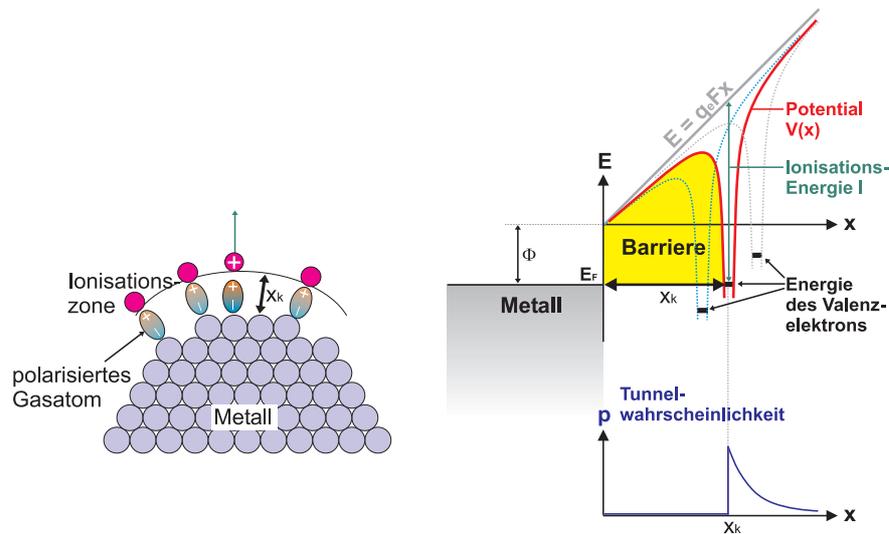


Abbildung 4.2: Links: Prinzip des Ionisationsvorganges auf einer FIM-Spitze. Rechts: Energiediagramm eines Gasatoms nahe einer Metalloberfläche in einem elektrischen Feld. Damit ein Gasatom ionisiert werden kann, muss ein Elektron ins Metall tunneln. Das Pauli-Prinzip verlangt die Existenz eines minimalen Abstandes x_k , da das Elektron nicht unterhalb der Fermikante E_F ins Metall tunneln kann.

wahrscheinlichkeit lassen sich analog zu den Ausführungen im Abschnitt 3.1 über Feldemission berechnen, wenn der Potentialverlauf, welcher das Elektron im elektrischen Feld nahe der Metalloberfläche „sieht“, bekannt ist. In der schematischen Darstellung in Abbildung 4.2 wurde der Einfachheit halber auf Effekte der Bild-

ladungen verzichtet. Als nächstes wollen wir das Potential betrachten, welches ein Elektron eines Heliumatoms im Abstand x_0 von der Spitzenoberfläche erfährt. Im einfachsten Fall besteht es aus der Überlagerung des Coulomb - Termes, sowie dem Term des externen elektrischen Feldes F :

$$V(x) = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot |x - x_0|} + q_e F x \quad (4.3)$$

Werden zusätzlich die Spiegelpotentiale des Elektrons und des Ions berücksichtigt, so muss das Potential 4.3 wie folgt ergänzt werden:

$$V(x) = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot |x - x_0|} + q_e F x - \frac{q_e^2}{16\pi\epsilon_0 \cdot x} + \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot (x + x_0)} \quad (4.4)$$

Der dritte Term in Gleichung 4.4 beschreibt das Spiegelpotential des Elektrons während der vierte Term die Abstossung des Elektrons von der (negativen) Spiegelladung des Ions beschreibt. Die Bindungsenergie des Elektrons im Coulombpotential eines Heliumatoms im Grundzustand beträgt -24.6eV [22]. Um Gleichung 4.4 zu veranschaulichen, zeigt Abbildung 4.3 den Potentialverlauf eines Elektrons des Heliumatoms in einem äusserem Feld von 40V/nm mit und ohne Berücksichtigung der Spiegelladungen für drei verschiedene Abstände.

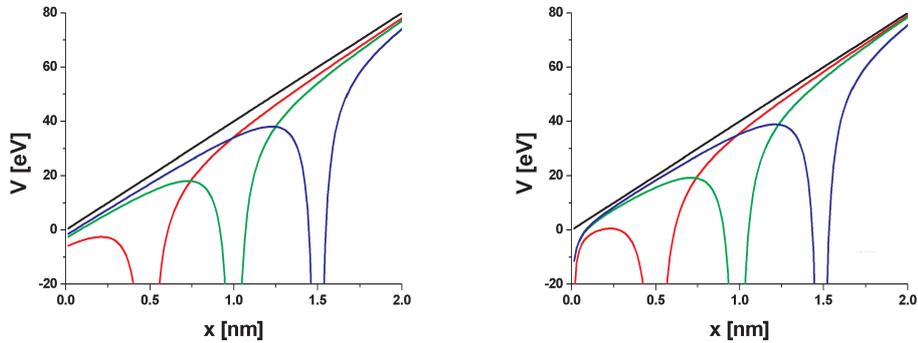


Abbildung 4.3: Potentialverlauf eines Elektrons des Heliumatoms für drei verschiedene Abstände $r_0 = 0.5\text{nm}$ (rot), 1nm (grün) und 1.5nm (blau). Links: *ohne* Berücksichtigung der Spiegelladung . Rechts: *mit* Berücksichtigung der Spiegelladung. Beide Potentiale unterscheiden sich vor allem bei $x = 0$, also an der Metalloberfläche.

Durch numerische Integration wurde die Fläche der Potentialbarriere als Funktion des Abstandes des Heliumatoms zur Oberfläche berechnet, um anschliessend mittels WKB-Methode die Tunnelwahrscheinlichkeit zu erhalten. Abbildung 4.4 zeigt die auf diese Weise berechnete Tunnelwahrscheinlichkeit P_{Tunnel} mit (blau) und ohne (rot) Berücksichtigung des Spiegelpotentials als Funktion des Abstandes

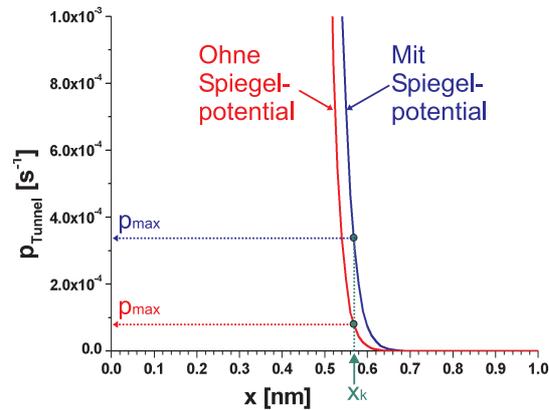


Abbildung 4.4: Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron des Heliumatoms in die Spitze tunnelt und als Folge das Heliumatom ionisiert wird. In der x -Achse ist der Abstand des Heliumatoms von der Oberfläche aufgetragen. Zur Simulation wurde ein elektrisches Feld von 35V/nm angenommen.

x eines Heliumatoms von der Spitze. Für die Berechnung wurde ein elektrisches Feld von 35V/nm angenommen. Aus der Bindungsenergie des Elektrons im Heliumatom sowie der Austrittsarbeit $\Phi = 4.5\text{eV}$ der Spitze berechnet sich die kritische Entfernung x_k zu 0.57nm . Unterhalb dieser Distanz liefert die Simulation zwar eine Tunnelwahrscheinlichkeit, diese ist aber wegen des Pauli-Prinzips von keinerlei Bedeutung. Da die kritische Distanz umgekehrt proportional zum elektrischen Feld ist, lässt sich x_k durch Verwendung von stärkeren elektrischen Feldern etwas verringern. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt über diesen kritischen Abstand sehr empfindlich von der Feldstärke ab: Eine Verdoppelung der Feldstärke kann die Tunnelwahrscheinlichkeit in einer Umgebung von x_k um bis zu 10 Größenordnungen erhöhen. Dies erklärt auch, weshalb bei der Feldevaporation eine akkurate Einstellung der Hochspannungen unabdingbar ist.

4.2 Das Flugzeit-Massenspektrometer

Nachdem das FIM vorgestellt wurde, ist es nicht schwer, das Flugzeit-Massenspektrometer zu verstehen. Wenn auch nicht optimal- so kann grundsätzlich der gleiche Aufbau, wie ihn Abbildung 4.1 zeigt, als Flugzeit-Massenspektrometer betrieben werden. Da hier das Interesse dem Material auf der Spitze gilt, wird im Gegensatz zum FIM ohne Abbildungsgas gearbeitet, d.h. durch Felddesorption bzw. Feldevaporation bei Feldern von rund 10^{10}V/m wird hier direkt Material von der Spitze durch Ionisation losgelöst und auf den Detektor beschleunigt. Wie im vorangegangenen Abschnitt 4.1 beschrieben, gibt es auch bei der Felddesorption eine kritische Mindestentfernung von typischerweise $x_k = 0.5\text{nm}$, damit ein Atom

auf der Spitze ionisiert werden kann.

Zu Beginn der TOF-Analyse kann dieser Abstand durch vorhandene Adsorbatschichten des Restgases oder sonstiger Verunreinigungen erreicht werden. Ist diese erste Schicht von der Spitze entfernt worden, sorgt die thermische Energie der Atome bei Raumtemperatur für einen „hopping“ Prozess: Immer wieder wechseln einzelne Atome ihre Plätze und während dieses Prozesses geraten sie in die Ionisationszone (vgl. Abbildung 4.2), wo sie ionisiert werden können und in Folge von der Spitze desorbiert werden. Da die desorbierten Materialmengen wesentlich kleiner als beim FIM sind, ist eine gute Sensitivität des Ionendetektors von besonderer Bedeutung. Der verwendete Ionendetektor wird im folgenden Abschnitt kurz beschrieben.

4.2.1 Die Bildverstärkerplatte

In unserem Fall werden die Ionen mit einer Bildverstärkerplatte, im Folgenden kurz MCP (engl. **M**ulti **C**hannel **P**late) genannt, detektiert. Dieser scheibenförmige Ionendetektor besteht aus tausenden kleinster Röhren mit einem Durchmesser von 10 bis 20 μm . Jedes dieser Röhren hat die Funktion eines Elektronenvervielfachers, ähnlich wie ein Photomultiplier mit einer kontinuierlichen Dynode. An den beiden chrombeschichteten Stirnflächen wird die Versorgungsspannung von rund einem kV angelegt, welche an jedem der gegeneinander isolierten Röhren anliegt. Die einzelnen Röhren sind um 10° gegen die Flächennormale des Detektors geneigt, damit die Ionen nicht direkt durchfliegen können. Ein einfallendes Ion löst im Röhren eine Elektronenlawine aus, welche das Signal um rund einen Faktor 1000 verstärkt, d.h. pro einfallendem Ion treten rund 1000 Elektronen auf der anderen Seite der MCP aus. Damit einzelne Ionen detektiert werden können, werden meist zwei MCPs in einer sogenannten Chevron-Anordnung hintereinandergeschaltet, womit die Gesamtverstärkung in der Größenordnung von 10^6 liegt. Wie aus Abbildung 4.6 links zu entnehmen ist, hängt die Verstärkung der MCP sehr empfindlich von der angelegten Spannung ab. Um Durchschläge in den Röhren zu vermeiden, muss die Spannung an der MCP vor allem beim ersten Betrieb nach dem Öffnen der Kammer sehr langsam und in sehr kleinen Schritten bis auf den Maximalwert erhöht werden. Dabei soll das Signal der MCP ständig beobachtet werden. Die Querschnittsflächen der Röhren füllen rund 60% der Gesamtfläche des Detektors aus, ein direktes Mass für die Wahrscheinlichkeit ein Ion zu detektieren, sofern angenommen wird, dass ein Ion auch immer eine Elektronenkaskade auslöst, wenn es auf die innere Mantelfläche eines Röhrens trifft. Die Elektronenkaskade trifft auf die positive Anode, in unserem Fall dem Phosphorschirm, wo das Signal kapazitiv ausgekoppelt an den Eingang eines Hochfrequenzverstärkers gelangt. In Abbildung 4.6 rechts ist ein typischer Puls zu sehen. Entscheidend für die Auflösung des Massenspektrometers ist unter anderem die Pulsdauer des Detektorsignals. Mit einer Pulsdauer von nur 4ns ist der Fehler im Vergleich zu anderen, im Abschnitt 4.2.5

beschriebenen Faktoren, gering.

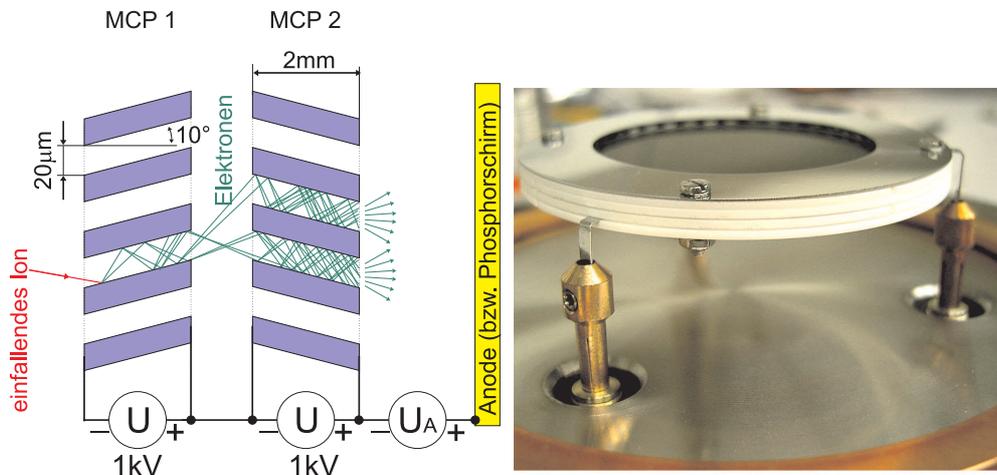


Abbildung 4.5: Links: Schematische Seitenansicht einer MCP: Das einfallende Ion löst in den Röhren eine Elektronenkaskade aus, welche als negativer Spannungspuls an der Anode gemessen werden kann. Rechts: Foto einer MCP.

Schliesslich soll noch ein Wort über die Beschaltung der MCP gesagt werden. Vor der MCP befindet sich ein Gitter, welches auf ein beliebiges Potential gelegt werden kann (vgl. Abbildung 4.7). Soll die Driftstrecke feldfrei sein, so muss diese geerdet werden. Bessere Ergebnisse wurden erzielt, wenn das Gitter mit einigen 100V negativ vorgespannt wird. Die MCP wird über ein Spannungsteilernetzwerk von einer zweiten Hochspannung versorgt. Die 1MΩ Widerstände in den Eingangsleitungen der MCP dienen zur Strombegrenzung im Fall eines Durchschlages. Entscheidend für den Betrieb mit Phosphorschirm ist, dass die aus der MCP austretenden Elektronen in Richtung Schirm beschleunigt werden. Daher ist es erforderlich, dass die Schirmspannung U_{Sch} in Abbildung 4.7 stets grösser als die Spannung U_{MCP} ist. Um Elektronen auf dem Schirm sehen zu können, sollten diese zwischen MCP und Schirm auf 2 bis 5keV beschleunigt werden. Um die Elektronen im Hochspannungsverstärker als Puls nachweisen zu können, kommt man mit niedrigeren Spannungen ebenso aus. Die Spannungsversorgung der Anode wird über ein RC-Filter 2. Ordnung gefiltert, um einerseits Einkopplungen von Störsignalen zu verhindern, andererseits um zu Verhindern, dass die hochfrequenten Pulse der MCP über die Hochspannungsnetzteile unerwünscht ausgekoppelt werden. Nach der Kapazitiven Auskopplung der Signale mit dem 50pF Kondensator wird die Spannung mit zwei schnellen antiparallelen Schottkydioden 1N4151 auf $\pm 0.65V$ begrenzt, bevor das Signal dem Hochfrequenzverstärker zugeführt wird. Da dieser Detektor mit einem Phosphorschirm ausgerüstet ist, liesse sich das in Abschnitt 5 ohne weiteres als FIM betreiben. Die UHV-Kammer müsste Einzig um eine Gaszufuhr mit hochreinem Edelgas

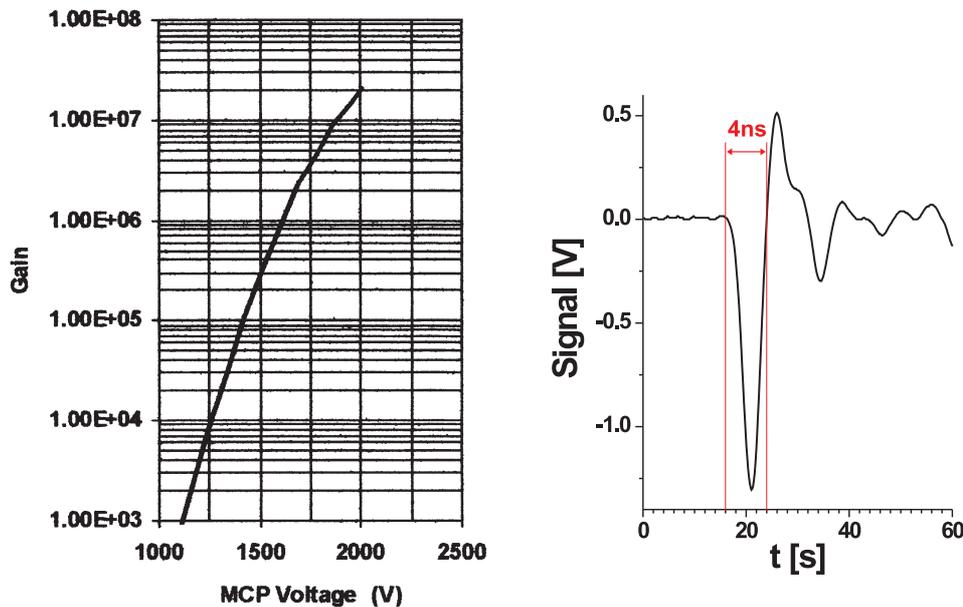


Abbildung 4.6: Links: Verstärkung als Funktion der an einer Chevron-MCP anliegenden Spannung. Rechts: Signal der MCP beim Einschlag eines Ions.

erweitert werden [15].

Bleibt noch die zweite Besonderheit des TOFs zu erwähnen: Alle Ionen erhalten im elektrischen Feld, welches sie durchlaufen, die gleiche Energie. Das bedeutet aber, dass schwerere Ionen langsamer unterwegs sein werden als leichtere... und dass daher eine eindeutige Beziehung, um nicht zu sagen Funktion, zwischen Flugzeit und dem Verhältnis zwischen Masse und Ladung eines Ions besteht. Bleibt also die Abflugzeit der Ionen von der Spitze zu definieren. Dies wird mit einem Hochspannungspuls im ns-Bereich erreicht, welcher auf die positive Hochspannung der Spitze mittels eines RC-Gliedes addiert werden kann. Bei Raumtemperatur beträgt die Pulsamplitude zwischen 20 und 30% der an der Spitze anliegenden Gleichspannung [11, 12]. Nur während der Dauer des Pulses erreicht das elektrische Feld an der Spitze Werte, die ausreichend für Feldevaporation sind. Die kapazitive Einkopplung des Pulses auf die Spitze muss wegen den Hochfrequenzeigenschaften des Pulses in unmittelbarer Nähe der Spitze erfolgen, also insbesondere innerhalb der UHV-Kammer. Da dieser Aufbau problematisch ist, wird stattdessen ein negativer Hochspannungspuls auf eine lokale Elektrode angelegt, welche gegenüber der Spitze angeordnet ist. So sind positive Hochspannung und negativer Puls voneinander entkoppelt. Details zu Geometrie und Material der lokalen Elektrode finden sich in Abschnitt 5.6. Der Pulser ist eines der Schlüsselemente eines TOF-Massenspektrometers. Entsprechend widmet sich

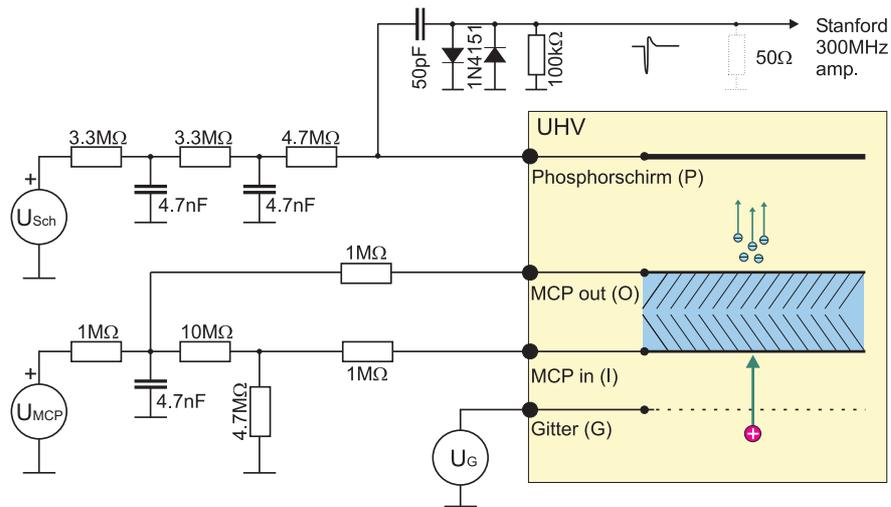


Abbildung 4.7: Beschaltung der MCP mit Phosphorschirm. Das Anodensignal wird kapazitiv über den 50pF Hochspannungskondensator ausgekoppelt und einem Hochfrequenzverstärker zugeführt.

der folgende Abschnitt dem Funktionsprinzip und Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Pulser.

4.2.2 Der Pulser

Um das Material von der Spitze zu einem möglichst genau definierten, kurzen Zeitpunkt t_0 zu ionisieren und anschliessend durch ein elektrisches Feld von der Spitze weg zu beschleunigen, sind zwei Möglichkeiten bekannt:

- Ein Laserpuls ionisiert das Material auf der Spitze. Das gleichzeitig an der Spitze anliegende elektrische Feld wird die so entstandenen Ionen absaugen und auf die Energie $Q \cdot U$ beschleunigen. Laserpulse können technisch bis hinunter in den ps-Bereich erzeugt werden, ein Grund weshalb mit dieser Technik eine hervorragende Massenaufösung erreicht werden kann [62].
- Ein Hochspannungspuls im unteren Nanosekundenbereich verursacht eine Feldüberhöhung des elektrischen Feldes an der Spitze. Während der Dauer des Pulses wird das minimale Evaporationsfeld kurzzeitig überschritten. Das Material auf der Spitze kann ionisiert werden und in Folge die Spitze in Richtung Massenspektrometer verlassen. Der Puls kann entweder kapazitiv auf die Spitze gekoppelt werden oder aber man verwendet eine lokale Absaugelektrode, die entsprechend negativ gepulst wird [63, 64]. Die Flankenteilheit sowie die Dauer des Pulses bestimmen unter anderem die Auflösung des Massenspektrometers.

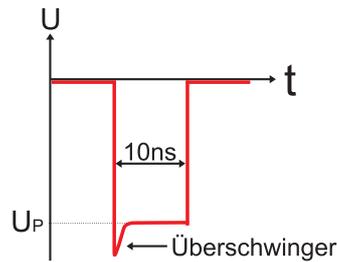


Abbildung 4.8: Zeitlicher Spannungsverlauf eines für TOF-Massenspektrometer idealen, negativen Hochspannungspulses. Durch den Überschwinger wird erreicht, dass die Ionen zu Pulsbeginn von der Spitze abgelöst werden. Dadurch erhalten alle Ionen die gleiche Energie.

Für unsere Anwendung haben wir uns dazu entschieden die zweite Methode zu wählen, weil sich damit die Justierung und Fokussierung des Lasers auf die Spitze erübrigt. Nur so kann ein mikrofabrizierter Cantilever universell, also unabhängig vom Ort, betrieben werden. So wurde ich vor die Aufgabe gestellt, einen ns-kV-Puls mit möglichst steilen Flanken zu beschaffen und dessen Puls mit geeigneten Kabeln ins UHV an die lokale Elektrode zu bringen. In der Literatur [65, 66] findet sich oft eine „ideale“ Pulsform für den Betrieb des Flugzeit-Massenspektrometers. Die in Abbildung 4.8 skizzierte ideale Pulsform hat unendlich steile Flanken und einen kurzen Überschwinger bei Pulsbeginn. Damit werden die Ionen zu Pulsbeginn von der Spitze abgelöst und haben während der restlichen Pulsdauer Zeit, auf die Endgeschwindigkeit beschleunigt zu werden, bevor sie in die lokale Elektrode eintreten.

Mit Koaxialkabeln und einem hochspannungsfesten Relais lässt sich auf einfache Weise ein Pulser aufbauen, welcher ns-kV Pulse erzeugt [67]. Im einfachsten Fall wird nur ein einziges Koaxialkabel verwendet. Das Prinzip dieser Pulser beruht darauf, dass ein als Kapazität wirkendes Koaxialkabel mit einer Hochspannung über einen Ladewiderstand aufgeladen wird. Das gegenüberliegende Ende des Kabels kann mittels eines Relais kurzgeschlossen werden. Abbildung 4.9 zeigt eine mögliche Anordnung, anhand welcher die Funktionsweise erläutert werden soll. Zur Zeit $t = 0$ soll das Relais geschlossen werden. Die Impedanz des Koaxialkabels bildet zusammen mit dem Abschlusswiderstand einen Spannungsteiler, wodurch die Spannung im Punkt C zur Zeit $t = 0$ von 0 auf $U_0/2$ springt. Gleichzeitig läuft eine Welle (rot in Abbildung 4.9), welche die Spannung im Koaxialkabel von U_P auf $U_P/2$ verringert, von B in Richtung A. Im Punkt A trifft die Welle auf ein offenes Ende (da $R_{Lade} = 100k\Omega \gg Z = 50\Omega$) und wird infolgedessen unter einer Phasendrehung von 180° reflektiert. Die reflektierte Welle bringt die Spannung im Koaxialkabel von $\frac{U_P}{2}$ auf 0. Damit entsteht am Punkt C eine rechteckförmige

Ausgangsspannung der Dauer

$$T_{Puls} = \frac{2 \cdot l}{v}, \quad (4.5)$$

wobei v die der Welle im Koaxialkabel ist. Für den verwendeten Kabeltyp RG58C/U beträgt v ziemlich genau $2/3$ der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Die Amplitude des Pulses ist bei der Verwendung von nur einem Kabel halb so gross wie die Ladespannung U_P des Kabels. Dies kann bei der Erzeugung von Pulsen mit grossen Amplituden von einigen kV zum entscheidenden Nachteil sein.

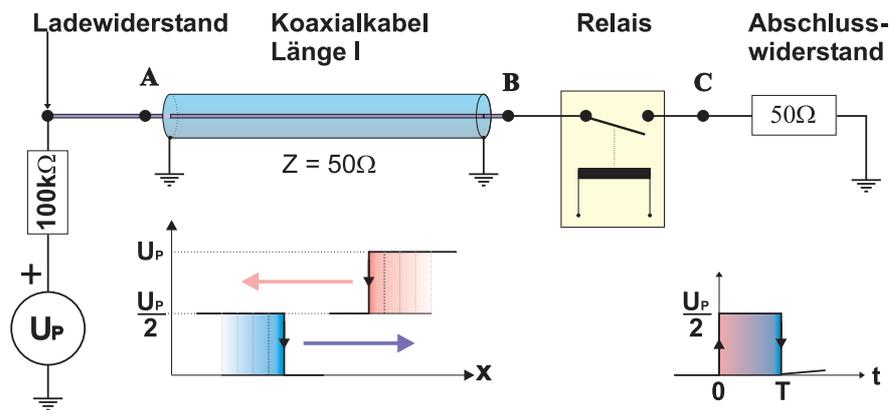


Abbildung 4.9: Beim Schliessen des Relais wandert zuerst eine Welle (rot) nach links durch das Koaxialkabel. Nach deren Reflexion am offenen Ende wandert sie wieder zurück. Während dieser Zeit bleibt beträgt die Ausgangsspannung im Punkt C genau $U_P/2$.

Aus den 50er Jahren stammt die sogenannte „Blümlein-Schaltung“. Sie umgeht durch Verwendung von zwei symmetrisch angeordneten koaxialen Ladekabeln die Halbierung der Pulsamplitude im Vergleich zur Eingangsspannung. Abgesehen von Verlusten in den Leitungen, kann damit eine Pulsamplitude erzeugt werden, die gleich gross ist wie die Eingangsspannung. Das Prinzip ist dasselbe wie beim soeben beschriebenen Puls der Abbildung 4.9. Da die beiden koaxialen Ladekabel in Serie geschaltet sind, muss jedes dieser Kabel die *halbe* Impedanz desjenigen Kabels aufweisen, welches den Puls zur lokalen Elektrode bringt. Die Abbildung 4.10 zeigt das Schema des Pulsers. Um unerwünschte Reflexionen (welche die Flanken des Pulses verschlechtern) zu vermeiden, muss auf eine korrekte Impedanzanpassung aller Leitungen geachtet werden. Weil die meisten Kabel und insbesondere die UHV-Durchführungen auf 50Ω Standard ausgelegt sind, wurden die zwei koaxialen Ladekabel durch Parallelschaltung von zwei Standard RG58CU 50Ω -Koaxialkabeln realisiert. Der Puls wird durch das Schliessen des Relais ausgelöst, durchläuft dann die 50Ω Transportleitung zur lokalen Elektrode und muss anschliessend wieder aus dem UHV herausgeführt werden, um impedanzgerecht

mittels eines induktionsarmen 50Ω Hochspannungswiderstandes terminiert zu werden. Dort wird das Signal mit einem Spannungsteiler abgegriffen und kann zur Messung der Pulsform oder zur Triggerung des Oszilloskopes verwendet werden.

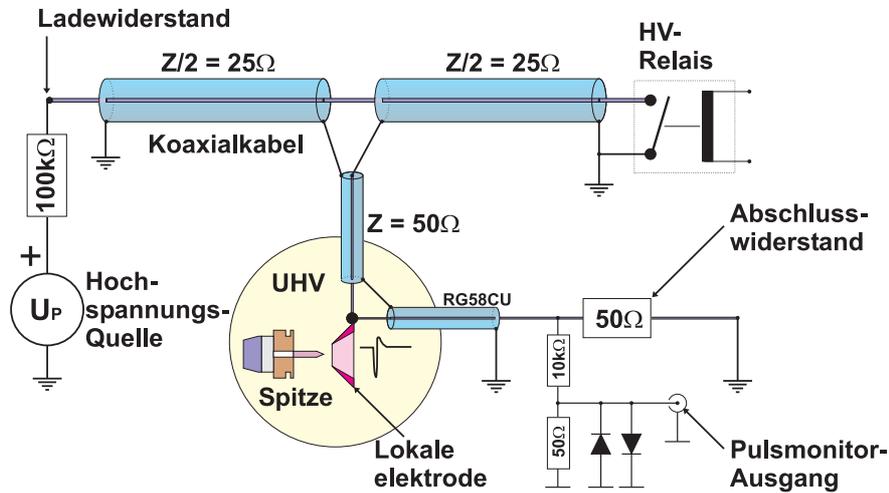


Abbildung 4.10: Schema des Blümlein-Pulsers. Durch Verwendung zweier parallelgeschalteten 50Ω Koaxialkabel lässt sich die für die Ladekabel erforderliche halbe Impedanz von 25Ω erzeugen.

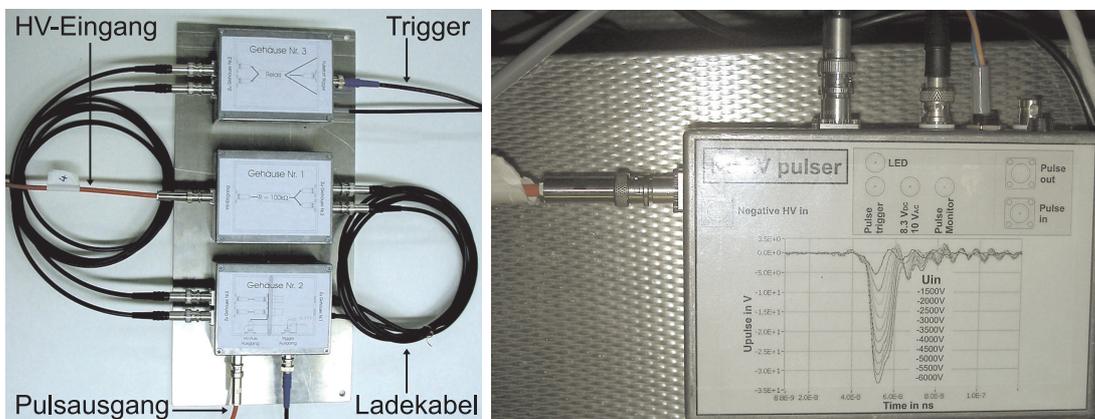


Abbildung 4.11: Foto des Blümlein-Pulsers(links) und des Behlke-Pulsers (rechts)

Problem war es, ein hochspannungstaugliches Relais zu finden. Für den ersten Aufbau, wie er links in Abbildung 4.11 zu sehen ist, wurde ein 7.5kV Relais mit Rhodiumkontakten von Distrelec verwendet. Die damit erzeugten Pulse hatten eine Tendenz zum Überschwingen (vgl. Abbildung 4.12). Trotzdem erwiesen sich die Pulse vor allem wegen den bemerkenswert steilen Flanken von bis zu $-7.2 \cdot 10^9\text{V/s}$ als brauchbar für den Aufbau des Flugzeit-Massenspektrometers.

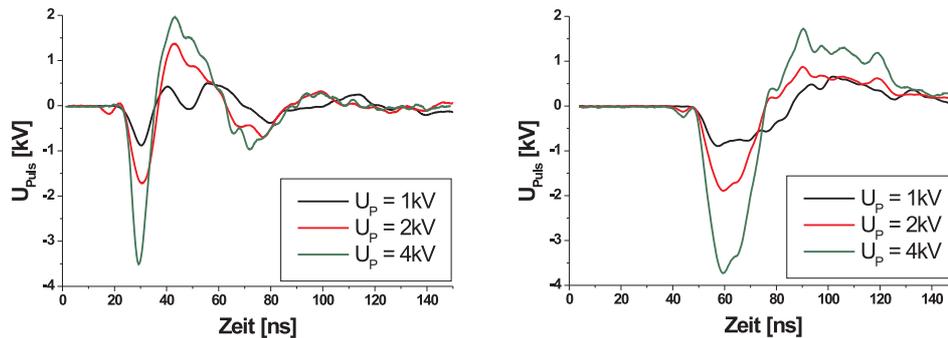


Abbildung 4.12: Pulse, welche mit der Blümlein-Schaltung generiert wurden. Die Flankensteilheit der abfallenden Flanke des Pulses beträgt stolze -720V/ns .

Dieses zeigte aber schon nach einigen 100 bis 1'000 Pulsen Verschleissanzeichen, welche sich dadurch äusserten, dass die Pulsamplitude mit der Zeit abnahm. Grund dafür dürften wohl die aussergewöhnlich hohen Ströme von bis zu 100A gewesen sein, welche im Augenblick des Schliessens durch die Kontakte des Relais flossen: Einige kV werden an 50Ω kurzgeschlossen. Aus den 50 Jahren war bekannt, dass Reedrelais mit quecksilberbenetzten Kontakten für diesen Zweck gut geeignet sind. Ein derartiges Relais zu finden, welches den Anforderungen entspricht, ist heutzutage kaum noch möglich. So endete die Suche nach einem geeigneten Relais bei der Firma Behlke, welche seit kurzem einen 10ns-Halbleiterpulser (Typ: HTS) anbietet, der bis zu Spannungen von 8kV und Strömen von bis zu 120A betrieben werden kann. Der Durchgangswiderstand im eingeschalteten Zustand beträgt 11Ω , weshalb es nicht möglich ist, diesen an Stelle des Relais zu setzen. So musste eine neue Schaltung gebaut werden, bei welcher die Pulsamplitude wieder halb so gross wie die Versorgungsspannung ist. Da aber dieser Pulser auch bei hohen Spannungen verschleissfrei und vor allem reproduzierbar arbeitet, entpuppt sich der Nachteil der halben Pulsamplitude als unwesentlich. Abbildung 4.13 zeigt Schaltung und Aufbau des Behlke-Pulsers. Sechs parallelgeschaltete 4.7nF Kondensatoren mit einem Spitzenstrom von je 50A werden über einen $100\text{k}\Omega$ Widerstand auf $2U_P$ aufgeladen. Im Moment der Pulstriggerung, werden diese über den Hochspannungsschalter und anschliessende Impedanz-Anpassungswiderstände während 10 ns in die 50Ω Leitung entladen. Wie zuvor, wird der Puls zur lokalen Elektrode geführt um anschliessend an einem 50Ω Widerstand terminiert zu werden. Auch hier ist auf eine korrekte Impedanzanpassung zu achten, sollte der Puls in der gewünschten Form zur lokalen Elektrode gebracht werden und eine Beschädigung des Pulsers ausgeschlossen werden.

Zur möglichst realistischen Ausmessung der Pulse des Festkörperpulsers wurde der Ausgang des Pulsers über ein erstes RG58 Koaxialkabel durch das Ultrahochvakuum zur lokalen Elektrode geführt, und anschliessend über ein zweites Kabel

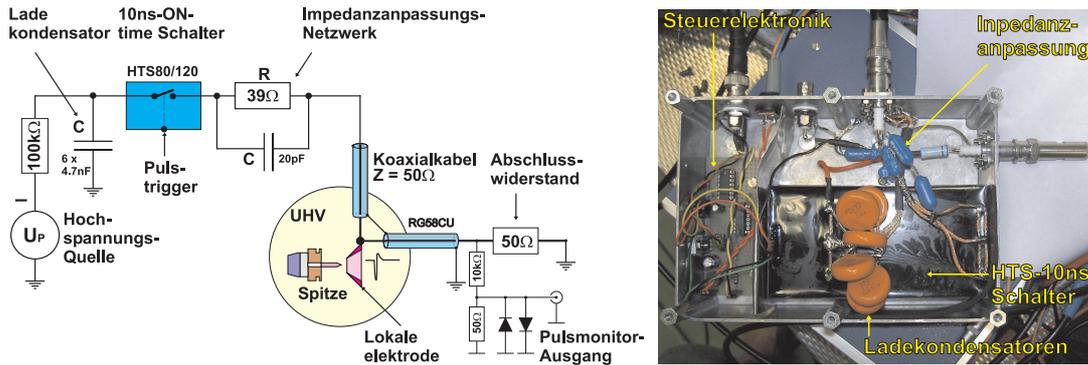


Abbildung 4.13: Links: Schema des Behlke MOSFET Pulsers mit einer fixen Einschaltzeit von 10ns. Rechts: Innenansicht des Behlke HTS10ns-Pulsers. Wegen der sehr grossen Spitzenströmen ist auf kurze, dicke Leitungen zu achten.

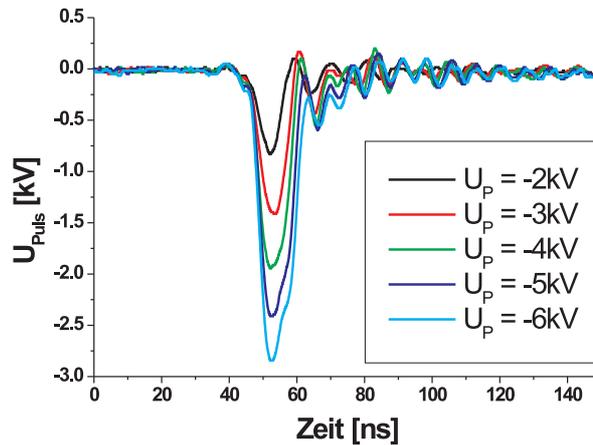


Abbildung 4.14: Pulsformen des Behlke-Pulsers, nachdem sie durch die Vakuumleitungen die lokale Elektrode passiert haben.

wieder zurück zur Terminierung gebracht. Abbildung 4.14 zeigt die über dem Terminierungswiderstand abgegriffenen Hochspannungspulse, welche vom HTS Hochspannungspulser erzeugt wurden. Beim Behlke-Pulser ist die Flankensteilheit der abfallenden Flanke mit $-580V/s$ durchaus vergleichbar mit derjenigen des Blümlein-Pulsers. Da die mit dem Behlke-Pulser erzeugten Pulse am Pulsende praktisch nicht überschwingen, sind diese Pulse geeigneter als die des Blümlein-Pulsers. Ein weiterer Vorteil des Behlke-Pulsers ist die Geschwindigkeit: Der elektronische Schalter erlaubt Pulsfrequenzen bis zu einigen kHz, im Gegensatz zu den maximal 20Hz, welche mit dem Blümlein-Pulser erreicht werden können. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Vorteil nicht genutzt, weil das Interesse auf

wenige Pulse unmittelbar nach dem Abrastern einer Oberfläche liegt.

Bevor wir auf die Berechnung der Masse aus der Flugzeit näher eingehen, sollen an dieser Stelle noch einige Vorteile erwähnt werden, welche die Verwendung einer lokalen Elektrode in Kombination mit dem Pulser mit sich bringt:

- Die zur Feldevaporation erforderlichen Spannungen können wesentlich gesenkt werden. Bei kleinem Abstand zwischen Spitze und lokaler Elektrode wird eine kleinere Potentialdifferenz benötigt, um an der Spitze das zur Feldevaporation erforderliche elektrische Feld von 10 bis 50V/nm zu erreichen.
- Die lokale Elektrode ist ideal dazu geeignet, den negativen Hochspannungspuls aufzunehmen. Dadurch lassen sich die oben beschriebenen Probleme der kapazitiven Einkopplung des Pulses mittels eines unmittelbar bei der Spitze befindlichen RC-Gliedes an die Hochspannung der Spitze vermeiden. Diese Methode der kapazitiven Einkopplung des Pulses wurde unter anderem während meines Besuches in Arizona von Uwe Weierstall getestet. Dabei machten sich nebst den Durchschlägen am Kondensator verschiedene andere Probleme wie Reflexionen und damit verbundene unerwünschte Verzerrungen der Pulsform bemerkbar.
- Die lokale Elektrode kann gleichzeitig zur Messung des Feldemissionsstromes verwendet werden. Dies ist vor allem deshalb angenehm, weil dadurch die Hochspannung von der empfindlichen Strommessung, welche bevorzugt bezüglich Masse erfolgt, getrennte Systeme darstellen.

Abbildung 4.15 veranschaulicht das Prinzip der Flugzeitmessung. Diese erfolgt mittels einem 100MHz- digitalen Oszilloskop vom Typ TDS 1012 von Tektronix, welches durch den Puls getriggert wird. Damit ist die Abflugzeit $t = 0$ der Ionen definiert, welche in Folge auf der MCP aufschlagen werden. Die Daten des Oszilloskopes werden über eine RS232 Schnittstelle auf einen Computer übertragen, welcher die Berechnung der Massen vornimmt, sowie den Ablauf des gesamten Experimentes steuert. Die automatische Steuerung ist insbesondere deshalb von Bedeutung, als zunächst die genauen Spannungswerte ermittelt werden müssen, bei denen die Feldverdampfung des Spitzenmaterials einsetzt. Wird diese Spannung um mehr als 1% überschritten, so kann dies zur Zerstörung der Spitze führen. Das LabView-Aquisitionsprogramm liest die Daten des Oszilloskopes ein und prüft das Spektrum auf Signale von eintreffenden Ionen. Werden keine Ionen detektiert, wird die Spannung an der Spitze jeweils um eine einstellbare Schrittweite erhöht. Nur so kann in einer vernünftigen Zeit die optimale Spannung ermittelt werden, ohne die Spitze zu zerstören. Nachteil dieser Methode ist, dass die Spannungen und damit auch die anschließend beschriebene Kalibration des Massenspektrometers für jeden Puls entsprechend angepasst werden muss.

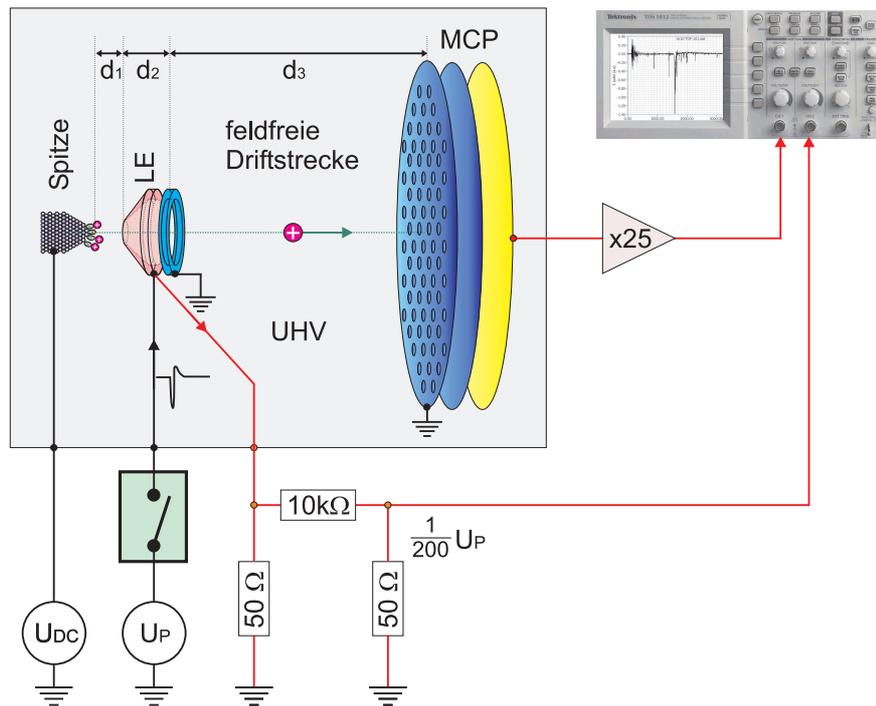


Abbildung 4.15: Prinzip des TOF-Massenspektrometers.

4.2.3 Berechnung der Masse aus der Flugzeit

Um den exakten Zusammenhang zwischen Masse und Flugzeit eines n -fach geladenen Ions zu erhalten, muss die Geschwindigkeitsfunktion des Ions in jedem der einzelnen Abschnitte d_1 , d_2 und d_3 in Abbildung 4.15 bekannt sein. Es zeigt sich, dass die Beschleunigungszeit des Ions wegen des starken Abfalls des elektrischen Feldes F in einer unmittelbaren Umgebung der Spitze ein vielfaches kürzer als die Pulsdauer ist. Das lokale elektrische Feld in einer Umgebung der Spitze kann in guter Näherung durch die Beziehung

$$F(r, t) = \frac{U(t)}{k \cdot r} \quad (4.6)$$

beschrieben werden. U ist das Potential der Spitze, r deren Radius und $k \in [1, 10]$ ein geometrischer Korrekturfaktor, welcher die Abschwächung des Feldes durch den Schaft der Spitze beschreibt. Für eine kugelförmige Spitze (ohne Schaft) wäre $k = 1$, während für die meisten Spitzen in guter Näherung $k = 5$ gesetzt werden kann [58] (siehe auch Abschnitt 3.1). Dies bedeutet, dass das Ion fast die gesamte Potentialdifferenz auf dem ersten Mikrometer seiner Trajektorie durchläuft. Diesem Sachverhalt soll durch zwei Simulationen Nachdruck verliehen werden:

Potentialfunktion als Lösung der Laplace-Gleichung

Die durch Spitze und lokale Elektrode definierte Geometrie wird dazu verwendet, durch eine numerische Lösung der Laplace-Gleichung $\Delta U(x, y, z) = 0$ zu den Randbedingungen $U_{Spitze} = 1000\text{V}$ und $U_{Elektrode} = 0\text{V}$ die Potentialfunktion zu bestimmen. Wie die Abbildung 4.16 zeigt, beschränkt sich der Potentialabfall auf eine unmittelbare Umgebung der Spitze. Aus Abbildung 4.16 geht ausserdem klar hervor, dass die lokale Elektrode kaum Einfluss auf das Feld der Spitze hat, sofern diese im Vergleich zum Spitzenradius gross ist und weit weg liegt.

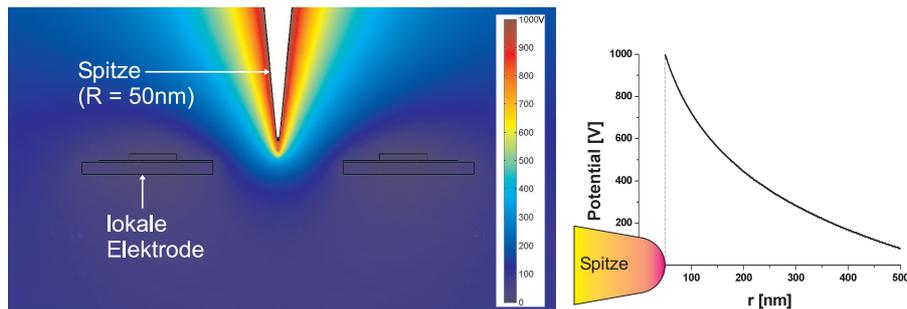


Abbildung 4.16: Links: FEMLAB-Simulation des Potentialverlaufs einer 50nm Spitze, welche sich gegenüber der lokalen Elektrode auf 1000V befindet. Rechts: Potentialverlauf berechnet aus 4.6 für $U = 1\text{kV}$ und $R = 50\text{nm}$.

Orts- und Geschwindigkeitsfunktion als Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichung

Mit dem elektrischen Feld aus Gleichung 4.6 stellen wir die Newtonsche Bewegungsgleichung eines n -fach geladenen Teilchens der Masse m auf, welches sich zur Zeit $t = 0$ ruhend an der Spitzenoberfläche $r = R$ befindet. Zur Vereinfachung wollen wir für die analytische Lösung zunächst von einer zeitunabhängigen Spannung $U(t) = U_0$ ausgehen. Für die Kraft schreiben wir $K(r) = nq_e F(r)$ und erhalten nach kleineren Umstellungen die Bewegungsgleichung des Ions:

$$\ddot{r} = \frac{nq_e U_0}{m} \cdot \frac{1}{k \cdot r}. \quad (4.7)$$

Diese Gleichung ist von der Form $\ddot{r} = f(r)$ und lässt sich ein erstes mal nach der Zeit integrieren [68]. Das Resultat lautet nach dem Einsetzen der Anfangsbedingungen $\dot{r}(0) = 0$ und $r(0) = R$:

$$\dot{r} = (\pm) \sqrt{\frac{2nq_e U_0}{m \cdot k} \cdot \ln \frac{r}{R}} \quad (4.8)$$

Um die Ortsfunktion $r(t)$ zu bestimmen, müssen wir das Integral

$$t(r) = \int^{r(t)} \frac{1}{v(r)} dr = (\pm) \sqrt{\frac{2nq_e U_0}{m \cdot k}} \cdot \int^{r(t)} \left(\ln \frac{r}{R} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.9)$$

lösen und anschliessend nach $r(t)$ auflösen. Es zeigt sich jedoch, dass der Integrand keine analytische Stammfunktion besitzt. So sind wir gezwungen, die Bewegungsgleichung 4.7 numerisch mittels Runge-Kutta Verfahren zu lösen. Immerhin erlaubt uns die analytische Lösung der Geschwindigkeitsfunktion 4.8 die unmittelbare Überprüfung der Simulationsergebnisse. Zudem hat die numerische Lösung den Vorteil, dass die durch den Puls gegebene Zeitabhängigkeit $U(t)$ der Spannung problemlos berücksichtigt werden kann. Wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben wurde, kennen wir den exakten Pulsverlauf als Funktion der Zeit. Die Gesamtspannung, welche das Feld zwischen Spitze und Elektrode aufbaut, ist demnach:

$$U(t) = U_{DC} + \alpha |U_P(t)| \quad (4.10)$$

Zur Lösung der Bewegungsgleichung wird ein analytischer Ausdruck der zwischen Spitze und lokaler Elektrode liegenden Spannung benötigt. Dieser erhalten wir durch Fitten des gemessenen Spannungsverlaufes mit der Funktion

$$U(t) = \frac{a}{b \cdot (t - t_0)^2 + 1} + c \quad (4.11)$$

an den zeitlichen Spannungsverlauf $U(t)$. Der Parameter a ist ein Mass für die Pulsamplitude, Parameter b misst die Breite des Pulses zur Zeit t_0 und c entspricht der Gleichspannung, welche an die Spitze angelegt wird. Für typische Werte $U_{DC} = 2000\text{V}$ und $U_P = -1000\text{V}$ zeigt Abbildung 4.17 den Verlauf der Gesamtspannung sowie den Fit. Für ein einfach geladenes Ion der Masse m , welches die Spitze zur Zeit $t = t_0$ verlässt, zeigt die numerische Lösung in Abbildung 4.18 klar, dass selbst bei grossen Massen die zur Beschleunigung auf Endgeschwindigkeit erforderlichen Zeiten deutlich kleiner sind als die Dauer des Pulses. Damit ist gerechtfertigt, dass im Folgenden von einer instantanen Beschleunigung der Ionen ausgegangen wird.

Die Ionen durchfliegen die Strecke zwischen Spitze und Ionendetektor in guter Näherung mit konstanter Geschwindigkeit v . Auf diese Weise kommen wir mittels Energieerhaltung

$$Q \cdot U = \frac{1}{2} m v^2 \quad (4.12)$$

zu einer sehr einfachen Herleitung der Beziehung zwischen Masse und Flugzeit: Die effektiv beschleunigende Spannung setzt sich gemäss Gleichung 4.10 aus dem Beitrag der Gleichspannung U_{DC} an der Spitze sowie der mit einem Faktor $\alpha \in [0, 1]$ gewichteten Pulsamplitude zusammen [69, 70]. Dass der Puls nicht gleichermassen wie die Gleichspannung zur Beschleunigung beiträgt, hängt damit zusammen, dass die Endenergie der Ionen vom genauen Zeitpunkt abhängig (relativ zum Puls) ist, in welchem das Material ionisiert wird. Teilchen, welche

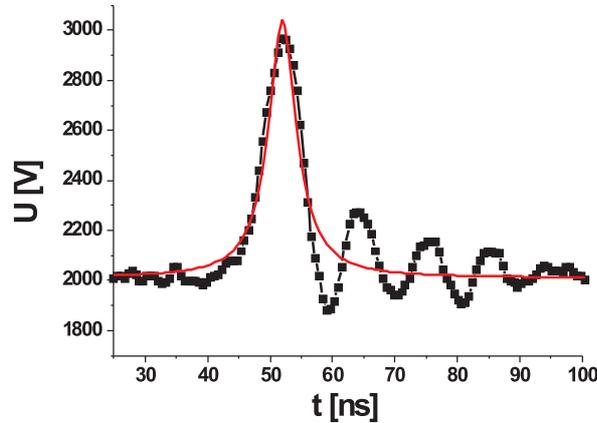


Abbildung 4.17: Schwarze Linie: Messdaten $U(t)$ des Spannungsverlaufes zwischen Spitze und lokaler Elektrode, Rote Linie: Fit mit Gleichung 4.11. Der Fit ergibt folgende Werte: $a = (1038 \pm 46.0)\text{V}$, $b = (0.134 \pm 0.018)\text{ns}^{-2}$, $c = (2009 \pm 9.6)\text{V}$ und $t_0 = (52.0 \pm 0.12)\text{ns}$.

früh ionisiert werden, erhalten im elektrischen Feld mehr Energie als solche, die erst während der abklingenden Flanke des Pulses losfliegen. Deshalb wird der empirische Gewichtungsfaktor α eingeführt. In unseren Experimenten liegt α bei 0.95, also sehr nahe bei Eins. Ersetzen wir in Gleichung 4.12 die Geschwindigkeit durch $v = \frac{s}{t-t_0}$, drücken Masse und Ladung als ganzzahlige Vielfache der Nukleonenmasse bzw. der Elementarladung aus, kurz $m = u \cdot m_p$ und $Q = n \cdot q_e$, dann folgt zusammen mit 4.10 nach kleinerer Umstellung der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Masse und Ladung (u/n) mit der Flugzeit t eines Ions

$$\frac{u}{n} = C \cdot (t - t_0)^2 \quad (4.13)$$

mit der Kalibrationskonstanten

$$C = \frac{2q_e \cdot (U_{DC} + \alpha U_P)}{m_p s^2} \quad \left[\frac{amu}{esu \cdot s^2} \right]. \quad (4.14)$$

Das Verhältnis Masse zu Ladung ist somit proportional zum Quadrat der Flugzeit.

4.2.4 Kalibration des Flugzeitmassenspektrometers

Zur Kalibration des Massenspektrometers werden zwei Massensignale, deren Verhältnis Masse zu Ladung bekannt sind, benötigt. Wir nennen diese $\frac{u_1}{n_1}$ und $\frac{u_2}{n_2}$, mit

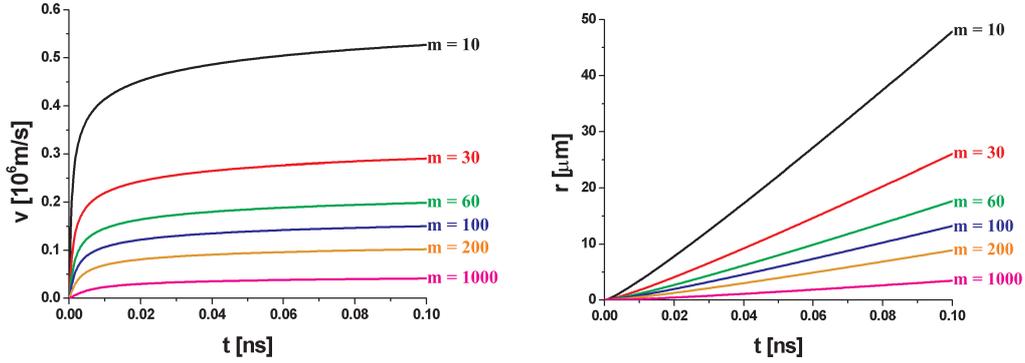


Abbildung 4.18: Links: Geschwindigkeitsfunktion eines Ions, welches die Spitze ($U_{DC} = 2000\text{V}$) zur Zeit $t = t_0$ der maximalen Pulsspannung ($U_P = -1000\text{V}$) verlässt. Rechts: Entsprechende Ortsfunktion.

den entsprechenden Flugzeiten t_1 und t_2 . Dann lässt sich mit Gleichung 4.13 die Kalibrationskonstante C sowie die Startzeit t_0 ermitteln, indem

$$\frac{u_1}{n_1} = C \cdot (t_1 - t_0)^2 \quad \text{und} \quad \frac{u_2}{n_2} = C \cdot (t_2 - t_0)^2 \quad (4.15)$$

nach C und t_0 aufgelöst werden. Subtrahieren wir beide Gleichungen voneinander, so folgt

$$C = \frac{\frac{u_1}{n_1} - \frac{u_2}{n_2}}{(t_1 - t_2) \cdot (t_1 + t_2 - 2t_0)}. \quad (4.16)$$

Dividiert man beide Gleichungen in 4.15, so findet man für die Startzeit

$$t_0 = t_1 \cdot \frac{\sqrt{\frac{u_2 n_1}{n_2 u_1}} - \frac{t_2}{t_1}}{\sqrt{\frac{u_2 n_1}{n_2 u_1}} - 1}. \quad (4.17)$$

In der vorliegenden Arbeit wurden elektrochemisch geätzte Wolframspitzen zur Kalibration des Flugzeitmassenspektrometers verwendet. Wolframionen treten hauptsächlich mit dreifacher und vierfacher Ladung auf. Diese Tatsache lässt Wolfram besonders geeignet erscheinen, da mit einem einzigen Material das Massenspektrometer vollständig kalibriert werden kann. Dabei muss beachtet werden, dass Wolfram die in Tabelle 4.19 gezeigte natürliche Isotopenzusammensetzung aufweist¹, welche zu einer Verbreiterung der Massenpeaks führt, sofern die Massenauflösung eine Trennung der Isotopen nicht zulässt. Für die vorliegende Kalibration wird der gewichtete arithmetische Mittelwert der einzelnen Isotopenmassen verwendet, welcher sich zu 183.84amu berechnet. Die Kalibration kann

¹Quelle: www.webelements.com

durch die Berechnung von C aus den bekannten Spannungen U_{DC} und U_P sowie der zurückgelegten Flugstrecke s leicht überprüft werden. Ein weiterer Test liefert die Übereinstimmung der mittels Gleichung 4.17 berechneten Startzeit t_0 mit der tatsächlich gemessenen.

Isotop	Masse [amu]	rel. Häufigkeit [%]
^{180}W	179.9467	0.12
^{182}W	181.9482	26.5
^{183}W	182.950	14.31
^{184}W	183.9509	30.64
^{186}W	185.9544	28.43

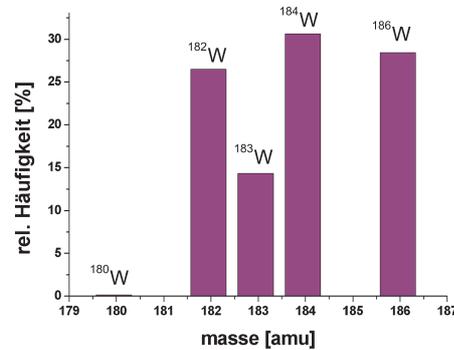


Abbildung 4.19: natürliche Isotopenverteilung von Wolfram. Der Mittelwert der Atommasse berechnet sich zu 183.84amu

Bevor die Kalibration vorgenommen werden kann, muss die Vielfachheit der Ionisationszustände für Wolfram bekannt sein. Bei den Ausführungen über Feldionisation an Spitzen sind wir zunächst davon ausgegangen, dass das desorbierte Atom einfach ionisiert wird. Das ist zunächst auch der Fall, doch die wirklichen Prozesse, welche sich bei der Ionisation abspielen sind einiges komplexer: Die meisten Metalle der Nebengruppen werden selten bis nie als einfach geladene Ionen beobachtet. Bei diesen findet eine sogenannte „Postionisation“ statt, d.h. nachdem das erste Elektron in die Spitze getunnelt ist, werden mit grosser Wahrscheinlichkeit weitere folgen. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die beobachteten Ionisationsgrade bei verschiedenen Materialien [69, 71].

Wie aus Tabelle 4.1 hervorgeht, tritt Wolfram mit grösster Wahrscheinlichkeit als dreifach (W^{3+}) und vierfach (W^{4+}) geladenes Ion auf. Aus der mittleren Atommasse können die Stellen berechnet werden, an denen das Wolfram im Massenspektrum sichtbar sein sollte: $\left(\frac{u}{n}\right)|_{\text{W}^{3+}} = 61.28\text{amu/esu}$ und $\left(\frac{u}{n}\right)|_{\text{W}^{4+}} = 45.96\text{amu/esu}$. Zur Kalibration des Flugzeit-Massenspektrometers wurde eine Wolframspitze ins UHV gebracht. Schon bei Spannungen von $U_{DC} = 2009\text{V}$ und $U_P = -684\text{V}$ konnten erste Verunreinigungen der Spitze im Detektor gemessen werden. Nach 12 Pulsen stabilisierte sich das Signal, so dass praktisch nur noch Wolfram W^{3+} und etwas W^{4+} im Spektrum vorhanden war. Fünf dieser Pulse werden in Abbildung 4.20 zur Kalibration des Massenspektrometers verwendet, wobei jeweils links im Spektrum deutlich die Einkopplung des Pulses zu sehen ist. Diese kann zusätzlich als Kontrolle der Messung der Startzeit t_0 verwendet werden.

Zur Kalibration des Massenspektrometers wird folgendermassen vorgegangen:

- Messung der Spannungen U_{DC} und U_P , sowie geometrische Messung der

El.	Φ [eV]	$I_1; I_2; I_3$ [eV]	$F_1; F_2; F_3$ [V/nm]	F_E	Ladungszustände
C	4.34	11.3; 24.4; 47.9	142; 103 ; 155	-	++, +, C_2^+ , C_2^{++} , ...
Na	2.3	5.1; 47.3; 71.6	11 ; 210; 360	-	+
Al	4.1	6.0; 18.8; 28.5	19 ; 35; 50	-	2+, +, 3+
Si	4.8	8.2; 16.3; 33.5	45; 33 ; 60	-	2+, +, 3+
K	2.2	4.3; 31.6; 45.7	7 ; 87; 150	-	+
Ti	4.0	6.8; 13.6; 27.5	41; 26 ; 43	-	2+, 3+, +
Fe	4.4	7.9; 16.2; 30.7	42; 33 ; 54	35	2+, +, (3+)
Co	4.4	7.9; 17.1; 33.5	43; 37 ; 63	36	2+, +
Ni	5.0	7.6; 18.2; 35.2	35 ; 36; 65	35	2+, +, (3+)
Cu	4.6	7.7; 20.3; 36.8	30 ; 43; 77	30	+, 2+
Ge	4.8	7.9; 15.9; 34.2	35; 29 ; 58	-	2+
Ag	4.6	7.6; 21.5; 34.8	24 ; 45; 72	-	+, 2+
Ta	4.2	7.9; 16.0; 22.0	96; 48; 44	-	3+, 2+, 4+
W	4.5	7.9; 18.0; 24.0	102; 57; 52	57	3+, 4+, (2+)
Ir	5.3	9.1; 17.0; 27.0	80; 44 ; 50	53	2+, 3+, +
Pt	5.3	9.0; 18.6; 28.0	63; 45 ; 53	48	2+, 3+, +
Au	4.3	9.2; 20.5; 30.0	53 ; 54; 66	35	2+, +, (3+)

Tabelle 4.1: Austrittsarbeit Φ [eV], Ionisationsenergien I_1 , I_2 und I_3 [eV] für einfache, doppelte und dreifache Ionisation. F_1 , F_2 und F_3 sind berechnete, F_E [V/nm] gemessene Evaporationsfelder. Der tiefste Wert des Evaporationsfeldes ist jeweils hervorgehoben. Die Ladungszustände sind nach der Häufigkeit ihres Auftretens sortiert.

Flugstrecke s welche bei der Messung verwendet werden. Bei der Vorliegenden Kalibration ist $s = (165 \pm 3)$ mm.

- Messung der Startzeit t_0 sowie der Ankunftszeiten t_1 und t_2 der W^{3+} und W^{4+} Signale im aufsummierten Spektrum in Abbildung 4.20. Bei der Messung in Abbildung 4.20 unten links findet man $t_0 = (98 \pm 20)$ ns, $t_1 = (1864 \pm 10)$ ns und $t_2 = (1625 \pm 10)$ ns.
- Die Zeiten t_1 und t_2 werden den gemittelten Massen $m_{W^{3+}} = 61.28$ amu/esu und $m_{W^{4+}} = 45.96$ amu/esu zugeordnet. Daraus berechnen sich die Kalibrationskonstanten gemäss Gleichungen 4.16 und 4.17 zu $C = 1.946 \cdot 10^{13}$ amu/(esu \cdot s²) und $t_0 = 78.3$ ns. Die Kalibration wird dadurch überprüft, dass die Kalibrationskonstanten C und t_0 recht gut mit dem aus Gleichung 4.14 berechneten $C_{theo} = 1.943 \cdot 10^{13} \left[\frac{amu}{esu \cdot s^2} \right]$ bzw. dem aus dem Puls abgelesenen t_0 übereinstimmen.

Wegen der guten Übereinstimmung der experimentellen Kalibrationskonstanten C mit der berechneten C_{theo} kann bei Verwendung von anderen Spitzen und anderen Spannungen das Massenspektrometer zunächst unter Verwendung von

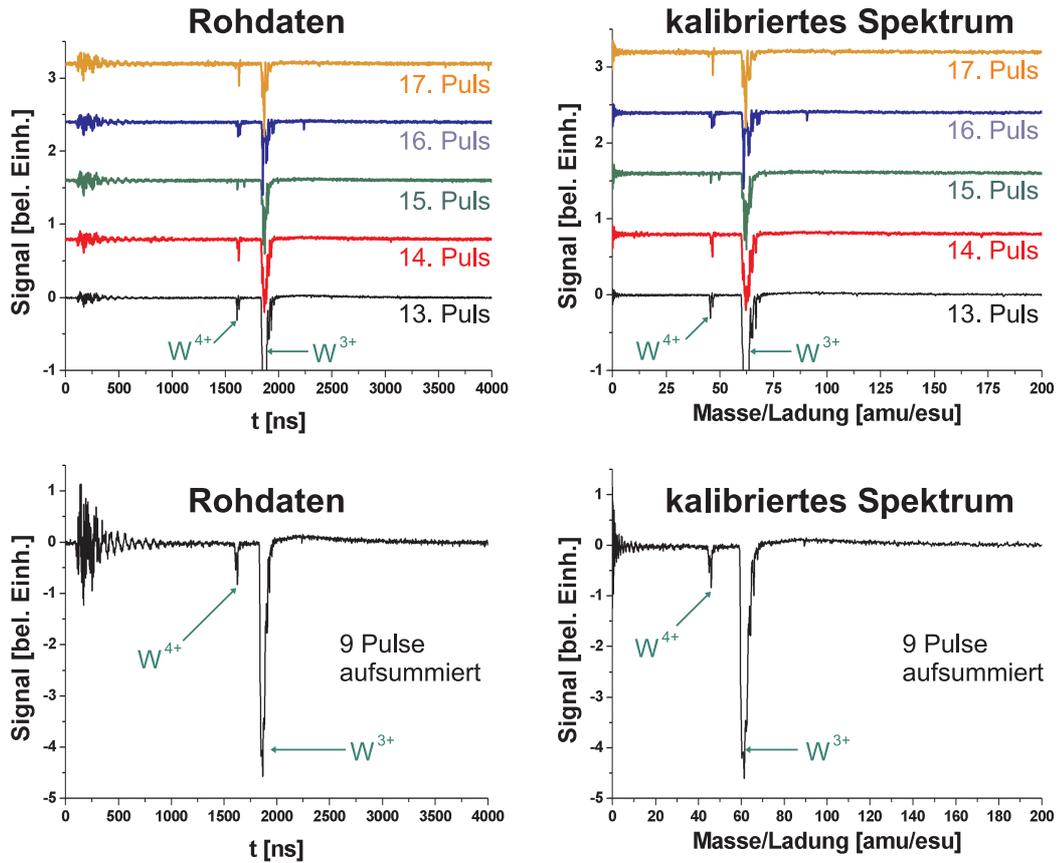


Abbildung 4.20: Oben: Rohdaten des 13. bis 17. Pulses und das entsprechende kalibrierte Massenspektrum einer Wolframspitze. Unten: 9 Pulse der gleichen Spitze wurden aufsummiert und kalibriert.

$C = C_{theo}$ grob kalibriert werden. Die Feinkalibration kann bei Bedarf für jede Spitze per Labviewprogramm in kurzer Zeit einfach wiederholt werden.

Bevor auf die Auflösung des TOF-Massenspektrometers eingegangen wird, soll dieser Abschnitt mit einer Fehlerabschätzung der Gleichung 4.13 abgerundet werden. Dazu verwenden wir die Gaussche Fehlerabschätzung, nach welcher sich der Fehler Δf einer Funktion $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ als geometrischer Mittelwert wie folgt berechnet:

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{k=1}^{k=n} \left(\left(\frac{\partial f}{\partial x_k} \right)_{max} \cdot \Delta x_k \right)^2} \quad (4.18)$$

Fehlerbehaftete Größen sind die Zeit t , die Flugstrecke s , sowie die beiden Spannungen U_{DC} und U_P . Um eine obere Grenze des Fehlers zu erhalten, gehen wir von einer eher pessimistischen Abschätzung der fehlerbehafteten Größen aus, wie sie in Tabelle 4.2 aufgeführt sind, so erhalten wir einen Fehler von $\Delta \left(\frac{u}{n} \right) = 2.03 \left[\frac{amu}{esu} \right]$

$t = 2000\text{ns}$	$\Delta t = \pm 10\text{ns}$
$s = 165\text{mm}$	$\Delta s = \pm 2\text{mm}$
$U_{DC} = 2000\text{V}$	$\Delta U_{DC} = \pm 10\text{V}$
$U_P = -700\text{V}$	$\Delta U_P = \pm 30\text{V}$

Tabelle 4.2: Abschätzung der Messungenauigkeit der fehlerbehafteten Grössen in Gleichung 4.13.

für das W^{3+} Ion. Der Fehler steigt mit zunehmender Masse an.

Das in dieser Arbeit verwendete TOF-Massenspektrometer erreicht somit eine Massenauflösung im Bereich von $\frac{\Delta u}{u} \simeq 30$.

4.2.5 Auflösung des Flugzeitmassenspektrometers

Es gibt verschiedene Faktoren, welche für Energie- und Flugzeitdispersion verantwortlich sind, welche beide die Massenauflösung des Instruments einschränken. Die Auflösung eines TOF-Massenspektrometers wird vor allem durch folgende Punkte bestimmt:

- Die Beschleunigung der Ionen im gepulsten Feld führt zu einer Energieunschärfe, da der genaue Zeitpunkt der Ionisation während der Pulsdauer beliebig ist. Die Flanken des Pulses sollten im Idealfall unendlich steil sein, so dass während der Flanken keine Ionen beschleunigt werden. Abbildung 4.8 im Abschnitt 4.2.2 zeigt die ideale Pulsform. Wird die lokale Elektrode gepulst, so sollte ihr Abstand zur Spitze so gewählt werden, dass die Ionen während der Pulsdauer von der Spitze zur lokalen Elektrode fliegen. Dies stellt insofern einen Kompromiss dar, als das Feld an der Spitze genau dann maximal ist, wenn die Spitze in der Ebene der Eintrittsöffnung der lokalen Elektrode liegt.
- Die endliche Fläche des Ionendetektors führt zu unterschiedlich grossen Flugstrecken, in Abhängigkeit vom Azimutwinkel der Bahn (siehe unten).

Aus $m \propto v^2$ folgt für die relative Massenauflösung

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta E}{E} \quad (4.19)$$

Moderne Flugzeit-Massenspektrometer, welche als primäres Ziel haben, eine hohe Massenauflösung von bis zu $\frac{\Delta m}{m} = 500$ [17] zu erreichen, verwenden zwangsläufig eine Zeit-Fokussierung bzw. eine Energie-Kompensation. Diese wird entweder mittels einer Poschenrieder Linse oder mittels eines Reflektrons realisiert [72, 73, 4, 74]. Alternativ zum Hochspannungspuls kann die Felddesorption des Materials von der Spitze mit einem ps-Laserpuls erfolgen. Die viel kürzere Pulsdauer des

Lasers bringt eine verbesserte Massenauflösung mit sich. Der Einsatz dieser Instrumente bringt aber zwangsweise den Nachteil eines kleinen Akzeptanzwinkels oder durch Gitter bedingte Ionenverluste. In unserem Fall soll die Machbarkeit eines TOF-AFMs gezeigt werden, daher wurde im vorliegenden Experiment auf einen möglichst grossen Akzeptanzwinkel geachtet. So wurde auf derartige Instrumente zur Verbesserung der Auflösung bewusst verzichtet. Ein weiterer Grund sind die Komplikationen des Einbaus in die bestehende Vakuumkammer. Kelly [64] geht zur Verbesserung der Massenauflösung einen anderen Weg: Durch den Einsatz einer lokalen Elektrode zur Feldevaporation werden Spannungen unter 5kV benötigt, im Gegensatz zu den 10 bis 20kV bei „klassischen“ Instrumenten ohne lokale Elektrode. Durch eine Nachbeschleunigung der Ionen wird die (absolute) Energieunschärfe ΔE im Vergleich zur Gesamtenergie relativ kleiner, so dass dadurch eine verbesserte Massenauflösung erreicht werden kann. Diese Methode führt bei einer gegebenen Driftstrecke zu wesentlich kürzeren Flugzeiten und setzt daher voraus, dass die Ungenauigkeit in der Zeitmessung demgegenüber klein ist. Umgekehrt kann die durch den Puls verursachten Energieunschärfe durch eine zusätzliche geerdete Elektrode direkt hinter der Extraktionselektrode (vgl. Abbildung 4.15) verringert werden. Idealerweise sollte die Flugzeit nicht von der Trajektorie des Ions abhängen. Die Ausdehnung des Detektors bewirkt jedoch, dass ein Ion, welches am Rand der MCP einschlägt, mehr Weg zurücklegt, als eines, welches in der Mitte des Detektors ankommt. Für unsere Geometrie, d.h. bei einer Flugstrecke von $s = 165$ mm und einem Detektorradius von 15mm berechnet sich die Ortsunschärfe zu $\Delta s = s_{Rand} - s_{Mitte} = 0.68$ mm, was für ein 3keV W^{3+} -Ion zu einer zeitlichen Unschärfe von rund 12ns führt. Dies ist der hohe Preis, der für einen grossen Akzeptanzwinkel bezahlt werden muss. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, diesen Missstand zu beheben:

- Man wählt eine grössere Driftstrecke und nimmt den kleineren Akzeptanzwinkel in Kauf.
- Man verwendet eine konkave MCP, welche aber die Länge der Driftstrecke auf den Krümmungsradius des Detektors festlegt.
- ...oder man verwendet einen Detektor mit einer positionssensitiven Anode, um nicht nur die Aufprallzeit sondern auch den Ort der Ionen zu kennen, womit sich dieser Fehler nachträglich korrigieren lässt.

Die dritte Methode ist verhältnismässig aufwändig, liefert aber die zusätzliche Information über die Aufprallorte der Ionen. So hat man gewissermassen ein TOF-Massenspektrometer mit einem digitalen Feldionenmikroskop in einem Gerät vereint [6].

Kapitel 5

Instrumenteller Aufbau

5.1 Einleitung

Zu Beginn meiner Arbeit übernahm ich das von Christian Loppacher entworfene Ultrahochvakuumsystem, wie es Abbildung 5.1 zeigt. Dieses war ursprünglich für den Betrieb des Park-AFM sowie für ein PEEM (Photo Electron Emission Microscope) vorgesehen. Das Park-AFM ist in Abbildung 5.2 zu sehen. Ursprünglich war gedacht, das Park-AFM mit einem Flugzeit-Massenspektrometer zu erweitern. Zu diesem Zweck hatte Christoph Gerber eigens fürs Park-AFM einen drehbaren Spitzenhalter fertigen lassen. Abbildung 5.3 zeigt die Konstruktion des Spitzenhalters. Das Park-AFM schien nicht zuletzt deshalb besonders geeignet, weil es über eine piezoresistive Messung der Auslenkung des Cantilevers verfügte, welche nicht auf das aufwändige justieren eines Laserstrahles im Ultrahochvakuum angewiesen war.

Diese Idee war auf den ersten Blick sehr bestechend, so besass doch das Park-Mikroskop alle für ein AFM notwendigen Komponenten, welche grösstenteils unverändert hätten übernommen werden können. Beim genaueren Hinsehen, zeigten sich einige Hindernisse, welche mit dem Park-Mikroskop unlösbar schienen:

1. Mit dem Park-AFM konnte zwar eine Oberfläche abgebildet werden, doch die Elektronik ist eine „black box“, an welcher nur schwer etwas modifiziert werden konnte. Desweiteren waren die Signale des Park-AFM beim Scannen alles andere als überzeugend.
2. Beim Park-AFM wird die Spitze gescannt. Alle drei Kontakte des Spitzenhalters sind ungeschirmt nach aussen geführt. Zudem befindet sich der Scanpiezo in unmittelbarer Nähe der Kontakte. Dies verunmöglicht es, die für das TOF-Massenspektrometer unabdingbaren Hochspannungen auf die Spitze zu führen, sollte nicht die Scaneinheit vollständig neu aufgebaut werden, um deren Zerstörung zu vermeiden.

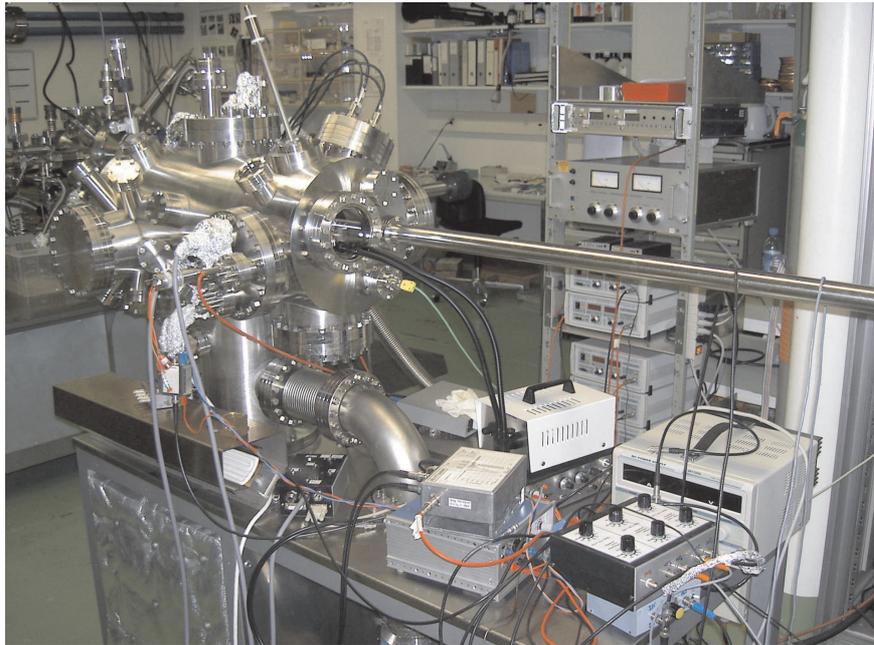


Abbildung 5.1: Foto der in dieser Arbeit verwendeten UHV-Kammer.

3. So gut die Idee mit dem drehbaren Spitzenhalter war, wir hatten keine Idee, wie sich dieses Drehgelenk mit dem Wobblestick oder sonstwie betätigen lässt, ohne entweder die Spitze oder das Mikroskop zu beschädigen.
4. Beim Park-AFM können mit dem Wobblestick nur die Proben, nicht aber die Spitzen ein- bzw. ausgeschleust werden. Damit bedeutet der Einbau einer neuen Spitze, dass das Vakuum gebrochen werden muss. Wie sich herausstellen wird, hängt die Qualität einer Spitze entscheidend davon ab, wie lange sie nach dem Ätzzvorgang der Luft ausgesetzt ist. Gute Resultate mit Wolframspitzen konnten ausschliesslich mit Spitzen erreicht werden, welche unmittelbar nach dem Ätzen ins Vakuum gebracht wurden. Hinzu kommt, dass Feldemission sowie insbesondere Feldevaporation im Vergleich zu STM viel höhere Ansprüche an die Spitzenqualität stellt. Dies macht eine detaillierte Studie zur Herstellung, Manipulation und Präparation von Spitzen unabdingbar. Dazu müssen die Spitzen aber ein- und ausschleusbar sein.

Als ich meine Arbeit im November 2000 begann, befand sich ein TOF-Restgasanalysator, welcher André Meister entwickelt hatte, in der Kammer. Martin Kaufmann [75] kümmerte sich in seiner Diplomarbeit um die Akquisitionsoftware sowie um erste Messungen mit dem Gerät. Das Konzept des Gerätes wurde mehr oder weniger unverändert von Rolf Schäfers [76, 77] Flugzeit- Massenspektro-

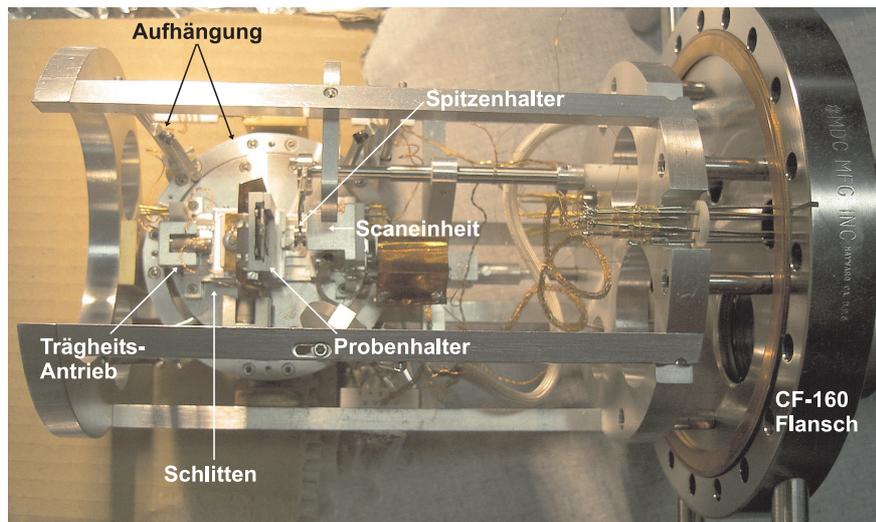


Abbildung 5.2: Foto des Park-AFMs.

meter zur Bestimmung der Grösse und Massenverteilung von Zinnclustern übernommen. Im Flugzeit-Restgasanalysator wurde das Restgas von einer Ionenquelle ionisiert und durch zeitkorreliertes Anlegen von 600ns-Hochspannungspulsen um 90° abgelenkt, so dass die Ionen die Driftstrecke durchflogen, um schliesslich mit einer MCP detektiert zu werden. Die Ionen werden mit einer ersten, möglichst kleinen Absaugspannung aus der Ionenquelle abgesogen und fokussiert, so dass ein möglichst paralleler, langsamer Ionenstrom erzeugt wird. Senkrecht zu dessen Richtung wird ein gepulstes, starkes elektrisches Feld angelegt, durch welches die Ionen eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu ihrer ursprünglichen Flugrichtung erhalten. Der Puls definiert damit die kinetische Energie sowie die Abflugzeit der Ionen ins Massenspektrometer. Nach Durchfliegen der rund 80 cm langen feldfreien Driftstrecke werden die Ionen in der MCP nachgewiesen. Bei einer kinetischen Energie der Ionen von einigen keV liegen die typischen Flugzeiten im Mikrosekundenbereich. Abbildung 5.4 zeigt ein Schema der Anordnung.

Martin Kaufmann hat zum Schluss seiner Diplomarbeit versucht, mit diesem Gerät Massenspektren von Wolframspitzen zu erhalten, blieb aber erfolglos. Einer der Gründe war gewiss, dass die grosse und aufwändige Appartur mit mehreren Gittern auf eine grosse Zahl von Ionen, wie sie die Ionenquelle zu liefern vermochte, angewiesen war. Die Zahl der Ionen, welche von einer Spitze desorbiert werden können, ist um Grössenordnungen kleiner. Entsprechend muss die Geometrie des Massenspektrometers so ausgelegt sein, dass der Ionenverlust minimiert wird. Desweiteren bedarf es im Gegensatz zur thermischen Ionenquelle Hochspannungen von mehreren kV, um Material von der Spitze desorbieren zu können. Dieser Umstand macht die nachträgliche Ablenkung der Ionen ins Massenspektrometer praktisch unmöglich.

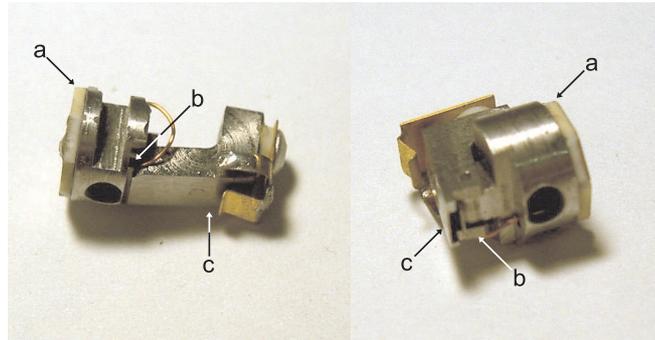


Abbildung 5.3: Drehbarer Spitzenhalter für das Park-AFM. (a) Kontaktfläche zur Kontaktierung auf AFM, (b) Drehgelenk, (c) Fläche zur Montage des Cantilevers

Eine Literaturrecherche zum Thema Flugzeitmassenspektrometrie von Spitzen zeigte rasch auf, dass das vorhandene Konzept von Grund auf überdacht werden musste: Keine Ablenkung der Ionen, stärkere elektrische Felder, welche nur durch den Einsatz einer lokalen Absaugelektrode erreicht werden konnten, an welche einen ns-kV-Puls appliziert werden konnte, kürzere Flugstrecke und eine entsprechend schnellere Zeitmessung mit einer Auflösung im ns-Bereich. Aus diesen Randbedingungen ergab sich der im Kapitel 4 erläuterte Aufbau des Flugzeit-Massenspektrometers.

Damit das Projekt des TOF-SFMs möglichst zuverlässig aufgebaut werden kann, bedarf es einerseits Erfahrung in der Flugzeit-Massenspektrometrie, andererseits im Bau eines Rasterkraftmikroskops. Konzept meines Betreuers Roland Bennewitz war es, jeden für den Betrieb eines TOF-AFMs erforderlichen Teilschritt einzeln mit einem temporären Aufbau im UHV zu testen und damit physikalisch wie auch technisch wertvolle Erfahrungen sammeln zu können, welche dann in die Planung des definitiven Aufbaus einfließen konnten. Abbildung 5.5 zeigt den Aufbau eines derartigen Vorversuches, bei welchem elektrochemisch geätzte Wolframspitzen mittels Direktstrom ausgeglüht werden konnten. Desweiteren erlaubte diese Anordnung mit der lokalen Elektrode die Durchführung von ersten Feldemissions- und Feldevaporationsversuche zur Flugzeitmessung der Ionen.

Während meiner Arbeit hat sich mehrfach gezeigt, dass diese Art des Vorgehens zwar mehr Zeit erfordert, sich aber überaus lohnt. So konnten unzählige Probleme beim definitiven Aufbau zum Vornherein ausgeschlossen werden. Die einzelnen Schritte des Vorgehens sollen im Folgenden kurz erläutert werden:

- Zunächst soll mit der Herstellung von elektrochemisch geätzten Wolframspitzen mit Krümmungsradius im nm-Bereich begonnen werden. (Siehe Abschnitt 6.1.1) Zu diesem Thema gibt es eine Vielzahl von Publikationen. Grundsätzlich ist das Prinzip des Ätzvorganges nicht weiter kompliziert. Jedoch gehen die Details der verschiedenen Verfahren vor allem in der Wahl

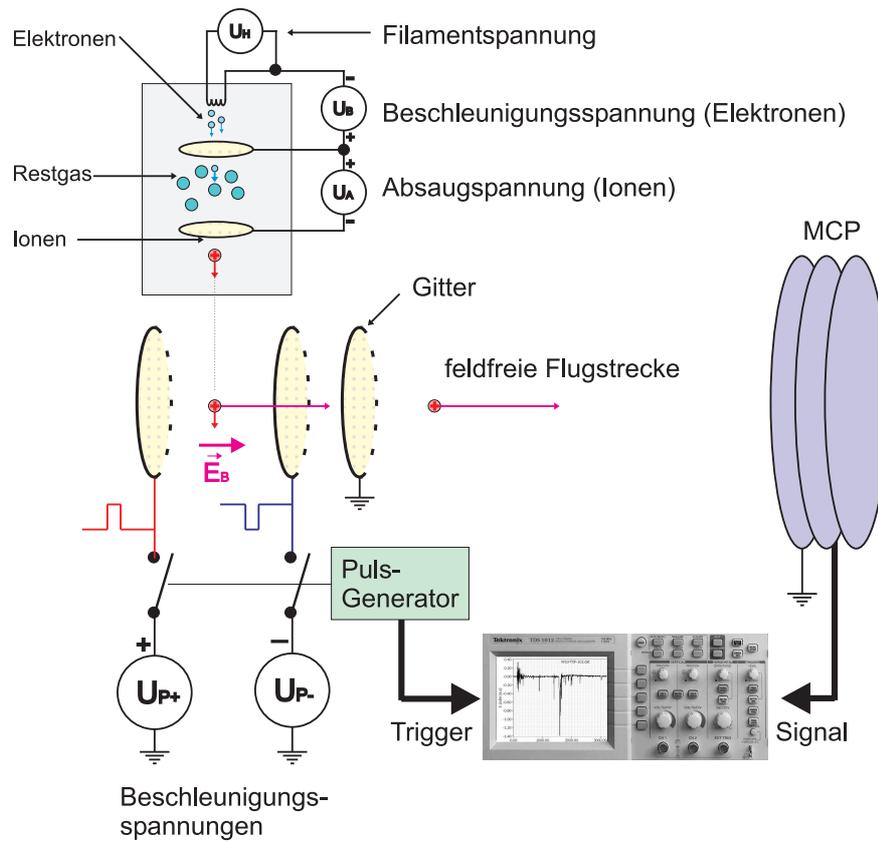


Abbildung 5.4: Der Flugzeit-Restgasanalysator: Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen fliegen senkrecht in das gepulste Feld, wo sie in Richtung des Detektors beschleunigt werden.

der vielen Parameter weit auseinander.

- Der zweite Schritt bestand in der Untersuchung und Präparation der Spitzen durch Feldemission und durch Ausglühen der Spitzen im UHV (siehe Abschnitt 6.1.2).
- Nachdem die ersten beiden Schritte routinemässig funktionieren, kann der temporäre Aufbau mit dem Flugzeit-Massenspektrometer ergänzt werden. Damit konnte erstmals Material von der Spitze desorbiert und chemisch identifiziert werden (Siehe Abschnitt 4).

Erst wenn diese ersten Schritte experimentell realisiert und erprobt wurden, konnte an den weiteren Aufbau des vollständigen Experimentes gedacht werden. Auf diese Weise konnte mit verhältnismässig kleinem Risiko viel wertvolle Erfahrung für den Bau des „definitiven“ Instruments gewonnen werden. Parallel dazu, arbeitete Dong-Weon Lee von der IBM an einem mikrofabrizierten TOF-Cantilever.

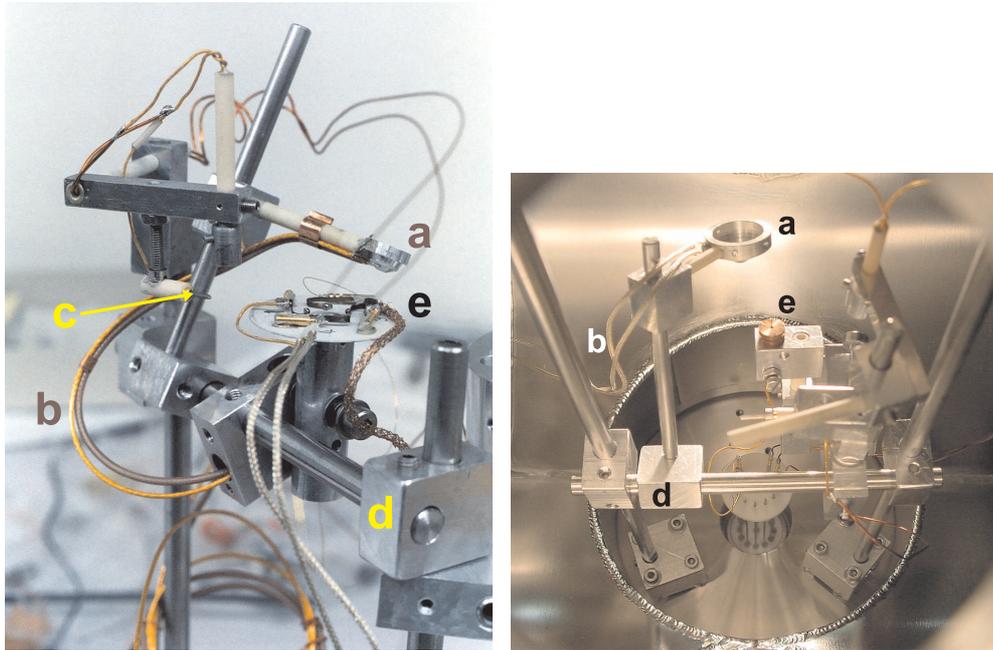


Abbildung 5.5: Aufbau eines Vorversuches: Die mit den koaxialen Puls kabeln (b) verbundene lokale Elektrode (a) sitzt auf einer flexiblen „legomässigen“ Konstruktion (d). Die transferierbare Spitze (e) kann zum Ausglühen an das Wolframdrahtstück (c) heranbewegt werden. Für Feldemission und TOF werden Spitze und lokale Elektrode mit dem Wobblestick aufeinander ausgerichtet

Erst nachdem die zuvor erwähnten Punkte sowie die Anforderungen des TOF-Cantilevers an das System bekannt sind, kann der vierte und letzte Schritt in Angriff genommen werden:

- Aufbau eines hochspannungskompatiblen Rasterkraftmikroskops mit einem im UHV drehbaren Spitzenhaltermechanismus. Die Entwicklung dieses Instruments wird im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben.

5.2 Entwicklung des TOF-AFMs

Zur Realisierung eines mit einem Flugzeit-Massenspektrometer kombinierten Rasterkraftmikroskops musste zunächst ein geeignetes Konzept gefunden werden. Im Folgenden Abschnitt sollen vier der Hauptvarianten diskutiert werden.

Variante 1: Man könnte -wie beim bestehenden und bewährten UHV AFM- die Spitze fest einspannen und einen Schlitten mit zwei nebeneinanderliegenden Probenhaltern verwenden: In den einen der beiden würde die abzubildende Probe

gesteckt, während auf dem zweiten Probenhalter die lokale Elektrode Platz fände. Der Scanpiezo könnte damit nicht nur zur Ausführung der Scanbewegung dienen, sondern gleichzeitig zur Zentrierung der Spitze gegenüber der lokalen Elektrode (siehe Abbildung 5.6).

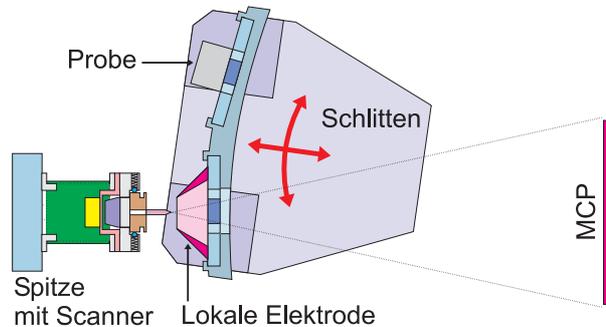


Abbildung 5.6: **Variante 1:** Auf dem Schlitten werden zwei Probenhalter montiert; der erste dient zur Aufnahme der Probe, auf den zweiten wird die lokale Elektrode montiert.

Vorteile:

- Spitze nicht drehbar, daher ist die Anzahl beweglicher Teile im Vakuum minimal.
- Die sehr akkurate Bewegung des Schlittens und des Scanpiezos könnten gleichzeitig zur Ausrichtung der Probe wie auch der lokalen Elektrode verwendet werden.
- Die lokale Elektrode wäre auf einem Probenhalter montiert und könnte zu Experimentierzwecken mit verschiedenen Geometrien und Materialien ein- und ausgeschleust werden.
- Mit der fixen Spitze könnte nebst der piezoresistiven Detektionsmethode auch die Lichtzeigermethode Verwendung finden. Dies wiederum würde einerseits ein besseres Signal-zu-Rauschen Verhältnis mit sich bringen, andererseits wäre eine Spitze ohne piezoresistiven Widerstand einfacher auf hohe Potentiale zu bringen.

Nachteile:

- Da weder Spitze noch Probe in der Höhe verstellbar sind, bleibt die Ausrichtung der Spitze auf die Elektrode in einer Richtung auf den Bereich des Scanpiezos von einigen Mikrometern beschränkt, es sei denn, es wird ein zusätzlicher Freiheitsgrad der Spitze oder der Probe in die betreffende Richtung hinzugefügt.

- Durch die Anordnung von Probe und lokaler Elektrode müsste der Schlitten eine recht umständliche und entsprechend langsame Bewegung ausführen, um zwischen den beiden Betriebsmodi AFM und TOF zu wechseln. Vor allen Dingen aber, findet man die zuvor gescannte Stelle nach einer TOF Analyse kaum mehr.
- Der Ort der MCP ist durch das Mikroskop definiert, da diese genau hinter dem Schlitten angebracht sein muss.

Variante 2: Ein in die Probe mikrofabriziertes durchgehendes Loch könnte als lokale Elektrode dienen. Dieses liesse sich unter Umständen direkt mit der Spitze im AFM Modus abbilden, wodurch eine präzise, ideale Ausrichtung der Spitze garantiert ist.

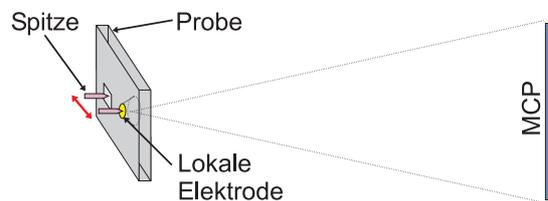


Abbildung 5.7: **Variante 2:** In die Probe wird ein mikrofabriziertes Loch gebohrt, welches als lokale Elektrode dient.

Vorteile:

- Da sich das Loch direkt in der Probe befindet, werden umständliche Bewegungen vermieden. So liesse sich schnell zwischen AFM- und TOF- Modus umschalten, wodurch ein simultanes „chemical mapping“ der abgebildeten Oberfläche denkbar wäre.

Nachteile:

- Das System ist auf Proben beschränkt, die erstens elektrisch leitend sind und zweitens auf solche, bei denen sich ein derartiges Loch überhaupt herstellen lässt.
- Geht man von einem Lochdurchmesser von $10\mu\text{m}$ aus, so müsste entweder die Probe eine Dicke der ähnlichen Grössenordnung haben, oder aber das Loch müsste in der Probe gegen hinten kegelförmig immer grösser werden, damit der Akzeptanzwinkel der Ionen nicht eingeschränkt wird.
- Sollte der Vorteil dieser Methode ausgenutzt werden, so ist der Scanbereich der Oberfläche auf die unmittelbare Umgebung des Loches beschränkt. Allfällige Verunreinigungen durch den Herstellungsprozess der lokalen Elektrode würden die Oberflächenqualität unmittelbar negativ beeinflussen.

- Das Loch muss mit dem AFM gefunden werden, was einen Scanbereich von mindestens $100\mu\text{m}$ erfordern würde.

Variante 3: Der Cantilever könnte, ähnlich wie bei der Scanning Atom Probe von Nishikawa [15, 78, 79, 62, 17] als lokale Elektrode ausgebildet sein, indem beispielsweise dessen Inneres mittels FIB¹ ausgehöhlt wird. Mit dieser Technik lassen sich in Silizium Löcher mit Radien unter einem Mikrometer realisieren. Diese in

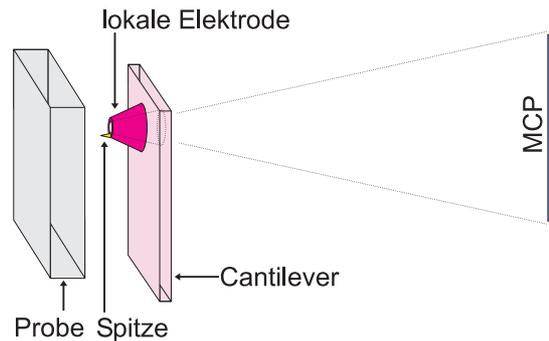


Abbildung 5.8: **Variante 3:** Die Spitze des Cantilevers wird ausgehöhlt und kann dadurch als lokale Elektrode eingesetzt werden.

Abbildung 5.8 skizzierte Variante zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:
Vorteile:

- Da die lokale Elektrode im Cantilever integriert ist, entfällt eine aufwändige Ausrichtung der Spitze auf die lokale Elektrode.
- Ebenso entfällt ein Umschaltmechanismus zwischen AFM-Modus und TOF-Modus.
- Aus der Sicht der Mikrofabrikation sollte die Herstellung der erforderlichen Lochstruktur Struktur keine grösseren Probleme bereiten.

Nachteile:

- Da die lokale Elektrode auf dem Cantilever sitzt, verbleibt als Ort für die Spitze nur den vordersten Rand der lokalen Elektrode.
- Um zwischen Spitze und lokaler Elektrode eine Hochspannung anzulegen, müsste die Spitze von der lokalen Elektrode isoliert sein, was wiederum eine Herausforderung für die Mikrofabrikation darstellt.

¹Englisch: FIB = **F**ocussed **I**on **B**eam.

- Ohne aufwändige Mikrofabrikation kann die Spitze nicht vor dem Loch der lokalen Elektrode zentriert werden, was zu einer sehr ungünstigen Feldlinienverteilung führt und entsprechend die Funktion in Frage stellt.
- Weil lokale Elektrode und Spitze vereinigt sind, erlaubt diese Anordnung kaum Vorexperimente wie beispielsweise TOF-STM durchzuführen.

Trotz der bestehenden Vorteilen dieser Variante, musste von ihr wegen der fraglichen Funktion bei der Implementierung der Spitze auf die lokale Elektrode abgesehen werden.

Variante 4: Verwendung einer drehbaren Spitze. Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Varianten wird die lokale Elektrode fest ins Mikroskop eingebaut und die Spitze zwischen Probenoberfläche und lokaler Elektrode hin- und herbewegt.

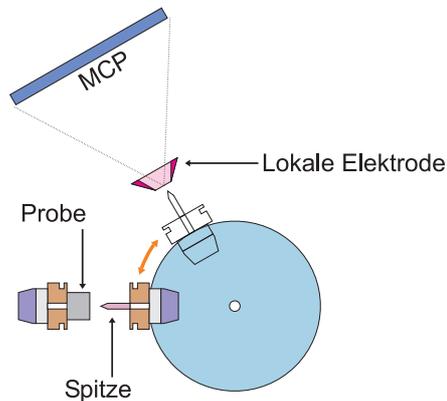


Abbildung 5.9: **Variante 4:** Eine drehbar gelagerte Spitze erlaubt die fixe Implementierung einer lokalen Elektrode ins System.

Vorteile:

- Das System funktioniert im Gegensatz zur Variante 2 für alle, insbesondere auch für nichtleitende Proben.
- Die Drehbewegung der Spitze ermöglicht eine präzise und flexible Ausrichtung der Spitze sowohl auf der Probe als auch gegenüber der lokalen Elektrode.
- Dasselbe System liesse sich für makroskopische TOF-AFM bzw. TOF-STM wie auch für mikrofabrizierte Cantilever mit integrierter lokaler Elektrode verwenden. Dazu müssten aber, wie am Schluss dieses Kapitels beschrieben, zwei Ionendetektoren montiert werden: Einen für die makroskopische

Elektrode und einen zweiten für die integrierte, mikrofabrizierte lokale Elektrode.

Nachteile:

- Durch eine drehbare Spitze wird der Einsatz der Lichtzeigermethode zur Detektion der Auslenkung massiv erschwert, wenn nicht gar verunmöglicht.
- Dieses System verlangt mehr Freiheitsgrade als die anderen Varianten. Je mehr Freiheitsgrade ein System besitzt, umso anfälliger auf Störungen (beispielsweise Vibrationen) wird es.
- Wie bei Variante 1 wird man nach einer TOF-Analyse des Materials auf der Spitze die zuvor abgebildete Stelle auf der Probe kaum wiederfinden. Dieser Nachteil kann nur durch den Einsatz eines mikrofabrizierten TOF-Cantilevers umgangen werden.

Durch sorgfältiges Abwägen der Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden haben wir uns für die vierte Variante mit der drehbaren Spitze entschieden. In einem zweiten Schritt wurde die Implementierung in die bestehende Vakuumkammer geplant, was sich als grösseres Problem herausgestellt hat, als zunächst angenommen. Erst als klar war, wie das Instrument aussehen soll und in welcher Form es in die Vakuumkammer gebracht wird, wurde mit dem Bau begonnen. Nachdem das grundsätzliche Konzept feststand, wurde eine Liste der geforderten Eigenschaften erstellt, welche das TOF-AFM aufweisen soll:

1. Das Instrument soll als ein kombiniertes AFM / STM ausgelegt werden. Dies bedingt einen nur vernachlässigbar kleinen Mehraufwand in der Verkabelung.
2. Die Auslesung der Auslenkung des Cantilevers soll auf elektrischem Wege geschehen. Der Einsatz von piezoresistiven Cantilevern oder Stimmgabelquarzen macht die Verwendung eines Lasers überflüssig. Dies ist insbesondere wegen der drehbaren Spitze unabdingbar.
3. Spitze wie auch Probe sollen mittels eines UHV-Manipulators (Wobblestick) austauschbar sowie ein- und ausschleusbar sein.
4. Modularer Aufbau: Hält einerseits das Instrument flexibel für spätere Änderungen und Erweiterungen, andererseits können defekte und problematische Teile einzeln ausgetauscht werden.
5. Soweit als möglich sollen bereits erfolgreich getestete Ideen eingesetzt werden.
6. Das Instrument sollte zum Vornherein kompatibel mit den mikrofabrizierten TOF-Cantilevern mit integrierter lokaler Elektrode wie auch mit Experimenten, welche die makroskopische lokale Elektrode einsetzen.

7. Metrische Standardmasse und UHV kompatible Standardmaterialien sind eine Selbstverständlichkeit.

Aus diesen Forderungen soll nun die Entwicklung des Instruments Schritt für Schritt aufgezeigt werden.

5.3 Die Spitzen- und Probenhalter

Durch die zum Aufbau des makroskopischen Instruments parallel verlaufende Entwicklung eines mikrofabrizierten TOF-Cantilevers (vgl. Abschnitt 6.1.4) war zum Vornherein klar, dass die im Mikroskop austauschbaren Spitzenhalter mindestens vier Kontakte haben müssen. Mit den im UHV-AFM erfolgreich eingesetzten Omicron-Cantileverhaltern konnte keine überzeugende Lösung gefunden werden, vier hochspannungskompatible Kontakte zu integrieren. Andererseits waren die Probenhalter des Park-AFMs nicht hochspannungstauglich und vor allen Dingen sind diese Spitzenhalter nicht auf einfache Weise transferierbar. Inspiriert durch die Spitzenhalter von Uwe Weierstall in Arizona, kam ich auf die Idee eines rotationssymmetrischen Aufbaus mit einer seitlichen Kerbe, welche dazu dient, den Halter mit einem gabelförmigen Manipulator (Wobblestick) im UHV zu transferieren. Aus Kompatibilitätsgründen wurde entschieden, für die Proben- und Spitzenhalter dasselbe Bauteil zu entwerfen. Die vier erforderlichen Kontakte wurden durch zweimaliges Schlitzen eines auf Macor aufgeklebten Metallringes erreicht. Damit Spitze bzw. Probe im Mikroskop einen festen Sitz haben, besteht der untere Teil des Halters aus magnetischem Stahl. Im Mikroskop befinden sich entsprechend hinter den Steckplätzen für Spitze bzw. Probe CoSm-Magnete. Die Abschrägung des unteren Teils erleichtert das Einsetzen und Ausbauen der Halter mit dem Manipulator. Abbildung 5.10 zeigt den Aufbau eines geklebten Spitzenhalters. Bei früheren Prototypen wurden die STM-Spitzen mittels M1.4 Schrauben auf dem Spitzenhalter angeschraubt. Die Kontaktierung der vier Segmente der Spitzen- bzw. Probenhalter im Mikroskop erfolgt mit Kugelhälften von 1mm Lagerkugeln, welche auf eine CuBe-Feder geklebt sind. Die andere Seite der Feder wird mit leitendem Klebstoff auf einen vergoldeten Pin montiert. Die ganze Anordnung wird von einer runden Aluminiumoxidscheibe getragen. Abbildung 5.11 veranschaulicht die Beschreibung und zeigt wie der Probenhalter im „Huckepack“ auf einem Standard Omikronprobenhalter ein- und ausgeschleust werden kann.

Einfachere Modelle mit nur einem oder zwei Kontakten finden ebenso Verwendung. So kann beispielsweise eine Siliziumprobe auf einen Probenhalter mit zwei Kontakten angebracht werden, mit denen das Silizium dann mittels Direktstromheizung in einem Heizer präpariert werden kann. Dazu mussten erst der Heizer sowie ein klebstofffreies Design der Spitzen- und Probenhalter entworfen werden. Diese Neuentwicklung der heizbaren Halter verwendet die gleichen mechanischen Abmessungen wie die soeben beschriebenen Halter. Allerdings werden hier die

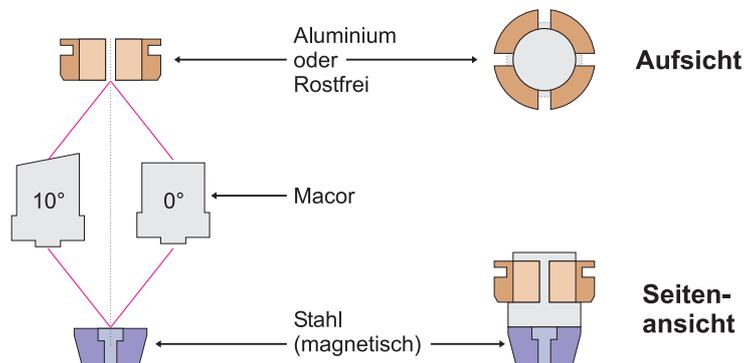
Explosionszeichnung

Abbildung 5.10: Die erste Serie, von der mechanischen Werkstatt gefertigten Spitzen- bzw. Probenhalter. Die Fläche unterhalb der Kerbe dient zur Kontaktierung (Vgl. Abbildung 5.11).

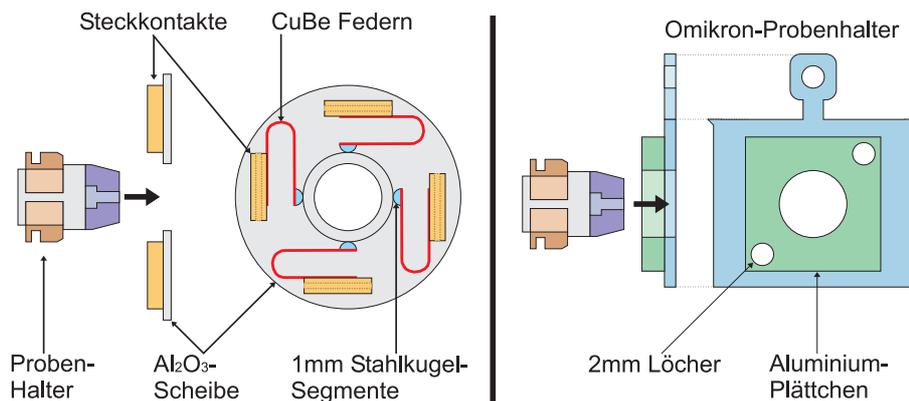


Abbildung 5.11: Links: Der Halter wird in das Loch eingesetzt, von der Seite durch die vier hellblauen Stahlkugelsegmente kontaktiert und von hinten mit einem CoSm-Magneten festgehalten (nicht eingezeichnet). Rechts: Der Halter kann auf einem Omikron Probenhalter transportiert werden.

zwei bzw. vier Kontakte von einer M1.6 Schraube mit dem unteren Teil aus magnetischem Stahl wie ein Sandwich zusammengehalten. Abbildung 5.12 zeigt den Aufbau dieser Spitzenhalter.

5.4 Der Schlitten

Die Annäherung der Probe an die Spitze erfolgt genauso wie beim bestehenden UHV-AFM. Der Scanpiezo sitzt, durch eine metallische, geerdete Schicht

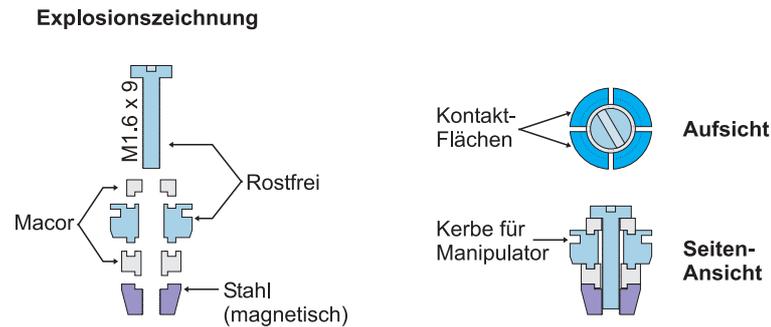


Abbildung 5.12: Der heizbare Spitzen- bzw. Probenhalter kommt ohne Klebstoff aus. Eine zentrale Schraube verpresst die zuvor ausgerichteten Kontakte mit dem magnetischen Stahl zu einer Einheit

getrennt, direkt hinter der Kontaktplatte des Probenhalters. Beim Entwurf des Schlittens gab es einige Unklarheiten, vor allem was die Wahl der Materialien der Laufflächen für den Trägheitsantrieb mittels Piezos anging. So wurde in besonderem Maße darauf geachtet, dass der Aufbau modular ist, so dass bei Problemen allenfalls einzelne Teile ausgetauscht werden könnten. Als ideale Laufflächen im UHV gelten Saphir auf Saphir oder Saphir auf gehärtetem, geläpptom Stahl. Auf die Piezos des Schlittens wurden polierte 5mm-Rubinkugeln geklebt. Als Laufflächen des Schlittens wurden hinten zwei parallele Saphirzylinder eingesetzt, zwischen denen die vom Piezo angetriebene Saphirkugel hin- und hergleiten kann. Die vorderen beiden Auflageflächen wurden durch läppen der zuvor gehärteten Schlittenplatte definiert. So kann der Schlitten nur eine Vor- und Rückbewegung sowie eine Drehbewegung um den hinteren Auflagepunkt ausführen. Da aber das Drehgelenk der Spitze (siehe Abschnitt 5.5) in der Lage ist, eine Translationsbewegung auszuführen, kann auf die seitliche Translationsbewegung des Schlittens gut verzichtet werden. Abbildung 5.13 zeigt den Aufbau des Schlittens. Der Anpressdruck der Rubinkugeln an die Laufflächen kann mit einem zentral unter der Platte angebrachten CoSm-Magneten eingestellt werden. Nebst der Tatsache, dass sich rostfreier Stahl nicht härten lässt, ist die magnetische Eigenschaft des „konventionellen“ Stahls der zweite Grund für die Wahl dieses Materials für die Grundplatte des Schlittens.

Die Kontaktierung sämtlicher Piezos erfolgt mittels vergoldeten Kontaktpins, so dass auch bei der Verkabelung Flexibilität für nachträgliche Änderungen vorhanden ist. Da alle Komponenten bis auf den Scanpiezo und dessen Isolation aus Stahl gefertigt sind, ist nicht mit thermischen Spannungen zwischen den verschraubten Teilen zu rechnen. Die Eigenfrequenz der Schlittenplatte lässt sich mit der Schallgeschwindigkeit in Stahl grob abschätzen. Diese beträgt 5050m/s, womit die Eigenfrequenz des Schlittens mit einer Ausdehnung von 5cm im Bereich von 100kHz zu liegen kommt.

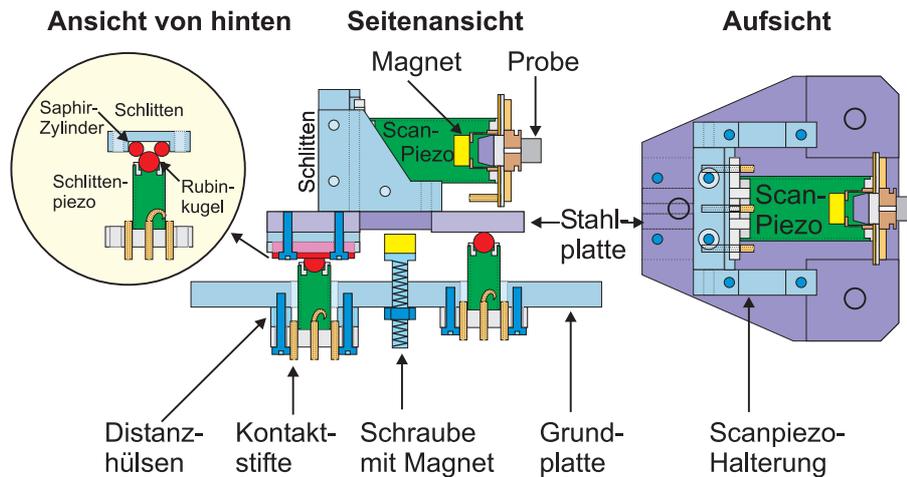


Abbildung 5.13: Der Schlitten wird mittels drei Röhrenchenpiezos bewegt. Auf diesen sind polierte Rubinkugeln aufgeklebt, welche die Laufflächen definieren. Die Schlittenplatte besteht aus gehärteten, magnetischen Stahl, wodurch der Druck auf die Piezos mit einem zentral angebrachten Magneten eingestellt werden kann.

5.5 Das Drehgelenk

Anders als beim Schlitten, konnte beim Entwurf des Drehgelenks nicht auf die Erfahrungen von Experten im Haus zurückgegriffen werden, da noch nie ein piezotriebenes Drehgelenk für den Betrieb im UHV gebaut wurde. Oberste Priorität war es, eine absolut spielfreie Lagerung des Drehgelenks vorzusehen. Die naheliegendste Methode, um Spielfreiheit zu erreichen, besteht im Verspannen zweier Kugellager mit einer Feder. Diese Methode weist einige Nachteile auf, so lässt sie erstens offen, wie der Antrieb mittels Piezos implementiert werden soll, zweitens ist bekannt, dass Kugellager unter UHV Bedingungen durch Abrieb schnell ihre Eigenschaften verschlechtern und drittens lässt sich damit lediglich eine Drehbewegung ausführen, nicht aber eine zusätzliche Translationsbewegung. Als Alternative zur Verwendung von „klassischen“ Kugellagern zeichnete sich nach zahllosen Skizzen und Diskussionen folgende Lösung als die beste ab: Eine drehbare Walze wird in vier Punkten gelagert und diese vier Punkte werden gleichzeitig als Antriebspunkte der Piezos verwendet. Als Auflagepunkte dienen ebenfalls polierte 3mm Rubinkugeln, welche auf die Piezos geklebt sind. Die Gegenseite, also die Lauffläche des Drehgelenks besteht aus dem Innenring eines Nadelkugellagers. Diese Laufflächen bestehen aus gehärtetem, magnetischem Stahl und weisen eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit auf. Die zylinderförmige Lauffläche erlaubt den Piezos eine zweidimensionale Bewegung der Walze: Rotation sowie seitliche Translation der Walze. Entscheidend für die Funktion des Aufbaus ist, dass die Piezobewegungen stets tangentiell zur Lauffläche des Kugellagers verlaufen. Ein

Neigungswinkel von 45° gegenüber der Horizontalen erwies sich als bester Kompromiss zwischen Grösse und Stabilität. Aus der Erkenntnis, dass die Mehrzahl der „Atom-Probe“ Experimente auf 77K gekühlte Spitzen verwenden, unter anderem um Diffusionsbewegungen der Adsorbate der Spitze zu verringern, wurde beschlossen, für den zentralen Teil des Drehgelenks eine Kühlmöglichkeit vorzusehen. Dazu wurde der Steckplatz des Spitzenhalters auf einen Kupferzylinder geklebt, welcher von vier dünnwandigen Aluminiumoxidstäben thermisch und elektrisch isoliert von den seitlichen Elementen getragen wird. Auf den seitlichen Elementen sind die Laufflächen der Nadelkugellager aufgedruckt. Abbildung 5.14 skizziert den Aufbau des Drehgelenks. Ursprünglich war die Idee, die Kupfertrommel mit einem hochflexiblen Kupfergeflecht thermisch an den Kühlfinger eines Flowkryostaten zu koppeln. Da sich dieser Aufbau bei ersten Tests des

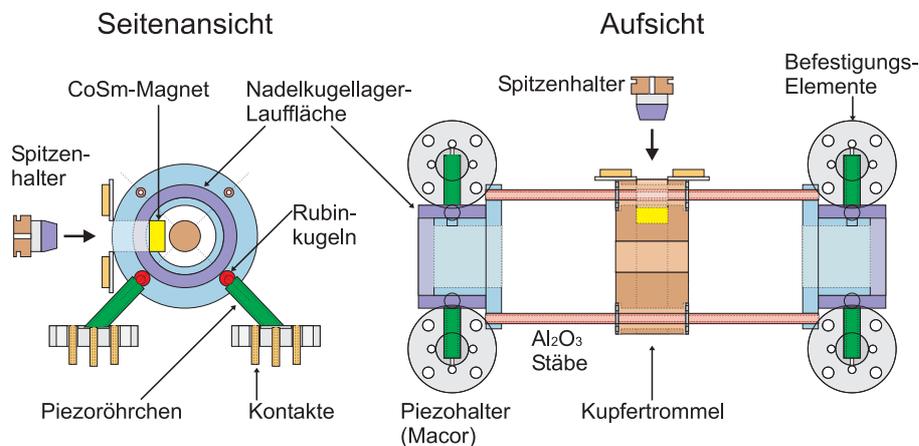


Abbildung 5.14: Das kühlbare Drehgelenk besteht aus zwei seitlich angebrachten Innenringen eines Nadelkugellagers, welche die kühlbare Kupfertrommel tragen.

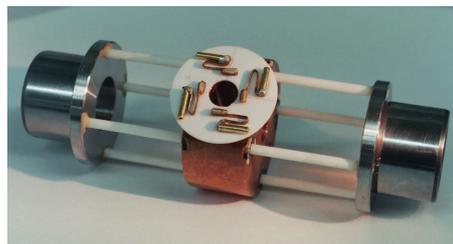


Abbildung 5.15: Foto der ersten Version des Drehgelenks. Die vier Stäbe aus Aluminiumoxid halten die Kupfertrommel thermisch und elektrisch isoliert in der Mitte zwischen den beiden Lagerringen.

AFMs als nicht ausreichend stabil erwies, musste das Konzept geändert werden.

Die Möglichkeit einer Spitzenkühlung ist zwar gut, aber sie bringt auch Probleme mit sich, welche schon auftreten, wenn die Kupfertrommel noch gar nicht mit dem Kühlfinger verbunden ist. Desweiteren zeigte sich der unter dem Magneten des Spitzenhalters angebrachte Dickenschwinger als nicht effizient genug, um den Cantilever anzuregen. Daher wurde entschieden, vorläufig auf die Möglichkeit der Kühlung zu verzichten und stattdessen ein zur ersten Version kompatibles Drehgelenk aus Titan zu fertigen (siehe Abbildung 5.16). Titan deshalb, weil dieses Material eine geringere Dichte als rostfreier Stahl hat ($\rho_{Ti} = 4.5\text{g/cm}^3$, im Vergleich zu $\rho_{Fe} = 7.8\text{g/cm}^3$), zweitens dessen Festigkeit vergleichbar mit derjenigen von Rostfrei ist, drittens weil Titan einen kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als rostfreier Stahl hat ($\alpha_{Ti} = 8.6 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$, im Vergleich zu $\alpha_{Fe} = 11.8 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$).

Für die zweite Version sollte zur Anregung des Cantilevers ein zweiter Scanpiezo vorgesehen werden, der nebst der Anregung bei Bedarf auch eine Scanbewegung der Spitze ausführen kann. Die hochspannungsführenden Kontaktierungen des Spitzenhalters sind hier anstatt mit CuBe Federn durch Federkontakte realisiert. Diese werden in Al_2O_3 Röhrchen geführt und sind in einem Macorkörper eingeklebt. Durch eine Stahlschicht getrennt, ist der gesamte Aufbau auf ein Piezoröhrchen geklebt, welches wiederum im Drehgelenk sitzt. Durch zahlreiche Vorexperimente war bekannt, dass der nichtleitende Klebstoff H77 von Epotek schon bei wenigen kV/mm im Vakuum durchzuschlagen beginnt. So musste bei der Verklebung der hochspannungsführenden Kontaktierungen speziell darauf geachtet werden, dass sich der Klebstoff nicht über das Macor ausbreitet. Der Aufwand hat sich gelohnt, denn Tests haben ergeben, dass an die Hochspannungskontakte bis zu 6kV angelegt werden können, ohne irgendwelche Durchschläge zu beobachten. In Anbetracht der nominellen Durchschlagsfestigkeit von 40kV/mm von Macor ist dies nicht weiter verwunderlich, aber dennoch erwähnenswert. Schon bei Drücken unter 10^{-6} mbar sollten keine Durchschläge mehr beobachtet werden können. Der Grund, dass beim Versuchsaufbau in Abbildung 5.5 selbst bei Drücken unter 10^{-9} mbar noch elektrische Durchschläge beobachtet werden können, liegt darin, dass der Druck lokal unmittelbar über einer ausgasenden Oberfläche verhältnismässig gross werden kann. Da reines Macor porenfrei ist, sollte dieses Material zumindest nach einer gewissen Zeit kaum mehr ausgasen und dann die nominelle Durchschlagsfestigkeit von 40kV/mm erreichen.

Die Hohlräume der Titanwalze wurden einerseits für den Scanpiezo sowie die Koaxialkabel der Hochspannungszuleitungen verwendet, andererseits können diese Hohlräume dazu verwendet werden, elektronische Schaltungen aufzunehmen, mit denen das Signal des Cantilevers sogleich vorverstärkt werden kann. Zunächst wurde ein Vorverstärker für den TOF-Cantilever mit dem AD620 von Analog Device auf einem Stück Aluminiumoxid aufgebaut (siehe Abbildung 5.17). Dieser verbesserte zwar das Signal, verunmöglichte aber durch seine vielen Zuleitun-

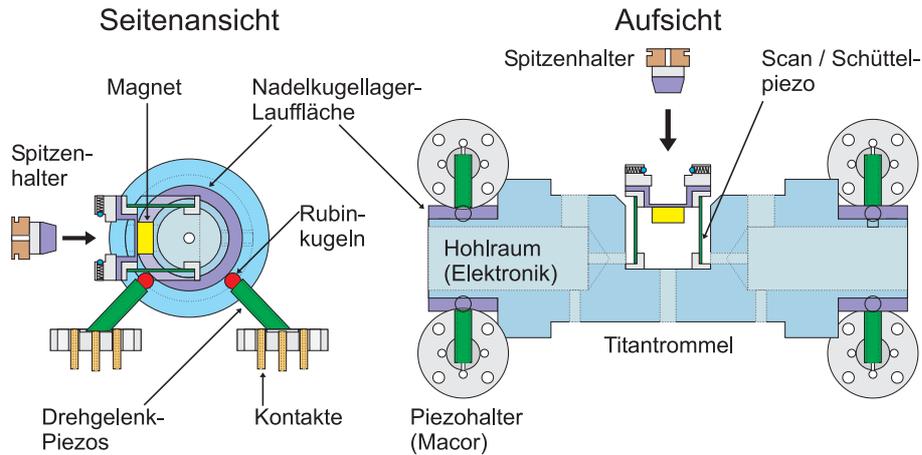


Abbildung 5.16: Die Titanwalze mit dem integrierten Scanpiezo. Die seitlichen Hohlräume bieten Platz für UHV-kompatible Vorverstärker.

gen² das Anlegen einer Hochspannung an die Spitze des Cantilevers. Durch den integrierten Vorverstärker waren die beiden Spitzkontakte, welche mit dessen Eingang verbunden waren, Niederspannungsexperimenten vorbehalten. Immerhin konnten mit den verbleiben zwei Kontakten noch TOF und Feldemissionsexperimente bis 3kV durchgeführt werden, ohne dass der Vorverstärker beschädigt wurde. Für einen simultanen Betrieb des TOF-Massenspektrometers mit dem Rasterkraftmikroskop möchte man einerseits ein möglichst gutes Signal der Auslenkung des Cantilevers haben, ist also auf einen Vorverstärker im UHV angewiesen, andererseits verlangt die TOF-Analyse das Anlegen einer Spannung von mindestens einigen 100V bis 1kV an die Spitze des Cantilevers. Reedrelais wären als Umschalter zwischen diesen beiden Operationsmodi sogar UHV-tauglich. Allerdings müssten dazu mindestens zwei Umschaltrelais (also vier Einzelschalter...) im Drehgelenk implementiert werden. Der Umschaltvorgang müsste schwerfällig mit einem Permanentmagneten erfolgen, der mit dem Wobblestick hin- und herbewegt wird. Diese Möglichkeit erwies sich als derart unelegant, dass von ihr abgesehen wurde. Die zweite, viel elegantere Variante bestünde darin, den Vorverstärker „floating“, also erdungsfrei aufzubauen. Dann kann die gesamte Schaltung von aussen auf eine Hochspannung gelegt werden. Dazu müssen aber alle Zuleitungen als koaxiale Hochspannungskabel ausgeführt werden. Genau diese Kabel stellen wegen ihrer Starrheit ein grosses Problem für den Drehmechanismus dar, obwohl der Anpressdruck des Drehgelenks an die Piezos ebenfalls mittels Magneten eingestellt werden (siehe Abbildung 5.16) kann. Eine Erhöhung dieses

²Genaugenommen sind es 6 Leitungen: Drei für die Versorgungsspannung, eine für die Niederspannungsversorgung der Wheatstonebrücke, eine für den Ausgang, sowie eine für den Nullabgleich. Der Nullabgleich der Wheatstonebrücke war wegen des enormen Driftes sowie der Streuung der im Cantilever integrierten Widerstände unabdingbar.

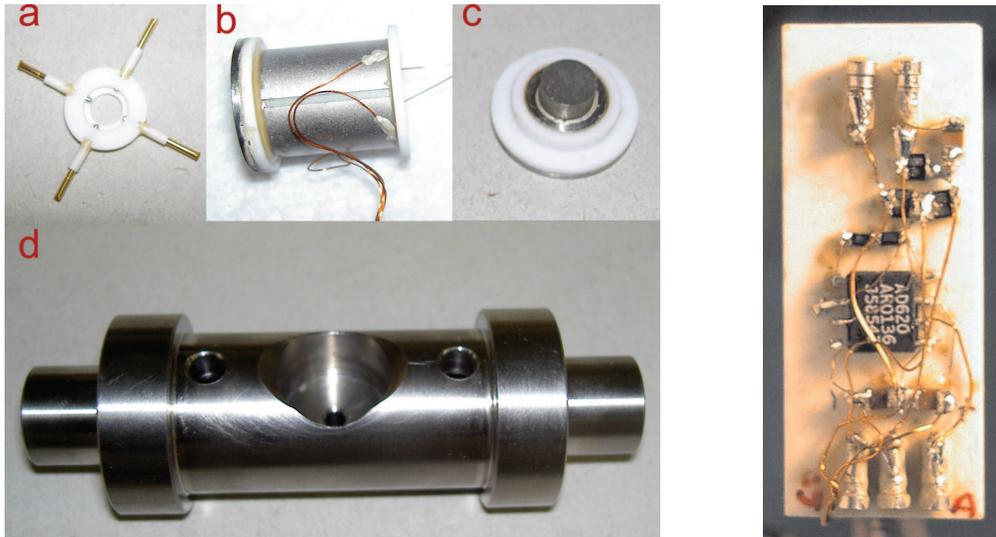


Abbildung 5.17: Links: Die Bestandteile des Drehgelenks aus Titan: a) Kontaktierung des Spitzenhalters, b) Scanpiezo mit Macorringsen zur elektrischen Isolation, c) Magnet sowie Abschirmung zwischen Spitze und Scanpiezo, d) Die Walze aus Titan. Die Innenringe der Nadelkugellager sind noch nicht montiert. Rechts: Ansicht des UHV-Vorverstärkers für einen TOF-Cantilever.

Anpressdrucks garantiert, dass das Drehgelenk in der Lage ist, bis zu fünf Koaxialkabel mit sich zu drehen. Die Koaxialkabel sind auch deshalb nicht unbedenklich, weil sie stets Kräfte auf das Drehgelenk ausüben, welche dieses verschieben könnten. Sollte der Vorverstärker mit koaxialen Leitungen erdungsfrei aufgebaut werden, so müsste das Drehgelenk *mindestens* acht Koaxialkabel mit sich drehen, sechs für den Vorverstärker und mindestens zwei für die zwei verbleibenden Kontaktierungen des Spitzenhalters. Da mit acht Koaxialkabeln und noch einigen zusätzlichen Leitungen zur Ansteuerung des Scanpiezos ein stabiler Betrieb des Drehgelenks unwahrscheinlich ist, wurde eine weniger elegante, dafür aber universellere Variante gewählt: Jede Kontaktierung des Spitzenhalters wird einzeln mit einem Koaxialkabel über eine entsprechende UHV-Durchführung nach aussen geführt. Wenn man bedenkt, dass die Pulsleitung zwei Koaxialkabel erfordert, muss der Trägheitsantrieb des Drehgelenks ganze 5 Koaxialkabel drehen, und diese insbesondere während dem Scannen stillhalten. Experimente haben jedoch gezeigt, dass die Driftbewegung des Drehgelenks deutlich kleiner als die mit dem TOF-Cantilever erreichbare Auflösung ist (siehe Abschnitt 6.3): Während eines ganzen Nachmittags konnte dieselbe Stelle der Probe abgebildet werden, ohne dass diese merklich davongedrifft wäre.

5.6 Die lokale Elektrode

Durch die Verwendung einer lokalen Elektrode, welche trichterförmig an die Spitze gebracht wird, ergeben sich die in Abschnitt 4 beschriebenen Vorteile. In der Literatur finden sich verschiedene Publikationen zum Bau und zur Optimierung der lokalen Elektrode [65, 63, 64]. Von Bedeutung ist zunächst, dass die Elektrode trichterförmig aufgebaut ist. Für jede zu detektierende Masse gibt es einen optimalen Abstand zwischen Spitze und lokaler Elektrode sowie eine optimale Länge der Elektrode. Wird die lokale Elektrode negativ gepulst, dann ist die Entfernung zwischen Spitze und lokaler Elektrode genau dann optimal, wenn das Ion während der Dauer des Pulses gerade die Strecke zwischen Spitze und lokaler Elektrode durchfliegt [65]. Nur wenn diese Bedingung erfüllt ist, kann das Ion die nominelle Energie aufnehmen. Die minimale Trichterlänge wird durch die Bedingung bestimmt, dass ein Ion, welches zu Pulsbeginn die Spitze verlassen hat, mindestens während der verbleibenden Zeit des Pulses innerhalb der lokalen Elektrode im dort feldfreien Raum bleibt³. Die Mindestlänge der lokalen Elektrode berechnet sich aus der Distanz, welche das Ion während der Pulsdauer zurücklegt. In unserem Fall beträgt die maximale Pulsdauer 25ns. Unter der Annahme einer instantanen Beschleunigung (vgl. dazu Abschnitt 4), würde ein W^{3+} Ion bei einer typischen Beschleunigungsspannung von $U_{tot} = U_{Spitze} + |U_{Puls}| = 4000V$ während den 25ns des Pulses eine Strecke von 2.8mm zurücklegen. Wird das schnellste Ion, also H^+ der kinetischen Energie 4keV mit einer minimalen Pulslänge von 10ns des Behlke-Pulsers (siehe dazu Abschnitt 4.2.2) betrachtet, so durchfliegt dieses während des Pulses eine Strecke von 8.7mm. So wurde die Trichterlänge der lokalen Elektrode auf 9mm festgelegt, wie dies in Abbildung 5.18 gezeigt ist.

Entscheidend für den Betrieb des Flugzeit-Massenspektrometers ist nicht nur die Geometrie der lokalen Elektrode, sondern auch deren Material. Dies liegt an der inversen Feldemission welche auftreten kann, wenn die Spitze gegenüber der (geerdeten) lokalen Elektrode auf einer positiven Hochspannung liegt. Es werden Elektronen von der lokalen Elektrode emittiert, welche die Spitze bombardieren. Dadurch kann sich die Spitze entweder als Folge der Erwärmung oder als Folge der Ionisation von Material durch die Elektronen verändern. Gesucht ist somit ein Material, welches eine möglichst grosse Austrittsarbeit aufweist. Die Cerezo-Gruppe in Oxford sowie die Kelly-Gruppe in Madison haben sich intensiv mit dieser Problemstellung auseinandergesetzt und sind zum Schluss gekommen, dass Kupfer wie auch Aluminium zum Bau der lokalen Elektrode geeignete Materialien sind. Aluminium deshalb, weil sich auf dessen Oberfläche an Luft in kürzester Zeit eine Oxidschicht bildet, welche im Vakuum bestehen bleibt und die Emission von Elektronen erschwert. Die unerwünschten Effekte der „inverse Feldemission“ wurden zudem dadurch minimiert, dass die positive Hochspannung nur während

³...andernfalls könnte das Ion durch ein entgegengesetztes elektrisches Feld zwischen lokaler Elektrode und Abschirmungsring wieder abgebremst werden, wodurch seine Energie nicht mehr klar definiert wäre.

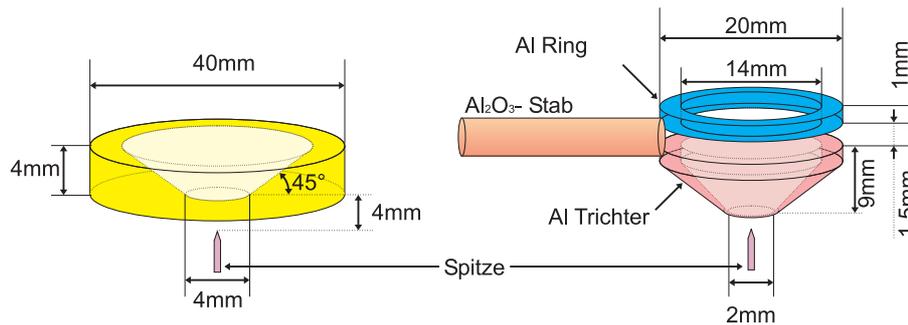


Abbildung 5.18: Links: die von der Cerezo-Gruppe sowie von U. Weierstall verwendete lokale Elektrode aus Kupfer. Rechts: Die lokale Elektrode aus Aluminium, welche im vorliegenden Aufbau verwendet wurde. Der blaue Aluminiumring liegt auf Masse und garantiert dadurch, dass der Raum zwischen lokaler Elektrode und Ionendetektor jederzeit feldfrei ist.

des Pulses auf die Spitze gegeben wird.

Grosse Schwierigkeiten bereitete die Implementierung der lokalen Elektrode ins Mikroskop. Wegen des durch die Position des Ionendetektors vorgegebenen Winkels von 35° (vom Lot aus gemessen), musste die lokale Elektrode über dem Drehgelenk angebracht werden. Mit dem Drehgelenk lässt sich die Spitze präzise auf die Mitte der lokalen Elektrode zentrieren. Da die Spitzen in ihrer Länge etwas variieren können, und der Abstand zwischen Spitze und lokaler Elektrode optimiert werden soll, musste die lokale Elektrode in der Höhe verstellbar gebaut werden. Zunächst wurde ein Trägheitsantrieb mit Piezos in Betracht gezogen. Anders als beim Schlitten oder Drehgelenk müssten hier die Piezos die lokale Elektrode samt den beiden Koaxialkabeln gegen die Schwerkraft auf- und abwärts bewegen respektive an gegebenem Ort festhalten können. Die Entwicklung eines solchen Antriebes erwies sich als recht kompliziert, sollte er auch zuverlässig funktionieren. Ein kommerzieller „Inchworm“ kam ebenfalls nicht in Frage, da dessen beweglicher Kern nur bei angelegter Betriebsspannung festgehalten wird. Schliesslich fiel die Wahl auf eine Konstruktion mit einem M6-Gewinde, mit welchem sich der Abstand zwischen Spitze und lokaler Elektrode durch Drehen einer Kurbel mit dem Wobblestick verändern lässt. Diese Methode ist bei weitem nicht so elegant wie ein Piezoantrieb, bietet aber nebst einfachem Aufbau und zuverlässiger Funktionsweise die angenehme Möglichkeit einer relativen Distanzmessung des Abstandes zwischen Spitze und lokaler Elektrode: Eine Gewindeumdrehung eines M6-Gewindes hat die Steigung von genau einem Millimeter. Abbildung 3.7 im Kapitel 3.1 zeigt die damit gemessene Abstandsabhängigkeit der Feldemission. Der Halter der lokalen Elektrode liess einen fixen Einbau auf die Grundplatte aufgrund dessen Höhe nicht zu. Somit musste diese Einheit steckbar ausgelegt werden: Abbildung 5.19 zeigt den Aufbau. Die Führungsschiene des oberen Tei-

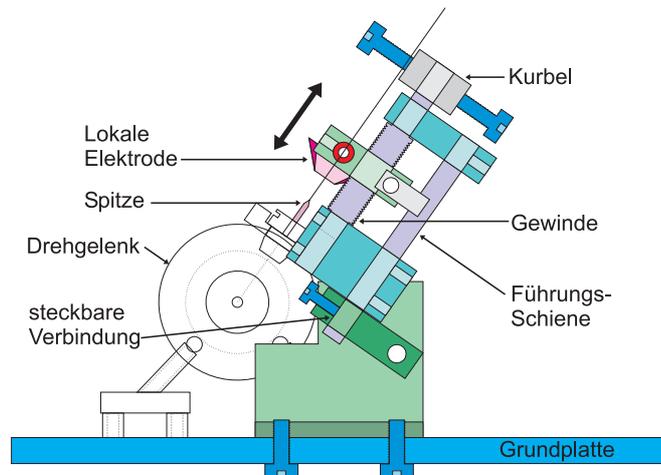


Abbildung 5.19: Aufbau der Halterung der lokalen Elektrode. Die lokale Elektrode kann durch Drehen der Kurbel mit dem Wobblestick an die Spitze herangefahren werden.

les wird in ein passendes Loch des unteren gesteckt. Eine M2-Schraube sorgt für die erforderliche Stabilität. Zum Einführen des Mikroskops in die UHV-Kammer wird der obere Teil des Halters flach hinter das Mikroskop gelegt. Ist das Mikroskop einmal in der Kammer, kann der obere Teil des Halters mit Handschuhen ins Loch gesteckt werden und anschliessend mit einem Schraubenzieher fixiert werden. Beim Ausbau des Mikroskops wird sinngemäss umgekehrt vorgegangen.

5.7 Die Grundplatte

Schlitten, lokale Elektrode und Drehgelenk werden alle modular auf eine kreisförmige, 5mm dicke Stahlplatte geschraubt. Diese besitzt entsprechende Ausfräsungen, Gewinde und Bohrungen. Der Durchmesser der Grundplatte misst 125mm und bietet damit ausreichend Platz für das Mikroskop, ist aber andererseits klein genug, um auf einem CF160 Flansch ins UHV gebracht zu werden.

Eine Besonderheit der Grundplatte ist die in Abbildung 5.20 sichtbare zentrale Aussparung. Sie ermöglicht den parallelen Betrieb des TOF-Cantilevers mit integrierter lokaler Elektrode. Da die TOF-Cantilever schon über eine integrierte, mikrofabrizierte lokale Elektrode verfügen, wird das makroskopische Drehen zwischen AFM- und TOF-Modus überflüssig. Der TOF-Cantilever wird so eingesetzt, dass seine Spitze und die gegenüberliegende lokale Elektrode während des Scannens nach unten, in Richtung des Loches zeigt (siehe Abbildung 5.24). Bringt man unter dem Mikroskop einen zweiten Ionendetektor an, so werden die Ionen durch die Grundplatte und die im folgenden Abschnitt beschriebenen Dämpfungsplatten in Richtung Detektor beschleunigt. Für den makroskopischen

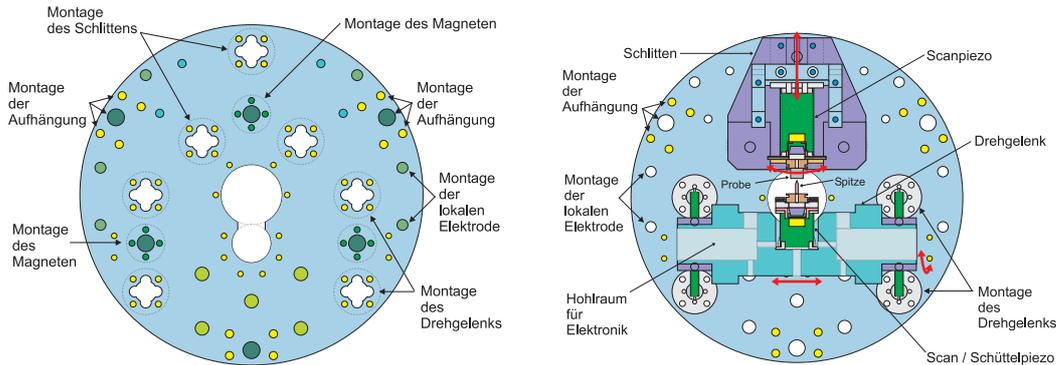


Abbildung 5.20: Links: Die CNC-gefertigte Grundplatte des Mikroskops nimmt alle Modular aufgebauten Komponenten wie Piezos, Schlitten, lokale Elektrode sowie das Drehgelenk auf. Rechts: Anordnung der einzelnen Komponenten auf der Grundplatte.

Betrieb mit STM-Spitzen oder Stimmgabelquarzen wird die im vorangegangenen Abschnitt 5.6 beschriebene lokale Elektrode verwendet. Auf der Unterseite der Grundplatte wird die Verkabelung der Piezos des Schlittens sowie des Drehgelenks angebracht. Darunter beginnen die Stahlringe des Vitonstacks, welcher das Mikroskop von mechanischen Erschütterungen bewahren soll.

5.8 Die Dämpfung

Dem Prinzip folgend, möglichst viele Ideen unverändert vom bestehenden UHV-AFM zu übernehmen, lag es nahe, das Instrument an Federn aufzuhängen und mit einer Wirbelstromdämpfung zu versehen. Die Implementierung einer Wirbelstromdämpfung, wie sie das Omicron UHV-AFM und das Park-AFM haben, ist keine triviale Angelegenheit. Entsprechend gross wird der Zeitaufwand für dessen Umsetzung. Als besonders erschwerender Umstand kommt hinzu, dass kaum eine sinnvolle Möglichkeit besteht, das Instrument an vertikalen Stäben so aufzuhängen, dass es auch in die Vakuumkammer eingebaut werden konnte. Die unteren beiden seitlichen CF160 Flansche boten nicht ausreichend Platz für die Stäbe, welche das Mikroskop tragen sollten; während der obere, zentrale CF160 Flansch keinen geeigneten Ort für den Ionendetektor bot. Bleiben somit nur noch die seitlichen Flansche, welche einen Aufbau der Wirbelstromdämpfung mit einer ringförmigen Zwischenstufe verlangen, wie es das Park-AFM hat: Die Grundplatte des Mikroskops wird von drei oder vier Federn an der Zwischenstufe aufgehängt, welche ihrerseits durch weitere Federn an den Trägerbalken des Flansches aufgehängt wird (vgl. Abbildung 5.2).

In Anbetracht der parallel laufenden, schon weit fortgeschrittenen Entwicklung des TOF-Cantilevers wurde kurzerhand eine Kursänderung beschlossen: Das In-



Abbildung 5.21: Foto der CNC gefrästen Grundplatte aus rostfreiem Stahl.

strument sollte stattdessen mit einer Vitonstack-Dämpfung ausgerüstet werden. Diese besteht aus einem Stapel von möglichst schweren Stahlplatten, welche durch Vitonstücke voneinander getrennt sind. Die Dämpfung des vorliegenden Mikroskops besteht aus fünf runden, gestapelten 5mm dicken Platten aus rostfreiem Stahl, welche innen hohl sind, damit die vom TOF-Cantilever abgegebenen Ionen in der Mitte durch das Mikroskop nach unten zum Ionendetektor fliegen können. Aussen werden die Platten gegen unten immer kleiner, damit der ganze Aufbau in einen CF160 Flansch der UHV-Kammer passt. Die zylindrischen Vitonstücke sind in passenden, abwechslungsweise axialen und radialen Kerben untergebracht. Grosse Vorteile des Vitonstacks liegen im verhältnismässig einfachen Aufbau, sowie in der Tatsache, dass sich ein Arretierungsmechanismus des Mikroskops zum Spitzen- und Probenwechsel erübrigt. Nachträglich erwiesen sich jedoch die Dämpfungseigenschaften des Vitonstacks als limitierender Faktor der räumlichen Auflösung sowie der Stabilität des Mikroskops. Abbildung 5.23 zeigt eine seitliche Ansicht, wie das Mikroskop auf einen CF160 Flansch montiert wird. Die unterste Stahlplatte des Vitonstacks wird mit einem Konterring mit der Aluminiumplatte durch Schrauben verspannt, was eine nachträgliche Justierung der Position des Mikroskops erlaubt. Die Aluminiumplatte wiederum verbindet das Mikroskop mit dem CF160 AFM-Omicron-Flansch.

5.9 Einbau in die UHV-Kammer

Obwohl die Vakuumkammer über eine Vielzahl von Flanschen verfügt, bereitete der Einbau des Mikroskops in die Vakuumkammer grosse Schwierigkeiten. Zum

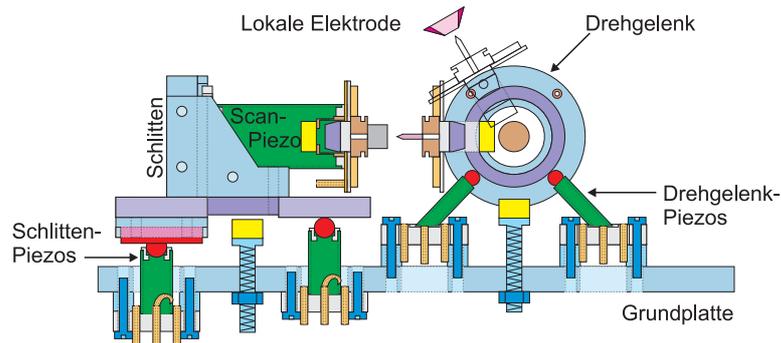


Abbildung 5.22: Seitenansicht des Aufbaus des Mikroskops auf die Grundplatte. Der Übersicht halber ist die Halterung der lokalen Elektrode nicht eingezeichnet.

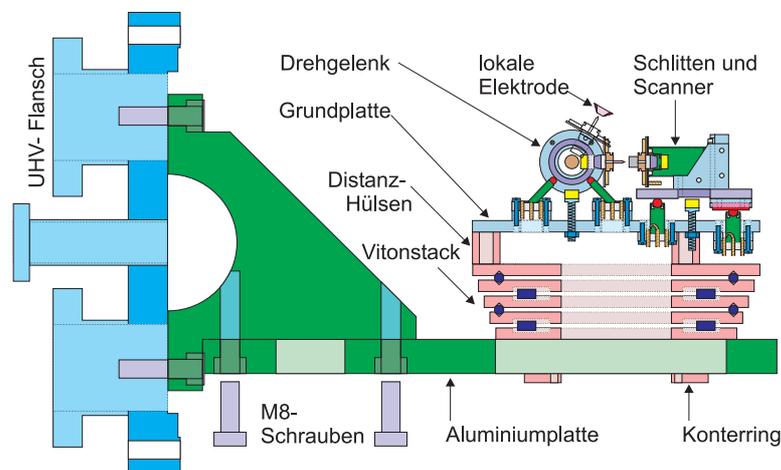


Abbildung 5.23: Montage des Mikroskops auf einen CF160 Flansch. Gut zu erkennen ist die Vitonstack-Dämpfung, auf welchem das Mikroskop liegt.

einen musste das Mikroskop wie auch der Transferstab mit dem Wobblestick erreichbar sein. Andererseits muss auf gute Sichtverhältnisse geachtet werden, damit der Abstand beim Annähern der Spitze an die Probe über ein Teleskop beobachtet werden kann. Schliesslich sollte der Ionendetektor, welcher auf einem CF100 Flansch sitzt, an einer geeigneten Stelle montiert werden. Wie schon oben erwähnt, zeichnete sich einen der Seitenflansche als bester Kompromiss ab. Abbildung 5.24 zeigt den Einbau des Mikroskops in die UHV-Kammer. Damit mit dem Wobblestick Spitze wie auch Probe ausgewechselt werden können, muss der Manipulator des Wobblesticks mit zwei um 90° gegeneinander geneigte Gabeln ausgerüstet sein: Eine horizontale zum Auswechseln der Spitzen und eine vertikale zum Auswechseln der Proben. Mit der horizontalen Gabel können die Spitzenhalter in ein Probenkarusell transferiert werden. Wird eine Probe ausge-

wechselt, so muss diese zuerst mit der vertikalen Gabel aus dem Schlitten genommen werden, anschliessend dreht man das Drehgelenk so, dass die Probe ins Drehgelenk gesteckt werden kann. Nach dem Hochdrehen des Drehgelenkes kann dann die Probe mit der anderen, horizontalen Gabel auf das Karussell verschoben werden. Vom Karussell aus können die Spitzen- und Probenhalter zum Ein- und Ausschleusen in den Omicron-Probenhalter (vgl. Abbildung 5.11 rechts) auf dem Transferstab gesteckt werden.

5.10 Der Heizer

Um Proben, wie auch Spitzen zwecks Reinigung im UHV heizen zu können, wurde als letzte Ergänzung zum bestehenden Aufbau ein entsprechender Heizer entwickelt. Diese Komponente erwies sich als besonders kompliziert, denn sämtliche Teile mussten ohne Klebstoff miteinander verbunden werden. Ausserdem muss der Heizer in der Lage sein, sowohl Direktstromheizung⁴ als auch indirekte Heizung mit einem eingebauten Filament zu ermöglichen. Das Kernstück des Heizers besteht aus einem geschlitzten Quader aus rostfreiem Stahl, in dessen Mitte ein Rohr aus Aluminiumoxid mittels zwei elektrisch isolierten M2 Schrauben eingeklemmt ist. In dieses Rohrstück werden die Spitzen bzw. Proben eingesetzt. Damit die Spitzen- bzw. Probenhalter im Heizer festgehalten werden, befindet sich unterhalb des Rohres aus Aluminiumoxid ein CoSm-Magnet. Dieser ist mit der unteren Zwischenplatte verschraubt und wird so eingestellt, dass er den Hauptkörper des Heizers nicht berührt. Die elektrische (wie auch thermische) Kontaktierung der Spitzen bzw. Proben übernehmen zwei Tantalstreifen, welche je auf einer Hälfte des Quaders angeschraubt sind. Zwischen diesen Verschraubungen befinden sich vier Löcher, in denen das Filament untergebracht ist. Aluminiumoxidröhrchen stellen die elektrische Isolation des Filamentes sicher. Auf der Seite werden die Kabel zur Stromversorgung und Temperaturmessung ebenfalls mit M2 Schrauben befestigt. Abbildung 5.26 zeigt den schematischen Aufbau. Damit der Heizer möglichst gut thermisch von seiner Umgebung isoliert ist, werden zu seiner Befestigung zwei Zwischenplatten eingebaut, welche über Aluminiumoxidröhrchen miteinander verbunden sind. Der ganze Aufbau wird schliesslich mit einem Stab auf den Aluminiumträger des Mikroskops neben dem Karussell montiert. Damit der Wechsel der Gabel beim Probenwechsel nicht jedesmal umständlich mit dem Drehgelenk durchgeführt werden muss, ist der Heizer drehbar gelagert und kann mit dem Wobblestick gedreht werden. Dies vermeidet den Ausbau der Spitze beim Probenwechsel. Der Heizer darf ausschliesslich mit den in Abschnitt 5.3 beschriebenen, klebstofffreien Probenhalter benutzt werden. Abbildung 5.27 zeigt links den fertig zusammengebauten Heizer, während rechts der Heizer bei seinem ersten Einsatz zu sehen ist.

⁴Beispielsweise zur Präparation von Si(111) oder zum Ausglühen von Spitzen

Mit dem Filament lassen sich Proben bis zu maximal 600°C heizen. Dazu ist eine Heizleistung von 20W erforderlich. Höhere Temperaturen lassen sich wegen der starken Temperaturabhängigkeit der abgestrahlten Energie, welche nach dem Gesetz von Stefan-Boltzmann proportional zu T^4 ist, kaum erreichen. Deutlich wird dieser Sachverhalt beim Betrachten der Temperaturkurve während des Abkühlvorganges als Funktion der Zeit, wie sie Abbildung 5.28 zeigt. Die maximale Abnahme der Temperatur beträgt bei 600°C 1°C/s, während sie bei 50°C gerade noch 0.011°C/s beträgt, also annähernd hundert mal kleiner ist.

Nach all diesen Ausführungen zu einzelnen Details des Aufbaus soll zum Schluss dieses Kapitels nochmals das Instrument als Ganzes betrachtet werden. Abbildung 5.29 gibt einen Überblick über die aktuellste Version des Instruments. Links oben im Bild ist die Spindel zu erkennen, mit welcher die Höhe der lokalen Elektrode eingestellt werden kann. Gut zu erkennen sind desweiteren der Schlitten (a), welcher den Scanpiezo (b) sowie den Probenhalter (c) trägt, sowie das Drehgelenk (e) mit einem Spitzenhalter mit vier Kontakten (d) für einen TOF-Cantilever. Nebst den schon erwähnten Komponenten sind zusätzlich die lokale Elektrode (g) mit den beiden Puls Kabeln, das Probenkarussell (h) sowie der Spitzen- und Probenheizer (i) zu sehen. Dieser wird mit einem Stab auf den Aluminiumträger des Mikroskops festgeschraubt. Bis auf den Heizer und das Probenkarussell sind alle Komponenten modular auf die Grundplatte (f) des Mikroskops geschraubt.

5.11 Die Verkabelung

Heizer, lokale Elektrode, Piezoaktuatoren sowie Kontakte von Spitzen- und Probenhalter müssen über entsprechende Kabel mit der Aussenwelt über UHV-Durchführungen verbunden werden. Üblicherweise werden dazu dünne, Kaptonbeschichtete Kupferdrähte verwendet, welche in ein Schirmgeflecht eingezogen werden. Experimente haben aber gezeigt, dass diese Art von Kabeln nur für Spannungen von höchstens einigen 100V geeignet sind. Hinzu kommt, dass das Kabel, welches den Puls zur und von der lokalen Elektrode transportiert, eine Impedanz von 50Ω aufweisen muss. Für die Pulsleitung kommen daher ausschliesslich entsprechende Koaxialkabel in Frage. So wurde ein „geschältes“ Koaxialkabel von Huber+Suhner mit einem Dielektrikum aus PTFE⁵ einem Test auf UHV-Tauglichkeit erfolgreich unterzogen. Sämtliche hochspannungsführenden Kabel wurden entsprechend mit diesen Koaxialkabeln realisiert. Als Standardanschlüsse für die Hochspannungen wurden ausserhalb des UHVs ausschliesslich SHV-Steckverbindungen⁶ verwendet. In Abbildung 5.30 ist der gesamte Verkabelungsplan des TOF-AFM's zu sehen. Die Komponenten im UHV sind grau unterlegt. Die rosa unterlegten Buchstaben A bis G in der Mitte der Skizze bezeichnen dabei verschiedene UHV-Durchführungen. Hochspannungsführen-

⁵PTFE ist wie Teflon, ein fluorierter Kohlenwasserstoff.

⁶Englisch: SHV = **S**afe **H**igh **V**oltage

de Kabel sind dunkelrot eingezeichnet. Steckverbindungen sind mit schwarzen Rechtecken auf den Kabeln gekennzeichnet. Um unerwünschte Kopplungen zu vermeiden, wurde der Scanpiezo über eine eigene Durchführung (A) in Abbildung 5.30 kontaktiert. Die noch freien Pins der 12-poligen Kleinsignaldurchführung wurden als Reserveleitungen im selben Schirmgeflecht bis auf die Grundplatte des TOF-AFM weitergeführt. Diese sind in Abbildung 5.30 nicht eingezeichnet und könnten beispielsweise für mehrkontaktige Proben oder für einen im Drehgelenk integrierten Vorverstärker Verwendung finden. Gegenläufige Signale wie beispielsweise z_+ und z_- werden vakuumseitig soweit als möglich als „twisted pair“ ausgeführt, damit das Übersprechen der einzelnen Leitungen minimiert werden kann. Eine der z-Leitungen wird im Mikroskop nicht verwendet. Für Scanpiezo, Schlittenpiezos und Drehgelenkpiezos werden luftseitig einzeln geschirmte Kleinsignalkabel verwendet, um ein Übersprechen zwischen den einzelnen Signalleitungen zu unterbinden. Die Verbindungsbox in der Leitung des Scanpiezos dient zum Abgriff der Reserveleitungen.

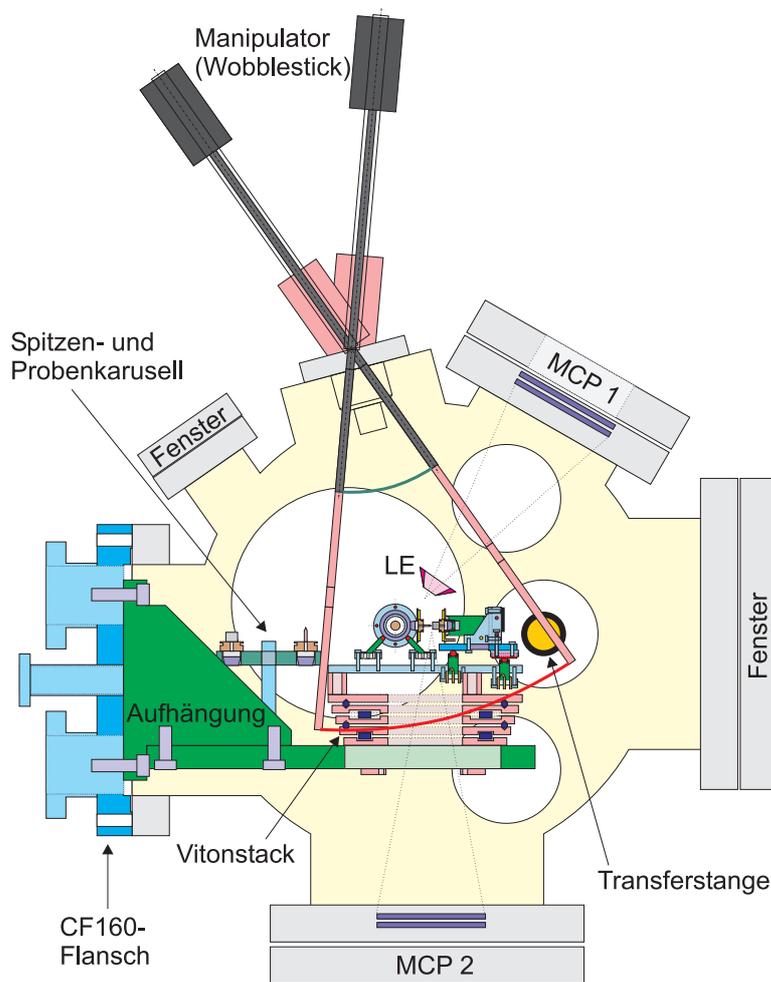


Abbildung 5.24: Einbau des Mikroskops in die UHV-Kammer: Der Aktionsbereich des magnetisch gekoppelten Wobblesticks erreicht sämtliche wichtigen Punkte wie Mikroskop, Karussell und Transferstange.

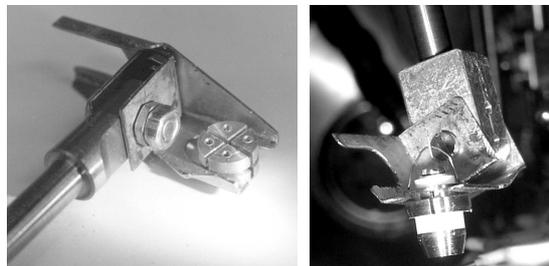


Abbildung 5.25: Damit mit dem Wobblestick sowohl Probe als auch Spitze ausgetauscht werden können, ist dieser mit zwei um 90° geneigte Gabeln ausgerüstet.

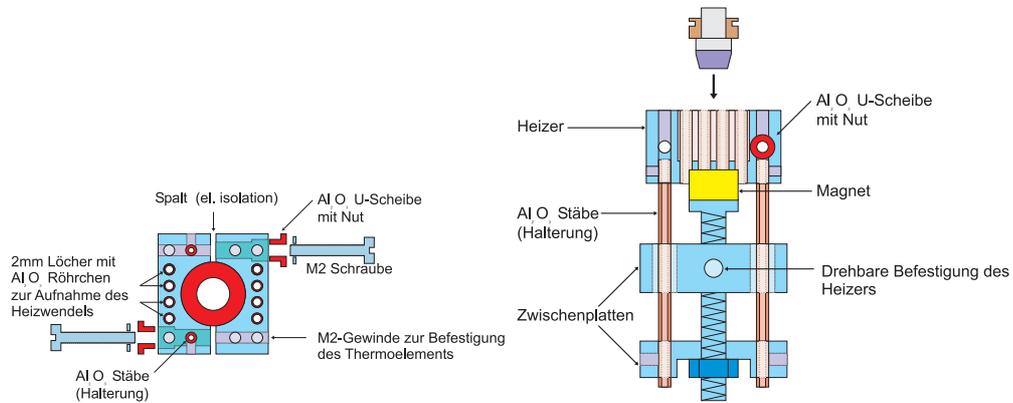


Abbildung 5.26: Skizze des Heizers. Zur thermischen Isolation und zur Realisierung der Drehbewegung, wird der Heizer über Al_2O_3 Stäbe über Zwischenplatten an den Träger des Mikroskops befestigt.

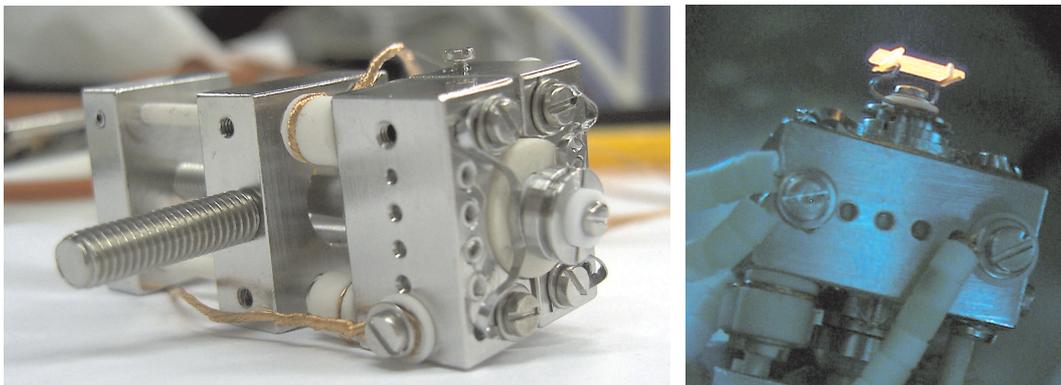


Abbildung 5.27: Links: Foto des fertig zusammengebauten Heizers. Rechts: Präparation von Silizium mittels Direktstromheizung.

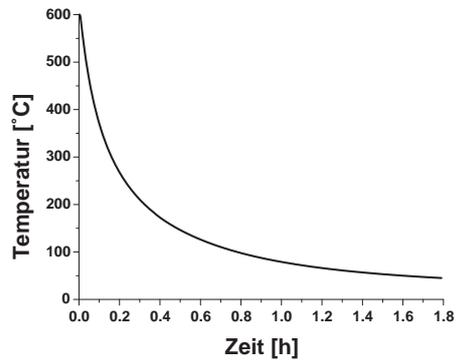


Abbildung 5.28: Zeitlicher Temperaturverlauf des Heizers während dem Abkühlen. Zuvor wurde der Heizer auf 600°C erwärmt.

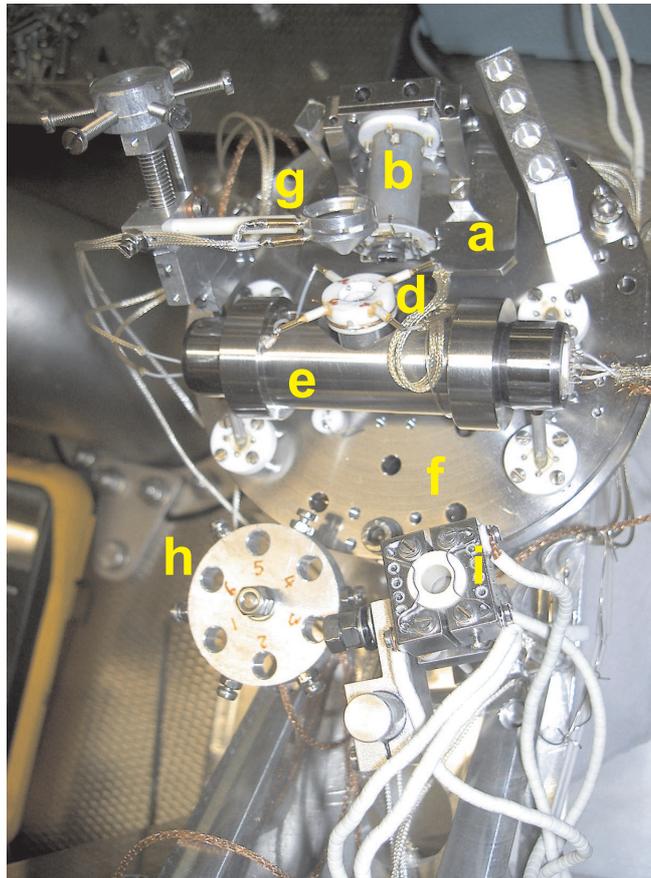


Abbildung 5.29: Damit mit dem Wobblestick sowohl Probe als auch Spitze ausgetauscht werden können, ist dieser mit zwei um 90° geneigte Gabeln ausgerüstet.

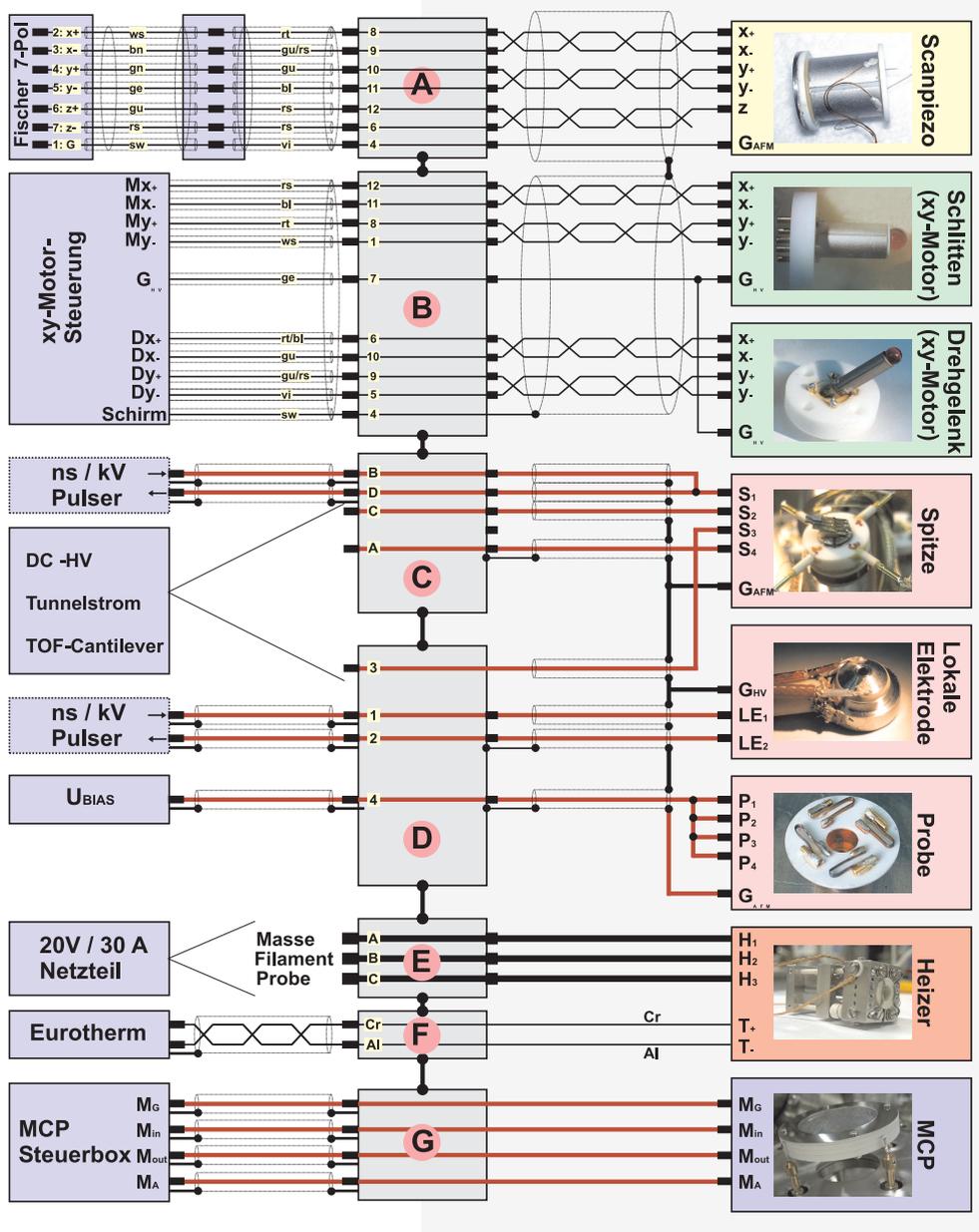


Abbildung 5.30: Verkabelungsplan der einzelnen Funktionsgruppen des TOF-AFMs. Die UHV-Seite ist grau unterlegt.

Kapitel 6

Experimentelle Ergebnisse

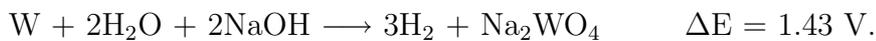
Nachdem die Funktionsweise der einzelnen Methoden sowie der instrumentelle Aufbau diskutiert wurde, kommen wir zu den experimentellen Ergebnissen. Wie in der Einleitung erwähnt, bildet die Spitze das Verbindungsglied zwischen dem Rastersondenmikroskop und dem Flugzeit-Massenspektrometer. Aus diesem Grund widmet sich der erste Abschnitt dieses Kapitels mit den Herstellungs- bzw. Präparationsverfahren der in dieser Arbeit verwendeten Spitzen, Cantilevern und Stimmgabelquarzen. In den beiden folgenden Abschnitten werden die Messungen mit diesen Sensoren präsentiert. Zur übersichtlichen Gliederung wurde beschlossen, die Messungen in zwei Hauptabschnitte zu unterteilen: Im ersten Abschnitt werden Messungen vorgestellt, welche sich der makroskopischen lokalen Elektrode bedienen. Entsprechend sind die verwendeten Spitzen entweder elektrochemisch geätzte Wolframspitzen, welche als Spitzen für TOF-STM Experimente dienen oder aber diese sind auf einem Stimmgabelquarz montiert und dienen so als Kraftsensor für TOF-AFM Messungen.

6.1 Herstellung und Präparation der Spitzen

6.1.1 Elektrochemisches Ätzen von Wolframspitzen

Beim STM kommt es wegen der starken exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Spitzen-Proben-Abstand praktisch ausschliesslich auf die Gestalt des vordersten Teiles der Spitze an. In diesem Sinn stellt das STM keine besonders hohen Anforderungen an eine Spitze. Im einfachsten Fall kann eine Spitze durch Abreissen eines weichen Drahtes (meist Gold oder Pt₉₀Ir₁₀) mit einer stumpfen Zange hergestellt werden. Durch das Ziehen des Drahtes wird die Abrissstelle sehr dünn, deren genaue Form aber eher zufällig ist. Es ist gewissermassen Glücksache, ob auf diese Weise eine gute Spitze entsteht. Derartige Pt₉₀Ir₁₀ Spitzen wurden erfolglos mit Feldemission getestet, sie zeigten selbst bei Spannungen von über 2kV keine messbare Emission.

Ganz anders sehen die Anforderungen an die Spitzen beim Feldionenmikroskop aus: Hier muss die Spitze lang, dünn, rein und auch auf den Seitenflächen glatt sein. Die Standardmethode zur Herstellung solcher Spitzen ist das elektrochemische Ätzen eines Drahtes. Obwohl das Prinzip stets dasselbe ist, haben die Wissenschaftler in den vergangenen 50 Jahren eine Vielzahl von Varianten ausprobiert, um auf eine möglichst reproduzierbare Weise stabile Spitzen mit möglichst kleinem Krümmungsradius herzustellen und zu präparieren [80, 81]. In der vorliegenden Arbeit habe ich mich vor allem auf das Ätzen von Wolframspitzen beschränkt. Der zu ätzende Wolframdraht wird in einen Elektrolyten, meist Natron- oder Kaliumlauge eingetaucht. Durch Anlegen einer positiven elektrischen Spannung über 1.43V an den Wolframdraht gegenüber einer Ringelektrode im Elektrolyten wird die folgende chemische Reaktion ausgelöst [82]:



Das elementare Wolfram wird somit zu wasserlöslichem WO_4^{4-} oxidiert, mit welchem sich der Elektrolyt mit der Zeit sättigt. Im Laufe dieser Arbeit wurden verschiedene Herstellungsverfahren ausprobiert und deren Resultate mittels Rasterelektronenmikroskop und Feldemission verglichen. Im Folgenden werden die Verfahren vorgestellt.

1. Methode AC Ätzen

Ein 0.2 mm dicker polykristalliner Wolframdraht wird zunächst mit Wasser, anschliessend mit Ethanol gereinigt. Diejenigen Teile, welche nicht geätzt werden sollen, werden mit zwei Teflonhüllen aus einer Kabelisolation geschützt. Der so präparierte Draht wird anschliessend senkrecht in einen Becher mit 1 molarer KOH oder NaOH-Lösung eingetaucht, so dass sich der ungeschützte Teil auf der Höhe der ringförmigen Gegenelektrode aus Platin-Iridium, einige Millimeter unter der Elektrolytoberfläche, befindet (vgl. Abbildung 6.1).

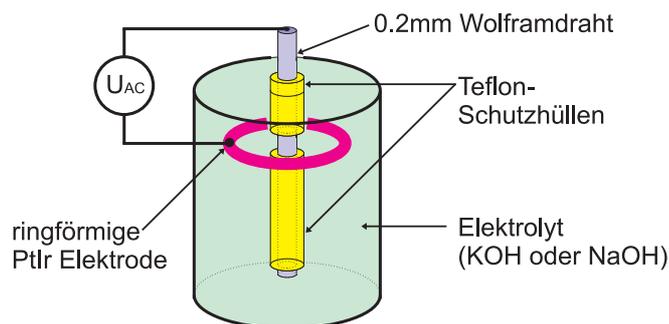


Abbildung 6.1: Einfachste Methode zur Herstellung von Wolframspitzen.

Eine 12V Wechselspannung mit 50Hz zwischen der Ringelektrode und dem Wolframdraht setzt die chemische Reaktion in Gang. Nur die positive Halbwelle trägt

dabei zum Ätzzvorgang bei. Die negative Halbwelle kehrt die Richtung des Ionenstroms um, so dass das (während der positiven Halbwelle) entstandene WO_4^{4-} von der Spitze wegtransportiert und durch frischen Elektrolyt ersetzt wird. Nach rund 60s, also kurz bevor der Draht zwischen den Teflonhüllen durchgetrennt ist, wird die Wechselspannung auf 3V reduziert. Auf diese Weise wird der letzte Teil des Drahtes langsam geätzt, so dass die entstehenden Wasserstoffblasen und die damit verbundenen Turbulenzen die entstehende Spitze nicht beschädigen können. Wenn der Draht nach einigen Minuten durchgetrennt ist, fällt das untere Stück auf den Boden des Bechers. Das Abfallen des unteren Drahtes beendet den Ätzprozess für diesen, später als Spitze verwendeten Teil. Soll der obere Teil keine Verwendung finden, kann auf eine Abschaltelktronik verzichtet werden.

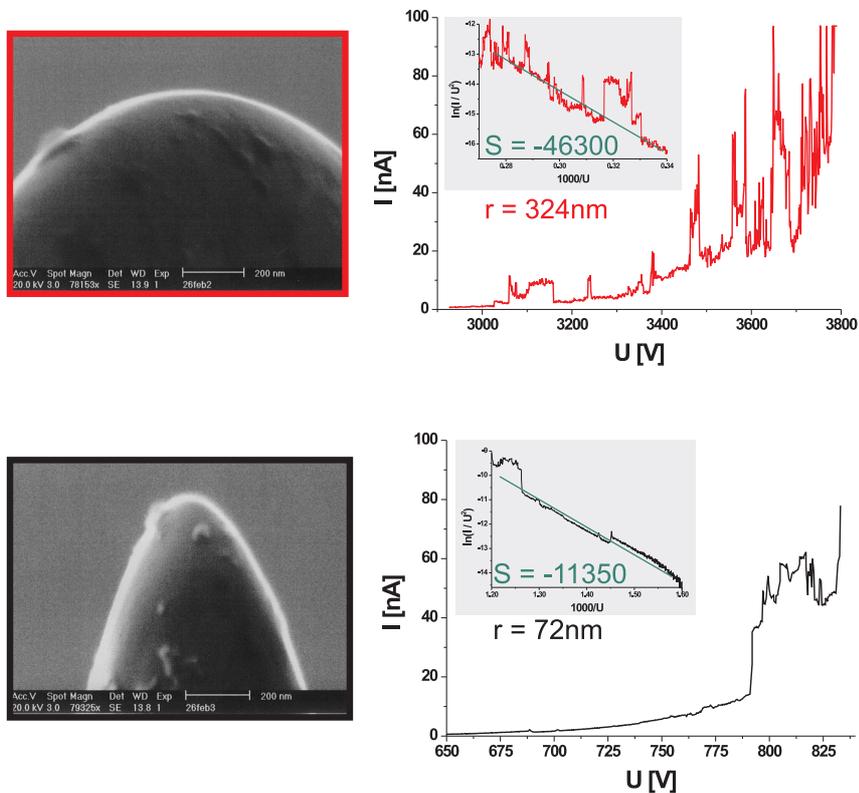


Abbildung 6.2: Links: SEM-Aufnahmen des oberen (rot) und des unteren Teils (schwarz) einer nach Methode 1 geätzten Spitze. Nur beim abgefallenen unteren Teil können Krümmungsradien im unteren nm-Bereich erreicht werden. Rechts: Feldemission der betreffenden Spitzen: Der obere Teil der Spitze emittiert bei deutlich höheren Spannungen als der untere. Entsprechend fällt die Abschätzung der Spitzenradien aus dem Fowler-Nordheim Plots (grau unterlegt) aus.

Mit einer Pinzette wird der untere Teil vorsichtig mit der Spitze nach unten aus der Lauge gehoben. Das abgeätzte Drahtstück kann nun mit einem gleichartigen Wolframdraht vorsichtig aus der Hülle geschoben werden. Die Spitze kann danach fakultativ einem zweiten, viel langsameren Ätzprozess, dem sogenannten „electrochemical polishing“, unterzogen werden, womit sich der Radius der Spitze nochmals verkleinern lässt. Dazu wird der Spitzenhalter auf einen xyz-Tisch eingespannt. Mittels Mikrometerschrauben wird die Spitze bezüglich einer ringförmigen Platin-Gegenelektrode (Durchmesser ca. 2 mm) zentriert. Zuvor wird auf diese Gegenelektrode einen Tropfen 0.1 molare KOH-Lösung gegeben. Der Ätzvorgang wird unter einem optischen Mikroskop¹ beobachtet, während die Spitze mit einer Mikrometerschraube langsam durch den Tropfen hin- und herbewegt wird. Mit der Spannung zwischen Spitze und Ringelektrode kann die Ätzgeschwindigkeit beeinflusst werden. Wird die Spitze mit einer kohärenten Lichtquelle beleuchtet, so entstehen entlang den Konturen der Spitze Interferenzstreifen, an denen sich erkennen lässt, ob der Spitzenradius kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist oder nicht: Der Radius der Spitze ist genau dann kleiner als die Wellenlänge des Lichtes, wenn die Interferenzstreifen vorne nicht um die Spitze herum verlaufen. Ist der Ätzvorgang abgeschlossen, kann die Spitze zur Reinigung durch kochendes, destilliertes Wasser gezogen werden, auch hier stets mit der Spitze entgegen der Bewegungsrichtung.

Diese Methode zur Herstellung von Spitzen ist zwar recht einfach (vor allem, wenn der zweite Ätzprozess ausgelassen wird), hat aber den grossen Nachteil, dass die Spitze erst nach dem Ätzen auf dem Spitzenhalter geklebt, geschweisst oder geschraubt wird und erst dann ins UHV gebracht werden kann. Eine mit dieser Methode hergestellte Spitze könnte niemals auf einen Stimmgabelquarz montiert werden. Daher musste nach alternativen Herstellungsverfahren Ausschau gehalten werden. Für die Feldemission hat sich gezeigt, dass die Qualität einer Spitze umso besser ist, je weniger Zeit sie nach dem Ätzen an Luft liegt. Oft wurden die Spitzen nach dem Ätzprozess ohne anschliessende Reinigung auf den Spitzenhalter montiert und sogleich in die Schleuse des Vakuumsystems eingebaut und abgepumpt.

Wie Abbildung 6.3 zeigt, sind die Spitzen sehr empfindlich auf mechanische Erschütterungen. Die Spitze sollte nach dem Ätzen auf gar keinen Fall mechanischen Erschütterungen ausgesetzt werden, da diese zu dramatischen Deformationen der Spitze führen können.

2. Methode: DC Ätzen

Im Gegensatz zur soeben beschriebenen Methode wird hier der vorderste Teil des Drahtes zu einer Spitze geformt. Daher erlaubt diese Methode eine Montage des Drahtstücks auf den Spitzenhalter bzw. auf einen Stimmgabelquarz *vor* dem

¹damit das Objektiv des Mikroskops nicht durch die Lauge verschmutzt oder gar beschädigt wird, sollte ein spezielles Objektiv mit langer Brennweite verwendet werden

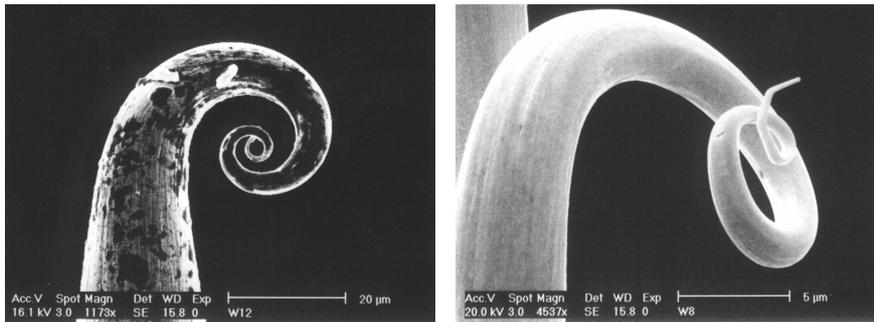


Abbildung 6.3: Mechanische Erschütterungen während der Manipulation der Spitze können zu dramatischen Verformungen der geätzten Spitzen führen. Links: Spitze unmittelbar nach dem Ätzen. Rechts: Im UHV ausgeglühte Spitze.

Ätzworgang. Der Ätzworgang ist damit der letzte Prozess vor dem Einschleusen ins Vakuum. Ein blanker, gereinigter Wolframdraht wird rund 1mm tief senkrecht in eine 1-molare KOH Lösung eingetaucht, in welcher sich eine Gegenelektrode aus Platin-Iridium oder rostfreiem Stahl befindet. Abbildung 6.4 zeigt das Prinzip dieser Methode.

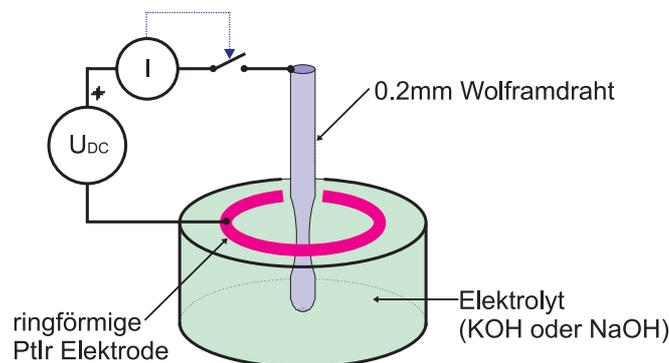


Abbildung 6.4: Der W-Draht wird an der Eintauchstelle schneller geätzt als unterhalb. Eine stromkontrollierte Abschaltetelektronik stoppt den Ätzprozess, sobald der untere Teil abgefallen ist.

An den Wolframdraht wird eine positive Gleichspannung zwischen 3V und 12V gegenüber der Ringelektrode angelegt. Dieses Ätzverfahren nutzt die Tatsache aus, dass die Ätzgeschwindigkeit an der Eintrittsstelle des Drahtes höher ist als im unteren Teil. Dies liegt einerseits daran, dass in der Umgebung des Meniskus durch Blasenbildung hervorgerufene turbulente Strömungen erzeugt werden, welche wiederum für eine erhöhte Zufuhr von frischem Elektrolyten an dieser Stelle sorgen. Andererseits strömt das durch den Ätzprozess entstandene Wolframoxid

durch seine grosse Dichte langsam den Draht hinunter und bildet so eine Schutzschicht, welche den Ätzprozess im unteren Teil des Drahtes verlangsamt. Auf diese Weise nimmt der eingetauchte Wolframdraht eine flaschenhalsförmige Form an (vgl. Abbildung 6.6). Nach rund 10 Minuten wird der Flaschenhals so dünn, dass der untere Teil des Drahtes abfällt. In diesem Moment muss der Ätzvorgang so schnell wie möglich gestoppt werden. Dazu wird während des gesamten Ätzvorganges der Ätzstrom gemessen. Der Ätzstrom ist bei Spannungen über 3V weitgehend unabhängig von der angelegten Spannung, dieser hängt nur von der eingetauchten Fläche und der Konzentration der Lauge ab. Das Abfallen des unteren Wolframstückes stellt eine sprunghafte Verkleinerung der ätzbaren Fläche dar und ist an einem charakteristischen Sprung im Strom zu erkennen. Dieser Sprung wird als Auslöser für das Stoppen des Ätzvorganges verwendet. Die Abbildung 6.5 zeigt eine derartige Stromstufe. Um den Sprung im Strom zu sehen, wurde hier zur Illustration der Ätzvorgang nicht gestoppt.

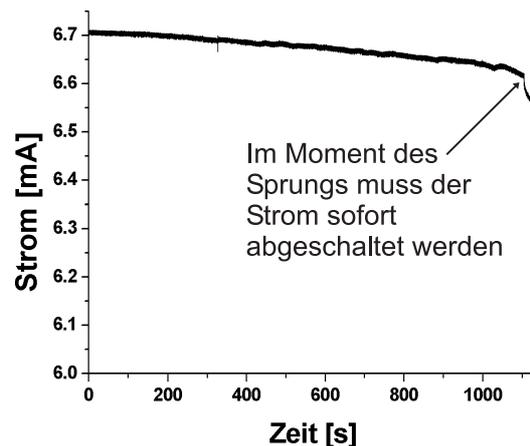


Abbildung 6.5: Zeitlicher Verlauf des Ätzstromes eines 1mm tief eingetauchten Wolframdrahtes. Nach 1'120 Sekunden ist ein sprunghafter Stromabfall sichtbar. Dadurch kann der Moment bestimmt werden, bei welchem der untere Teil des Drahtes abfällt.

Die in 6.6 geätzte Spitze wurde ohne anschliessende Reinigung direkt ins UHV eingeschleust und mittels Feldemission untersucht. Anders als bei der unten beschriebenen Spitze in Abbildung 6.11 zeigt diese Spitze nach einer in-situ-Präparation, bestehend aus einer TOF-Analyse mit 80 Pulsen, ein stabiles Emissionsverhalten schon bei tieferen Spannungen als unmittelbar nach dem Einschleusen. Versuche mit einer Serie von Spitzen haben gezeigt, dass dieses Verhalten immer wieder zu beobachten ist.

Es ist naheliegend, dass die Abschaltgeschwindigkeit des Ätzvorganges einen di-

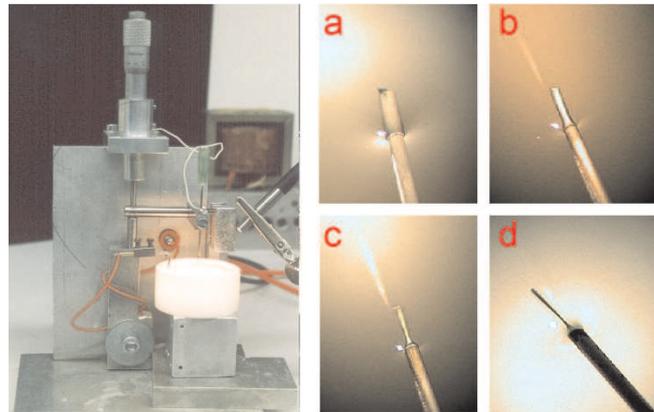


Abbildung 6.6: Links: Aufbau zum kontrollierten Eintauchen des Wolframdrahtes ins Ätzbad. Rechts: Die Fotos a) bis d) wurden im Zeitintervall von 5 Minuten aufgenommen. Sie zeigen die Entstehung des „Flaschenhalses“.

rekten Einfluss auf den Radius der Spitze hat. Wie die Messung von Nakamura et al. [83] zeigt, ist der Einfluss der Abschaltgeschwindigkeit nicht so kritisch wie zunächst vermutet: Durch eine Verkürzung der Abschaltzeit um ganze 6 Größenordnungen lässt sich lediglich eine Verringerung des Spitzenradius um einen Faktor vier erreichen. Trotzdem, um mit dieser Methode einen Spitzenradius von 10nm zu erreichen, bedarf es einer bemerkenswert kleinen Abschaltzeit im unteren μs Bereich. Mit unserer Labview-Steuerung des Abschaltvorganges erreichen wir lediglich Abschaltzeiten im Millisekundenbereich. Abbildung 6.8 zeigt, dass sich damit immer noch recht brauchbare Spitzen mit einem Radius von rund 20nm herstellen lassen. Derart kleine Abschaltzeiten lassen sich am besten durch den Bau einer entsprechenden Abschalt elektronik erreichen.

Auch wenn wir auf den Bau einer Ätzelektronik (nicht zuletzt wegen der unten vorgestellten, dritten Ätzmethode) verzichtet haben, soll doch einer der geplanten Schaltungsvorschläge zum Bau einer derartigen Abschalt elektronik vorgestellt werden. Allgemein lässt sich die Funktionsweise dieser Schaltungen in zwei Kategorien einteilen:

1. Da bei gleicher Geometrie der Sprung im Strom immer bei etwa dem gleichen Strom eintritt, vergleicht die Schaltung den momentanen Ätzstrom $I(t)$ mit einem Sollwert, der so eingestellt werden muss, dass er kleiner ist, als die Oberkante des Sprunges. Diese Art von Schaltungen hat den Vorteil eines einfachen Aufbaus aber den Nachteil, dass der Abschaltwert des Stromes bei jeder Änderung der Geometrie, der Konzentration der Lauge oder des Drahtes angepasst werden muss.
2. Die zweite Methode um einen Sprung im Ätzstrom zu detektieren besteht in der Verwendung eines Differenzierers. Der Moment des Abfallens des

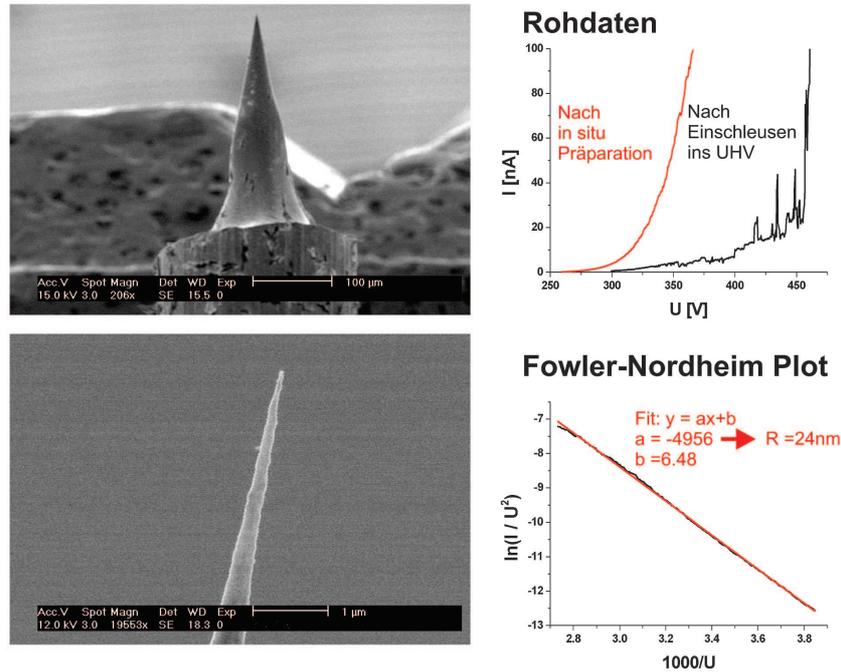


Abbildung 6.7: Links: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer mit der Labview-Abschaltelektronik geätzten Spitze. Rechts: Rohdaten und Fowler-Nordheim Plot der Feldemissionsdaten vor- und nach einer TOF Analyse mit 80 Pulsen.

unteren Teils der Spitze lässt sich an einem negativen Puls in der zeitlichen Ableitung $\frac{dI}{dt}$ des Stromes nach der Zeit erkennen. Dieses Signal ist unabhängig vom Strom, bei welchem der untere Teil abfällt. Entsprechend ist diese Variante -im Gegensatz zur ersten- gewissermassen universell einsetzbar.

Abbildung 6.9 zeigt die Schaltung einer Abschaltelektronik mit Differenzierer. Wird ein schneller Operationsverstärker mit einer slew rate von $500 \text{ V}/\mu\text{s}$ wie beispielsweise dem AD744 von Analog Device eingesetzt, so lassen sich Abschaltzeiten im ns-Bereich erreichen. Um den Ätzvorgang instantan zu stoppen, bedarf es einer „Gegentaktabschaltung“: Während der Transistor Q_1 die Spannungszufuhr zur Ätzzelle unterbricht, wird diese gleichzeitig von Q_2 kurzgeschlossen. Der Ätzstrom wird über dem Potentiometer P_1 gemessen und über Q_3 einem Differenzierer zugeführt. Im Moment des Stromsprunges entsteht an dessen Ausgang eine positive² Flanke, welche das nachfolgende Flip-Flop setzt. Dieses dient als „1-Bit-Speicher“, welcher garantiert, dass der Ätzvorgang auch nach der Flanke

²der mit dem AD744 aufgebaute Differenzierer invertiert das Signal, der Ausgang liefert daher $-\frac{dI}{dt}$.

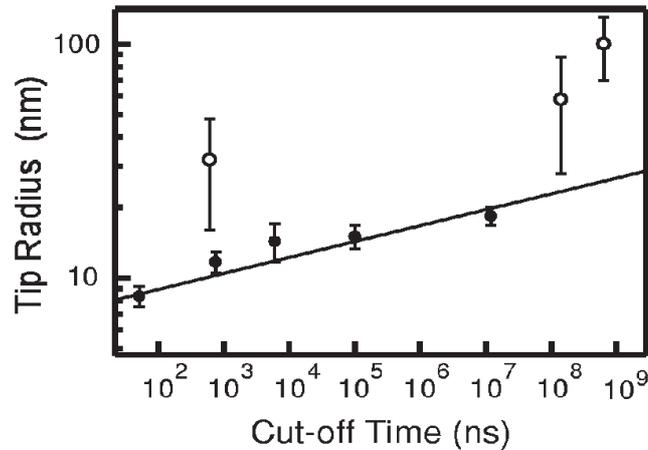


Abbildung 6.8: Spitzenradius als Funktion der Abschaltzeit des Ätzworganges [83].

des Differenzierers abgeschaltet bleibt. Vor einem neuen Ätzworgang kann mit dem Reset-Taster das Flip-Flop zurückgesetzt werden. Mit dem Potentiometer P_2 kann die Zeitkonstante des Differenzierers und damit die Empfindlichkeit der Schaltung eingestellt werden. Die Schaltung ist dann optimal eingestellt, wenn das Flip-Flop während des regulären Ätzworganges gerade nicht getriggert wird. Das zweite, von der Schaltung nicht verwendete Flip-Flop des 4013 könnte zur Ansteuerung von LEDs verwendet werden, welche den Zustand der Schaltung anzeigen. Der Übersicht halber ist dies in Abbildung 6.9 nicht eingezeichnet. Nicht sehr schön ist die Schnittstelle zwischen dem analogen Differenzierer und dem digitalen Flip-Flop. Damit der Eingang des Flip-Flops nicht negativ werden kann ist eine Schutzdiode vorgesehen. Diese Schaltung kann auch leicht in eine vom Typ 1 verwandelt werden, wenn anstatt des Differenzierers ein Komparator (z.B. LM311) eingesetzt wird.

3. Methode: Duallamellae

Als dritte und meistversprechende Methode soll hier das Duallamellae Verfahren beschrieben werden [82]. Es vereint auf geschickte Weise die Vorteile der ersten mit denen der zweiten Methode. Konkret bedeutet dies, dass der obere Teil des Drahtes zur Spitze geätzt wird, und dennoch keine Abschalt elektronik erforderlich ist. Dies wird durch die Verwendung zweier getrennter Ätzbäder erreicht, wie es in Abbildung 6.10 zu sehen ist.

Das untere Ätzbad dient lediglich zur kräftefreien Kontaktierung des unteren, abfallenden Teils des Drahtes. Im unteren Bad ist die Polarität des Potentials umgekehrt als im oberen, d.h. das Wolfram wird dort nicht geätzt. Das obere

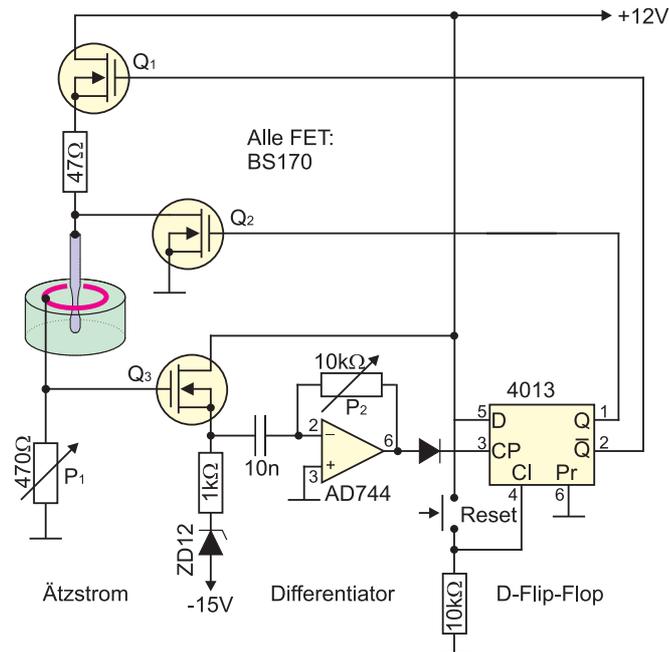


Abbildung 6.9: Schaltungsvorschlag einer Ätzschtung vom Typ 2, also mit Differenzierer.

Ätzbad wird den Wolframdraht durchätzen. Da der obere Teil des Drahtes *nicht* im Stromkreis liegt, wird der Ätzvorgang des oberen Teils beendet, sobald der untere (kontaktierte) Teil abgefallen ist. Auf diese Weise lassen sich auf einfache und reproduzierbare Weise sehr gute Spitzen mit Radien im Bereich von nur 10nm herstellen. Abbildung 6.10 zeigt ein Foto des Aufbaus zum Ätzen der Spitzen. Die Spitze kann mit Mikrometerschrauben gegenüber den beiden Elektroden aus rostfreiem Stahl zentriert werden. Die erforderliche Ätzspannung liegt im Bereich von 4 bis 12VDC, die Konzentration der Natronlauge zwischen 1 und 3 Mol pro Liter. Bei höheren Ätzspannungen und entsprechend kleinerer Konzentration des Elektrolyten kann die Oberflächenrauigkeit des Schaftes verringert werden. Die Länge der entstandenen Spitze lässt sich mit der Ätzgeschwindigkeit beeinflussen: Eine hohe Ätzgeschwindigkeit (z.B. 2-molare NaOH und 6V) verkürzt die Länge der Spitze, während sich mit niedriger Ätzgeschwindigkeit (z.B. 1-molare NaOH und 4V) längere Spitzen herstellen lassen.

Abbildung 6.11 zeigt eine mit dieser Methode geätzte Wolframspitze sowie deren Feldemissionsverhalten. Aus dem Strom-Spannungsverhalten der Feldemission lässt sich unter der Annahme einer Spitzengeometrie der Radius der Spitze abschätzen. Das genaue Verfahren ist im Abschnitt 3.5 näher erläutert. Unmittelbar nach dem Einschleusen zeigen die wenigsten Spitzen auf Antrieb ein stabiles Emissionsverhalten. Dies liegt daran, dass die Spitze üblicherweise mit allerlei Adsorbaten bedeckt ist. Das Emissionsverhalten lässt sich durch eine in-

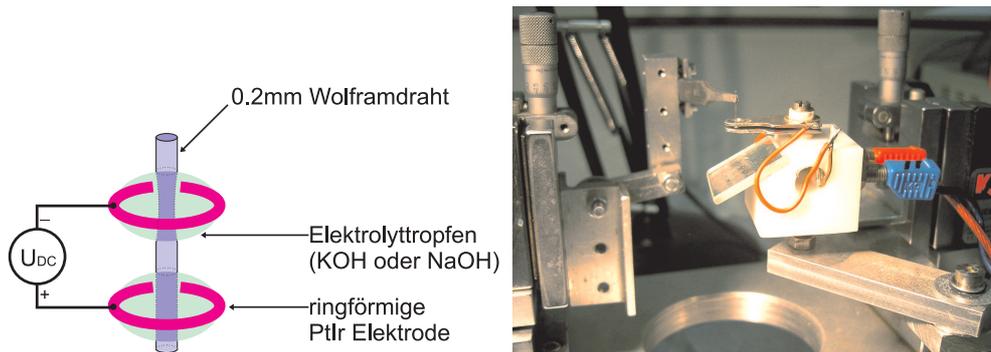


Abbildung 6.10: Links: Das Dual-Lamellae Ätzverfahren verwendet das untere Ätzbad zur Kontaktierung des Drahtes, während dieser im oberen geätzt wird. Beachte, dass der obere Teil des Drahtes nicht im Stromkreis liegt. Rechts: Foto des Aufbaus. Der Spiegel dient zum Zentrieren des Drahtes in den ringförmigen Elektroden.

situ-Präparation, beispielsweise durch Ausglühen mittels Direktstrom oder durch TOF-Analyse stabilisieren. Die Spitze in Abbildung 6.11 wurde zwischen der ersten (schwarz) und der zweiten (rot) Feldemission während einer TOF Analyse 100 mal gepulst. Dadurch hat sich das Emissionsverhalten der Spitze stabilisiert, so dass die Daten in einem Fowler-Norhheim Plot dargestellt, gefittet und aus der Steigung ein Spitzenradius von $16\text{nm} \pm 10\%$ abgeschätzt werden kann. Die Beschreibung der in-situ-Präparation erfolgt in Abschnitt 6.1.2.

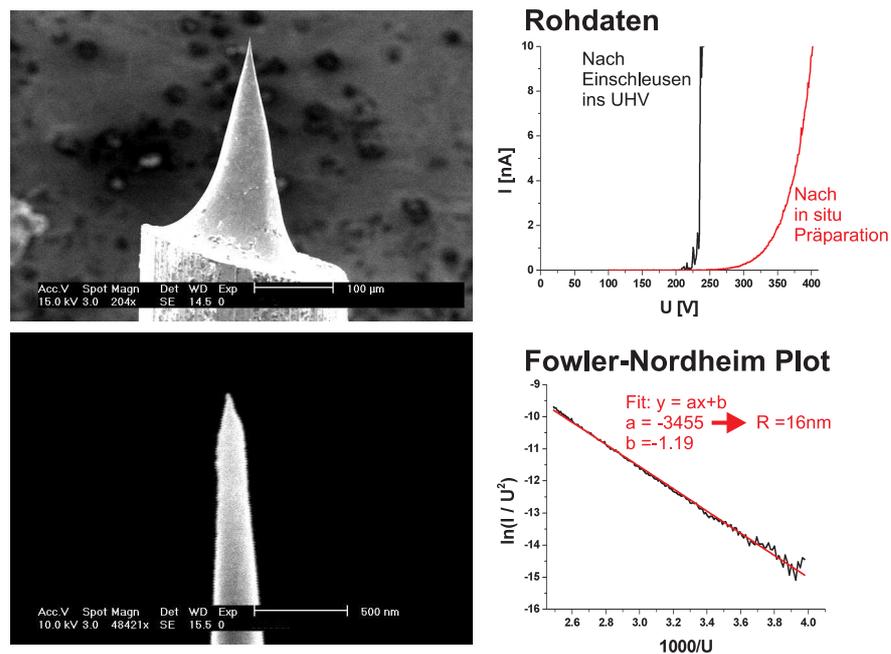


Abbildung 6.11: Links: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer Spitze, welche mit dem Duallamellae Ätzverfahren hergestellt wurde. Rechts oben: Feldemissionsmessungen der Spitze unmittelbar nach dem Einschleusen (schwarz) sowie nach einer Präparation mit TOF. Rechts unten: Die Steigung des Fowler-Nordheim Plots der präparierten Spitze zeigt, dass der Spitzenradius bei 16nm liegt.

6.1.2 In-situ Präparation der Wolframspitzen

Unmittelbar nach dem Ätzen werden die Wolframspitzen in die Schleuse eingesetzt und abgepumpt. Da das Wolfram innerhalb von 20 Minuten eine Oxidschicht bildet, welche vor allem die Stabilität der Spitze deutlich verschlechtert, muss darauf geachtet werden, dass die Spitze unmittelbar nach Beendigung des Ätzprozesses ins Vakuum gebracht wird. Nach dem Einschleusen ins UHV werden die Spitzen jeweils zuerst mittels Feldemission auf ihre Stabilität sowie ihren Spitzenradius hin untersucht. Die Feldemission der meisten Spitzen ist unmittelbar nach dem Einschleusen ziemlich willkürlich und insbesondere fern von jeder Stabilität. Es hat sich herausgestellt, dass Spitzen, welche im Bereich zwischen 200V und 300V einen sprunghaften Anstieg im Emissionsstrom zeigen, die besten Kandidaten sind, um erfolgreich in-situ zu einer stabilen Spitze mit kleinem Radius präpariert zu werden. In der vorliegenden Arbeit wurden drei Präparationsmethoden angewandt:

Feldemission bei erhöhten Strömen: Die Spannung zwischen Spitze und Anode wird nach der ersten $I(U)$ Messung (schwarzer Graph (1) unten links in Abbildung 6.12) so gewählt, dass sich der Emissionsstrom zwischen 20 und 50nA einstellt. Anschliessend wird der Emissionsstrom als Funktion der Zeit beobachtet (Graph (2) oben rechts in Abbildung 6.12). Typischerweise verbessert sich das Emissionsverhalten der Spitze, was bei konstanter Spannung an einem leichten Anstieg des Stromes mit der Zeit zu erkennen ist. Bei erfolgreicher Präparation verschwinden die Sprünge im Strom nach einigen Minuten allmählich und der Strom erreicht einen konstanten Gleichgewichtswert. Anschliessend kann das Resultat durch eine erneute $I(U)$ Messung überprüft werden (violetter Graph (3) unten links in Abbildung 6.12). Ist die Emission der Spitze schon zu Beginn der Präparation einigermaßen stabil, empfiehlt es sich, stattdessen den Emissionsstrom konstant zu halten und die Spannung als Funktion der Zeit zu beobachten [84]. Die von der Spitze emittierten Elektronen können einerseits zu einer lokalen Erwärmung der Spitze führen, andererseits ionisieren diese Elektronen Atome und Moleküle des Restgases, welche ihrerseits auf die Spitze beschleunigt werden, sofern es sich um positiv geladene Ionen handelt. Dieser Prozess wird als „back sputtering“ der Spitze bezeichnet. Die auf die Spitze aufprallenden Ionen tragen die oberste, meist sehr mobile Adsorbatschicht ab, wodurch diese stabilisiert wird. Unter UHV-Bedingungen ist die Sputterrate sehr gering, entsprechend kann die Präparation recht zeitintensiv sein. Die Sputterrate kann durch Zugabe eines Edelgases erheblich beschleunigt werden. Abbildung 6.12 oben links veranschaulicht den Prozess. Diese durchaus brauchbare Präparationsmethode hat sich als nicht so effizient herausgestellt, wie die anderen beiden. Dies könnte daran liegen, dass im Wesentlichen nur der vorderste Teil der Spitze von Adsorbaten befreit wird. Nach der Präparation lässt sich nicht ausschliessen, dass Adsorbate vom Schaft der Spitze hochdiffundieren, was dazu führt, dass die Präparation wieder-

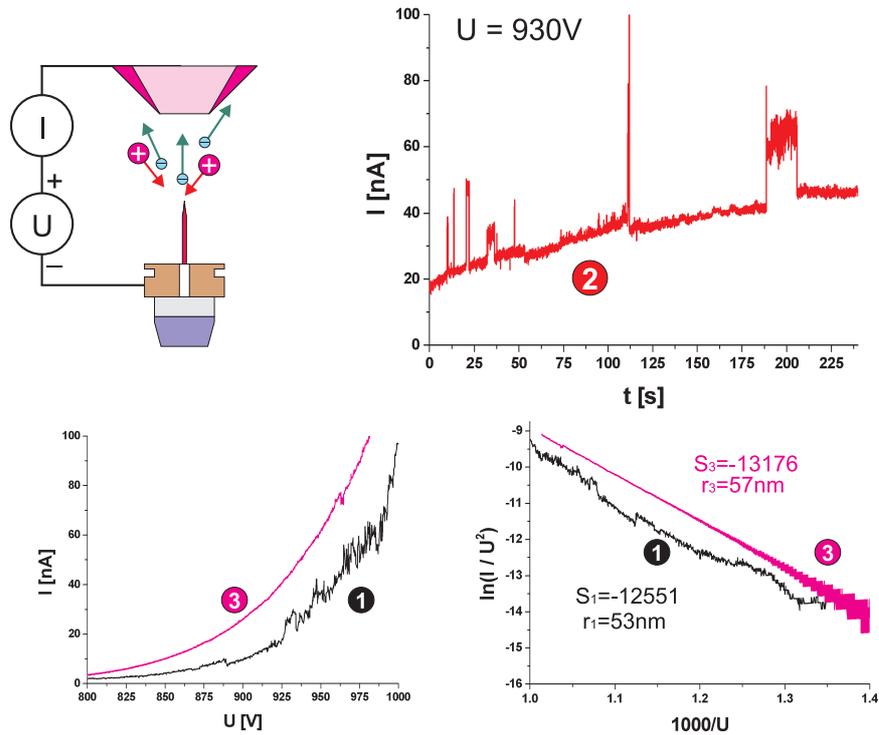


Abbildung 6.12: Oben links: Prinzip des „back-sputterings“: Die von der Spitze emittierten Elektronen werden einzelne Teilchen des Restgases ionisieren, welche dadurch auf die Spitze zu beschleunigt werden. Oben rechts: Stromverlauf als Funktion der Zeit bei einer konstanten Spannung von $U = 930\text{V}$. Unten links: Messung der $I(U)$ -Kennlinie (1) vor- und nach (3) der oben rechts gezeigten Sputterperiode (2) von 240s. Unten rechts: Entsprechende Fowler-Nordheim Plots zur Abschätzung des Spitzenradius.

holt bzw. verlängert werden muss. Als Alternative zum „back sputtering“ kann die Spitze zur Präparation auch aktiv gesputtert werden [85, 86].

Kurzzeitiges Ausglühen der Spitze: Bei dieser Methode wird die Wolframspitze durch Direktstromheizung während einer Sekunde auf eine Temperatur von rund $1'200^\circ\text{C}$ (Weissglut) gebracht. Dadurch werden alle schwach gebundenen Adsorbate auf der Spitze entfernt und die Spitze gereinigt. Dieser Vorgang kann mehrmals hintereinander wiederholt werden, bis die Spitze ein stabiles Emissionsverhalten zeigt. Damit die Spitze ausgeglüht werden kann, muss sie entweder auf einen gabelförmigen Draht aufgeschweisst sein, oder man bringt die Mantelfläche unmittelbar unterhalb der Spitze in Kontakt mit einem im UHV eingebauten dicken Wolframdraht. Für einen 0.2mm dicken Wolframdraht werden Ströme von bis zu 8A benötigt, um die erforderliche Temperatur zu erreichen. Gewis-

se Spitzen werden durch diese Behandlung stumpf oder gar ganz zerstört. Die Präparationsmethode ist zwar sehr effizient, aber nicht in jedem Fall erfolgreich. Damit der Druck in der UHV Kammer während des Ausglühens nicht allzusehr ansteigt, kann es von Vorteil sein, die Spitze zuvor eine Weile lang auf dunkle Rotglut (ca. 600 °C) vorzuwärmen, bis der Druck wieder tief ist. Abbildung 6.13 zeigt die Wirkung dieser Präparationsmethode. Die Spitze wurde zweimal mit 8A während je einer Sekunde geglüht. Nach dem ersten Zyklus (roter Graph (2)) hat sich die Spitze bis auf ein paar typische Sprünge stabilisiert. Zudem zeigt sie ein deutlich besseres Emissionsverhalten (tiefere Spannungen). Wird sie ein zweites mal geglüht (violetter Graph (3)), so verschwinden auch die adsorbatbedingten Sprünge im Strom, während die Spitze gleichzeitig etwas stumpfer wird. Vergleichen wir die nach Abschnitt 3.5 berechneten Spitzenradien (unter der Annahme einer konstant gebliebenen Austrittsarbeit $\Phi = 4.5\text{eV}$) der Messung (2) mit der Messung (3) in Abbildung 6.13, stellen wir fest, dass sich der Radius von $r_2 = 15\text{nm}$ auf $r_3 = 19\text{nm}$ vergrößert hat. Nur diejenigen Spitzen, bei wel-

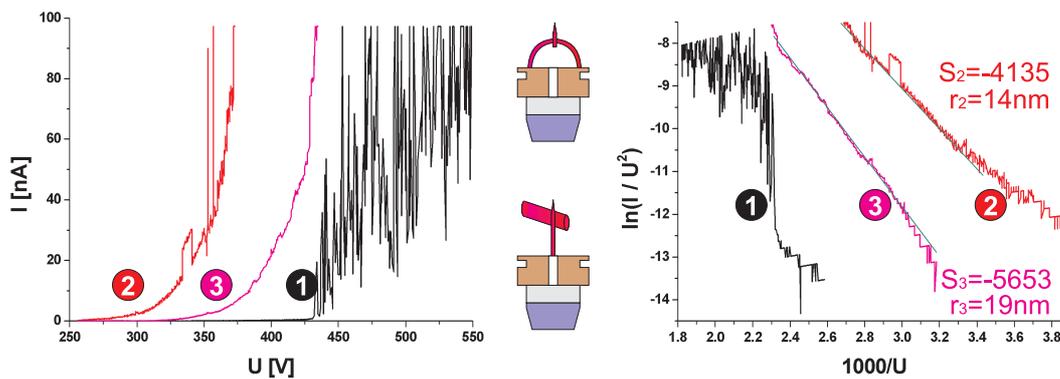


Abbildung 6.13: Links: Rohdaten einer „guten“ Wolframspitze. (1) Unmittelbar nach dem Einschleusen, (2) Nach erstem mal Ausglühen und (3) nach nochmaligem Ausglühen. Rechts: Die entsprechenden Fowler-Nordheim -Plots.

chen die Emission schon bei verhältnismässig tiefen Spannungen einsetzt, konnte beobachtet werden, dass die Emissionsspannung nach der Präparation gesenkt werden konnte, wie dies Abbildung 6.13 zeigt. Üblicherweise steigt die Emissionsspannung nach der Präparation bei gleichzeitiger Stabilisierung geringfügig an (vgl. Abbildung 6.11). Abbildung 6.14 zeigt die Präparation einer derartigen Spitze. Beide Spitzen wurden nach der in-Situ Präparation unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet (Siehe Abbildung 6.15). Deutlich zu sehen ist die Kugel, welche sich durch das Ausglühen bei der zweiten Spitze gebildet hat. Es ist anzunehmen, dass der vorderste Teil der Spitze während des Ausglühens geschmolzen ist. Diese Kugel kann zur Überprüfung der mittels Feldemission berechneten Spitzenradien verwendet werden. Aus dem SEM-Bild wird ein Radius

von 66nm gemessen, während die Berechnung des Radius aus den Feldemissionsdaten einen Radius von 73nm liefert. Beide Werte stimmen innerhalb einer Toleranz von 10% überein. In der Literatur werden auch Kombinationen der beiden soeben beschriebenen Methoden eingesetzt [81].

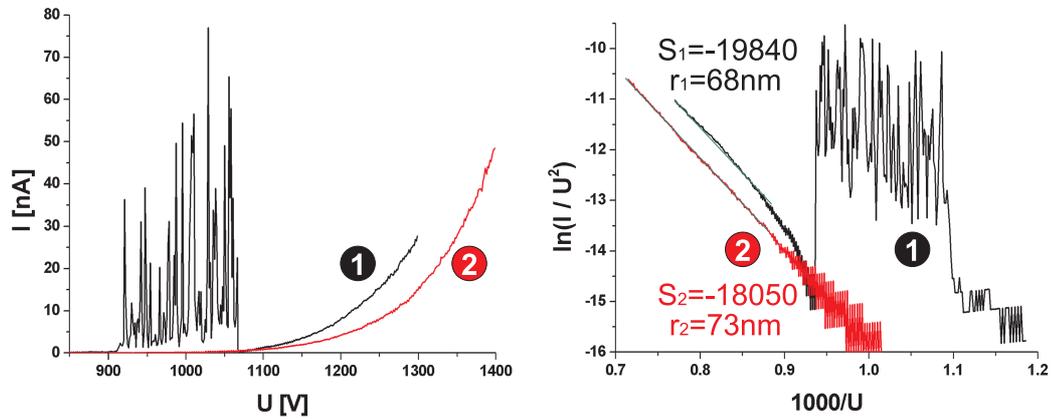


Abbildung 6.14: Links: Rohdaten einer „schlechten“ Wolframspitze. (1) Unmittelbar nach dem Einschleusen, (2) Nach erstem mal Ausglühen. Rechts: Die entsprechenden Fowler-Nordheim Plots.



Abbildung 6.15: Rasterelektronenmikroskopbilder der guten Spitze links (Abbildung 6.13) und der schlechten Spitze rechts (Abbildung 6.14) nach der in-Situ Präparation.

Pulsen der Spitze während einer TOF-Analyse: Als gute Alternative zum Ausglühen hat sich die TOF-Analyse erwiesen: Durch die sukzessive Feldevaporation der Adsorbate wird die Spitze ebenfalls gereinigt. Vorteil dieser Methode

ist, dass die Spitzenoberfläche nicht nur präpariert, sondern gleichzeitig chemisch analysiert wird.

Durch die Präparation kann sichergestellt werden, dass der vorderste Teil der Spitze ausschliesslich aus Wolfram besteht. Hinzu kommt, dass die Präparation durch TOF keine zusätzliche Heizstation erfordert, und dass nach der Präparation die genauen Spannungen für Feldevaporation bekannt sind. Normalerweise reichen schon 30 bis 100 Pulse aus, um die Spitze zu stabilisieren. Bei den in Abbildung 6.16 gezeigten Messungen wurde wie folgt vorgegangen:

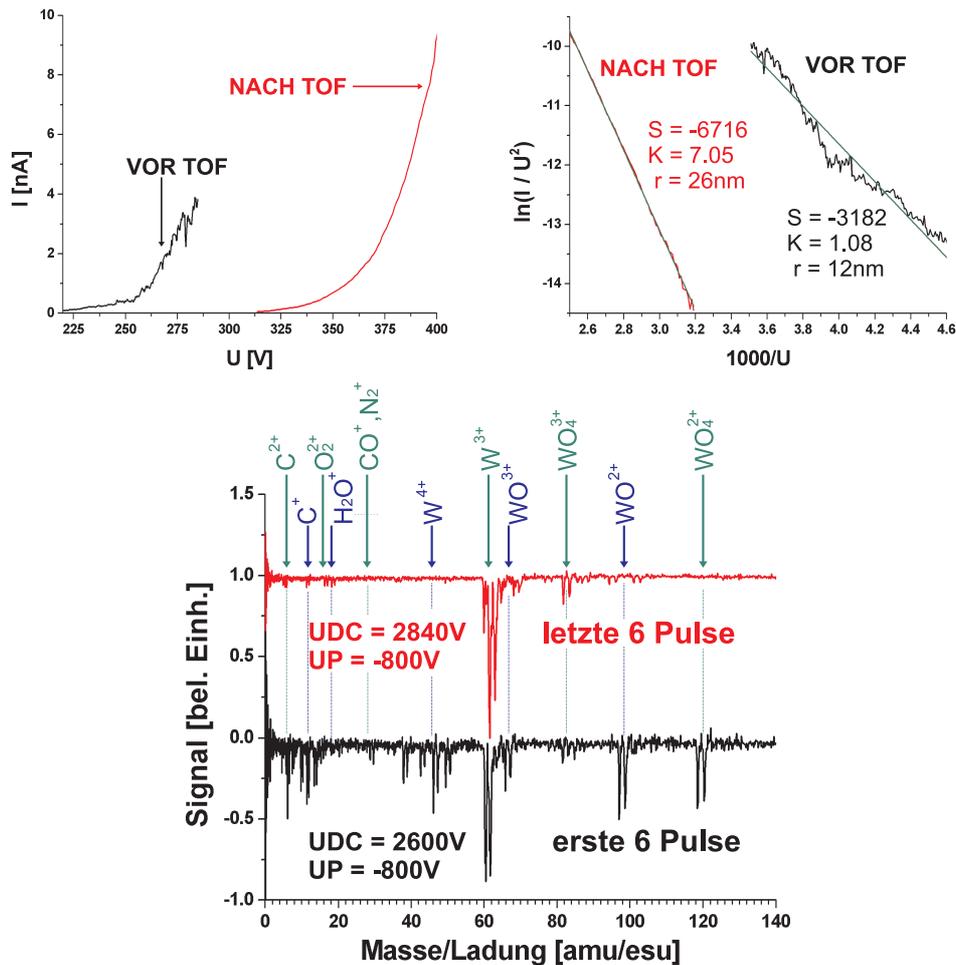


Abbildung 6.16: Oben links: Feldemissionsmessungen vor- und nach 40 TOF-Pulsen. Oben rechts: Entsprechende Fowler-Nordheim Plots zur Abschätzung des Spitzenradius. Unten: Kalibriertes Massenspektrum der Summe der ersten sechs (schwarz) sowie der letzten sechs (rot) der 40 Pulse.

- Unmittelbar nach dem Einschleusen wurde eine erste Feldemissionsmessung

der Spitze durchgeführt. Die Messung (schwarzer Graph oben in Abbildung 6.16) zeigt sich schon als bemerkenswert stabil, so dass eine erste, grobe Abschätzung des Spitzenradius durch die Steigung des Fowler-Nordheim Fits einen Spitzenradius von 12nm ergab. Der Druck dabei betrug $5.4 \cdot 10^{-10}$ mbar. Dieser Druck gewährleistet, dass die Spitze nach der Präparation einige Stunden lang stabil bleibt.

- Zur Präparation der Spitze wurde diese 40 mal gepulst. Die ersten Signale der TOF-Analyse erschienen bei den Spannungen $U_{DC} = 2'600V$ und $U_P = -800V$, typischerweise rund eine Grössenordnung mehr, als bei der Feldemission. Immer wenn kein Signal zu sehen war, wurde die Spannung U_{DC} an der Spitze in Schritten von 10 V langsam bis auf den Endwert 2840V erhöht. Unten in der Abbildung 6.16 ist das kalibrierte TOF-Spektrum der ersten sechs aufsummierten Pulse (schwarz) sowie der letzten sechs aufsummierten Pulse (rot) zu sehen. Beide Signale sind normiert. Beim Vergleich fällt auf, dass während der ersten Pulse viele verschiedene Massen detektiert werden, welche mit der Zeit allmählich verschwinden. In der Summe der letzten sechs Pulse verbleiben hauptsächlich Wolfram W^{3+} , Kohlenstoff sowie etwas Wolframoxid WO_4^{3+} .
- Die anschliessende Messung der Feldemission wie sie Abbildung 6.16 oben zeigt (rot), lässt auf eine sehr gute Stabilität der Spitze schliessen. Aus dem Fowler-Nordheim Plot entnimmt man, dass sich der Radius der Spitze durch die TOF-Analyse etwa verdoppelt hat.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Spitze mit allen drei Präparationsmethoden stabilisiert und gereinigt werden kann. Die Effizienz der ersten Methode ist stark druckabhängig. Vergleicht man die Effizienz der drei Methoden, so stellt sich heraus, dass die letzten beiden Methoden zu sehr vergleichbaren Ergebnissen führen, während die Stabilität der Spitze bei der ersten Präparationsmethode vergleichsweise von kurzer Dauer ist. Die dritte Methode hat für unsere Applikation allerdings den entscheidenden Vorteil, dass die Spitze nicht geheizt wird. Bei geklebten Spitzen ist sie die beste Wahl.

6.1.3 Spitzen mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen

Auf der Suche nach stabilen Spitzen mit einem möglichst kleinen Krümmungsradius sollten Kohlenstoff-Nanoröhrchen, auch carbon nanotubes genannt, nicht ausser Betracht gelassen werden. Kohlenstoff-Nanoröhrchen bestehen aus einer (singlewall carbon nanotube) oder mehreren (multiwall carbon nanotube) aufgerollten Kohlenstoffschichten. Diese Materialien zeichnen sich durch viele besondere Eigenschaften aus: Hervorragende mechanische Stabilität, gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, um nur einige zu nennen [87, 88]. Kohlenstoff-Nanoröhrchen werden zur Herstellung von homogenen „kalten elektronenemittern“ eingesetzt, wie sie beispielsweise für Bildschirme benötigt werden [46, 89]. Entsprechend gross ist das Interesse, dieses Material als AFM- oder STM-Spitze zu verwenden [90, 91, 92]. Dadurch, dass Kohlenstoff-Nanoröhrchen sehr lang und dünn sind, kann beim AFM der Beitrag langreichweitiger Kräfte verringert werden, was der Auflösung zugute kommt. In unserem Fall sollte untersucht werden, ob sich Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Spitzen für AFM wie auch für Flugzeit-Massenspektrometrie eignen. Zu diesem Zweck wurden mehrere Serien von Wolframspitzen nach der ersten Methode in Abschnitt 6.1.1 hergestellt und zunächst unter UHV-Bedingungen mittels Feldemission untersucht. Als Versuchsaufbau diente damals das in Abbildung 5.5 im Abschnitt 5 gezeigte Provisorium, welches nebst Feldemission und TOF-Analysen lediglich erlaubte, die Spitzen durch Direktstromheizung auszuglühen. Ein AFM in derselben UHV-Kammer stand damals noch nicht zur Verfügung. Der Radius der Spitzen lag in der Regel zwischen 50 und 200nm, also deutlich höher als bei den mit dem Duallamellae-Verfahren hergestellten Spitzen. Entsprechend hoch waren die Spannungen, welche für Feldemission und TOF-Analysen angelegt werden mussten. Die im UHV gereinigten und charakterisierten Spitzen wurden zum Aufwachsen der Kohlenstoff-Nanoröhrchen ausgeschleust. Die Kohlenstoff-Nanoröhrchen wurden in einem CVD-Prozess³ in einem Ofen aus Quarzglas aufgewachsen. Der CVD-Prozess, welcher zum Aufwachsen der in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoff-Nanoröhrchen verwendet wurde, besteht aus folgenden Schritten:

1. Die Spitzen werden auf einem Macorstück in das Ofenrohr aus Quarzglas gebracht. Vor dem Aufheizen wird das Rohr mit Argon gespült. 1058 cm³/min Edelgas durchströmen das Rohr während des gesamten Prozesses bis zur Abkühlung.
2. Ist die Temperatur von 840°C erreicht, werden dem Argon während fünf Minuten 10 cm³/min Ethylen und 690 cm³/min Wasserstoff beigemischt. Das Ethylen dient dabei als Kohlenstoffquelle zum Wachsen der Kohlenstoff-Nanoröhrchen.
3. Nach fünf Minuten werden Ethylen- und Wasserstoffzufuhr unterbrochen

³Englisch: CVD = Chemical Vapor Deposition.

und der Ofen wird ausgeschaltet. Die Spitzen sind nun mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen bewachsen und können dem ausgekühlten Ofen entnommen werden.

Weil aus Versuchen mit Siliziumcantilevern bekannt war, dass Kohlenstoff-Nanoröhrchen nicht auf allen Materialien wachsen, wurden die ersten Wolframspitzen zuvor mit 3nm Eisen bedampft, welches im Fall von Silizium als Katalysator wirkt und die Bildung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen erst ermöglicht. Bald wurde jedoch festgestellt, dass die Kohlenstoff-Nanoröhrchen auf Wolfram genauso gut wachsen wie auf Eisen, d.h. das Aufdampfen des Eisens zeigte keinen sichtbaren Einfluss auf das Wachstumsverhalten der Kohlenstoff-Nanoröhrchen und konnte daher für weitere Experimente mit Wolframspitzen entfallen. Nach dem CVD-Prozess wurden die Wolframspitzen unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dabei zeigten die meisten Spitzen eine Schicht von tausenden Kohlenstoff-Nanoröhrchen, welche jeweils vom Schaft der Spitze abstehen. Nach dem CVD-Prozess zeigten die meisten Spitzen starke Deformationserscheinungen, wie sie in Abbildung 6.17 zu sehen sind. Vor dem CVD-Prozess waren die Spitzen gerade, so dass nur SEM-Bilder vom vordersten Teil vorhanden sind. Bei einzel-

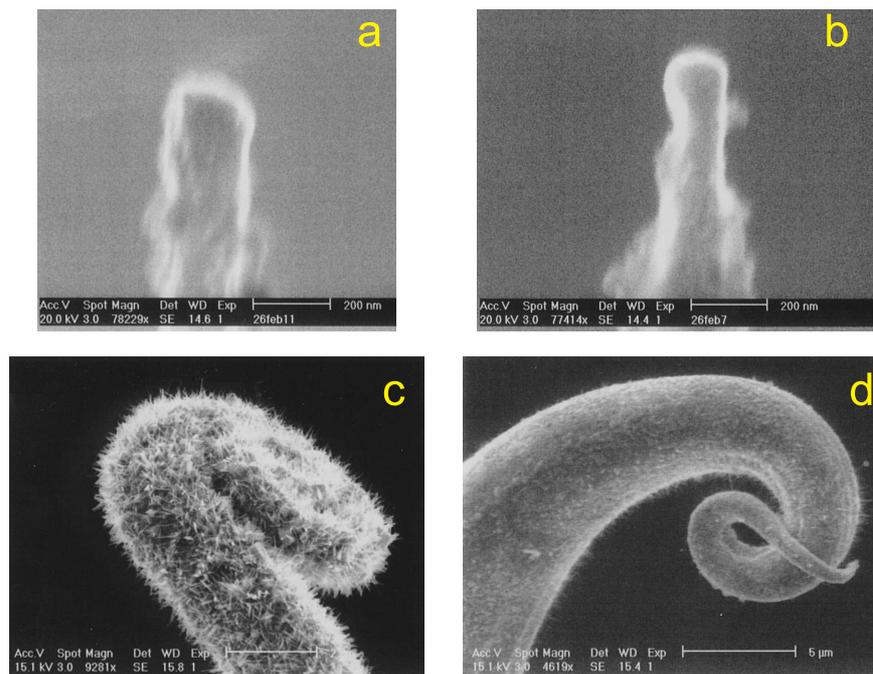


Abbildung 6.17: SEM-Bilder von elektrochemisch geätzten Wolframspitzen (a) und (b) vor dem CVD-Prozess. (c) und (d) zeigen die gleichen Spitzen nach dem CVD-Prozess.

nen Spitzen konnten die Kohlenstoff-Nanoröhrchen ohne bemerkenswerte mecha-

nische Verformungen der Spitze aufgebracht werden. Eine solche Spitze zeigt Abbildung 6.18. Deutlich zu sehen ist der Teppich aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen, welche die Spitze nach dem CVD-Prozess bedeckt. Die mechanischen Deforma-

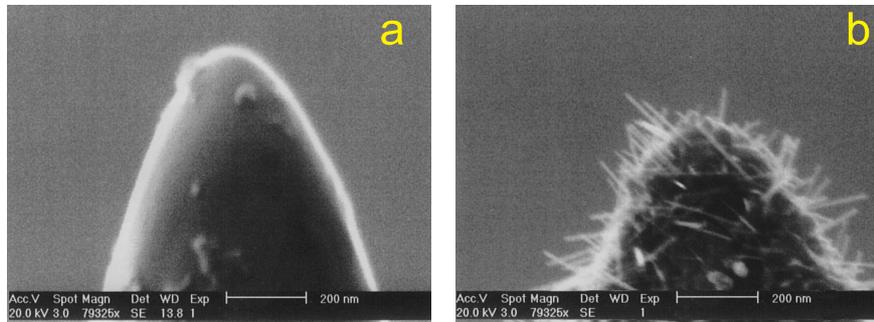


Abbildung 6.18: Die gleiche Spitze vor (a) und nach dem CVD-Prozess. im Gegensatz zu den Spitzen aus Abbildung 6.17 zeigte diese Spitze keine mechanischen Deformationserscheinungen.

tionen können mehrere Ursachen haben:

- Da die Spitzen aus geglühtem, 0.2mm dicken polykristallinen Wolframdraht hergestellt wurden, ist es möglich, dass die Spitze innere mechanische Spannungen aufweist, welche eine Verbiegung der Spitze während der Erwärmung im CVD-Prozess verursachen. Diese mechanischen Spannungen können durch das Biegen oder Ablängen des Wolframdrahtes vor dem Ätzprozess entstanden sein. Für dieses Argument spricht auch die Tatsache, dass derartige Deformationen auch bei einer Spitze beobachtet wurden, welche unter UHV-Bedingungen ausgeglüht wurde (vgl. Abbildung 6.3).
- Einmal geätzte Spitzen reagieren sehr empfindlich auf mechanische Erschütterungen. Das Ablängen einer schon geätzten Spitze mit einem Seitenschneider kann zu vergleichbaren Erscheinungen führen.

Die erfolgreich bewachsenen Spitzen, welche keine zu starken Deformationserscheinungen aufwiesen, wurden anschliessend wieder auf einen Spitzenhalter montiert und ins UHV eingeschleust. Anschliessende Feldemissionsmessungen zeigten ausnahmslos ein sehr unstabiles Verhalten. Allerdings konnten durch die Kohlenstoff-Nanoröhrchen die erforderlichen Spannungen deutlich gesenkt werden. Abbildung 6.19 vergleicht das Emissionsverhalten der Spitze aus Abbildung 6.18 vor- und nach dem CVD-Prozess. Unmittelbar nach dem Ätzvorgang war die Feldemission erwartungsgemäss verhältnismässig unstabil, wie es Abbildung 6.2 zeigt. Vor dem CVD-Prozess wurde die Spitze bei einem Druck von $1.8 \cdot 10^{-9}$ mbar mit einem Strom von 7.5A während rund einer Sekunde ausgeglüht. Erst dadurch konnte ihr Emissionsverhalten so stabilisiert werden, wie

es in Abbildung 6.19 zu sehen ist. Der Vergleich der Feldemissionsmessung mag dadurch problematisch sein, dass die Spitze zwischen beiden Messungen an Luft war und daher nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Spitze durch Adsorbate verunreinigt wurde, welche das Emissionsverhalten ebenfalls beachtlich beeinflussen können. Obwohl das TOF-Massenspektrometer zur Zeit dieser Experimente

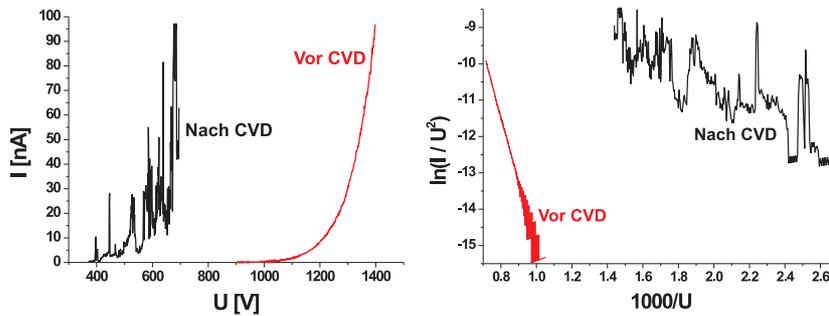


Abbildung 6.19: Vergleich des Feldemissionsverhalten einer Spitze vor- und nach einem CVD-Prozess.

vor allem was die Ansteuerung mit Labview noch in den Kinderschuhen steckte, konnten einzelne Pulse -wenn auch von Hand- vom Oszilloskop eingelesen werden. Die Hochspannungen wurden für jede Pulsserie fix eingestellt, und manuell in 50V-Schritten so lange erhöht, bis ein Signal auf dem Oszilloskop zu beobachten war. Allen Messungen gemeinsam war, dass von der Spitze bis zu recht hohen Spannungen kein Material desorbiert werden konnte. Abbildung 6.20 veranschaulicht die TOF-Messungen: Bei einer Pulsamplitude von $U_P = -1'200\text{V}$ und einer Spannung an der Spitze von $U_{DC} = 3'450\text{V}$ blieb der Ionendetektor ohne jedes Signal. Eine weitere Erhöhung der Gleichspannung um 50V brachte schliesslich die Spitze zum explodieren. Bei den meisten Experimenten konnte die Spitzenspannung nicht korrekt eingestellt werden. Entweder es waren keine Ionen zu beobachten, oder die Spitze explodierte. Nach diesen erfolglosen Experimenten lag die Schwelle für Feldemission über 2000V, die Spitze war somit unbrauchbar geworden. Das anschliessend aufgenommene SEM-Bild zeigt, dass die Spitze so etwas wie geschmolzen war (rechts in Abbildung 6.20). Jedenfalls sind keine Kohlenstoff-Nanoröhrchen mehr zu sehen. Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung ist die Annahme, dass die Kohlenstoff-Nanoröhrchen hochohmig mit dem Metall der Spitze verbunden sind. Bei der TOF-Analyse wird sich ein beachtlicher Elektronenstrom von der lokalen Elektrode zur Spitze einstellen (backsputtering), welcher zur Erwärmung und Zerstörung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen geführt haben könnte. Erst bei späteren Experimenten wurde -ausgehend von dieser Vermutung- auch die Gleichspannung mit einem Hochspannungsschalter nur im Moment des Pulses auf die Spitze gegeben. Dies brachte eine erhebliche

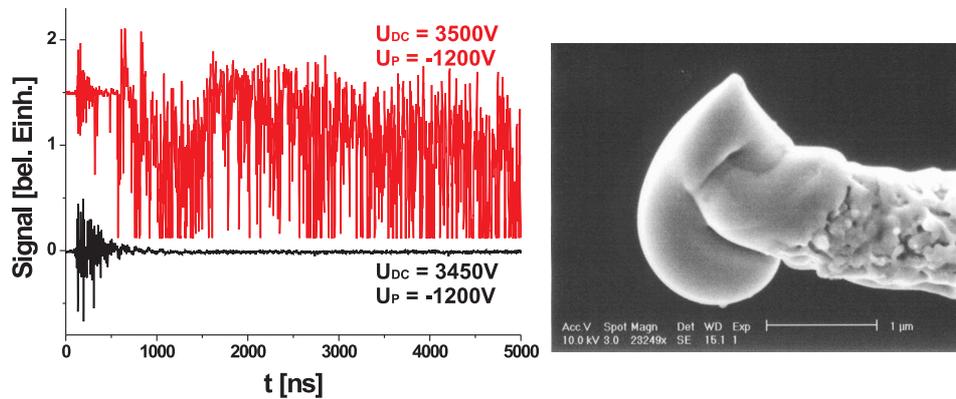


Abbildung 6.20: links: unkalibrierte TOF-Messungen der in Abbildung 6.18 rechts gezeigten Wolframspitze. Rechts: SEM-Bild nach der TOF-Analyse

Verlängerung der Lebensdauer der Spitzen mit sich. Allerdings wurden aus Zeitgründen keine mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen bewachsenen Spitzen mit der neuen Anordnung untersucht.

6.1.4 Entwicklung des TOF-Cantilevers

Wie in der Einleitung erwähnt, wurde die Entwicklung des TOF-Cantilevers parallel zum Entwurf des TOF-AFM in Angriff genommen. Die in der Einleitung in Abbildung 1.2 gezeigte Prinzip des TOF-Cantilevers musste die Anforderungen für dynamisches AFM sowie für TOF gerecht werden. Nachfolgend werden einzelne Aspekte, welche für den Betrieb des Cantilevers von Bedeutung sind, diskutiert. Sämtliche, mit dem Cantilever durchgeführten Messungen sind im Abschnitt 6.3 zusammengestellt, so dass sich dieses Kapitel dem Aufbau und Steuerung des Cantilevers widmen kann.

Federkonstante: Um einen einwandfrei funktionierenden dynamischen AFM-Sensor zu haben, sollte dessen Federkonstante zwischen 10 und 100N/m liegen, damit eine Oberfläche mit kleinen Amplituden abgebildet werden kann, ohne dass die Spitze des Cantilevers durch die attraktiven Kräfte in die Probe springt („snap into contact“). Diese Forderung steht in direktem Widerspruch zur verlangten Biegebarkeit des Cantilevers. Eine Aufteilung in einen separaten Biegemechanismus und einen daran angesetzten Cantilever, wie sie in Abbildung 1.2 gezeigt ist, bringt ebenfalls keine Verbesserung, da dies zwei in Serie angeordneten Federn entspricht. Wegen

$$\frac{1}{k_{tot}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \quad (6.1)$$

wird die Federkonstante k_{tot} des Gesamtsystems stets kleiner ausfallen, als die kleinste der Federkonstanten k_1 bzw. k_2 . Daher wurde der Biegemechanismus direkt in den Cantilever integriert. Als Kompromiss wurde eine Federkonstante von $k = 2\text{N/m}$ gewählt. Dies bedingt, dass im dynamischen AFM-Modus mit sehr grossen Amplituden gemessen werden muss.

Lokale Elektrode: Damit die Verbiegung des Cantilevers zu gunsten der Federkonstante möglichst gering gehalten werden kann, sollte die Elektrode möglichst klein und dünn sein und nahe bei der Spitze liegen. Zudem sollte die lokale Elektrode aus Aluminium oder Kupfer gefertigt sein [63, 93]. Herstellungsbedingt wurde eine aus aluminiumbeschichtetem Silizium fabrizierte lokale Elektrode mit einem Innendurchmesser von $20\mu\text{m}$ und einem gleichdicken Rand vorgesehen. Damit muss der Cantilever um *mindestens* $30\mu\text{m}$ ausgelenkt werden können, sollte die lokale Elektrode im AFM-Modus die Probenoberfläche nicht berühren.

Verbiegung des Cantilevers: Um die lokale Elektrode im AFM-Modus in sicherer Distanz von der Probe zu behalten, wurde eine Auslenkung des Cantilevers von $80\mu\text{m}$ gefordert. Bei einer Federkonstante von $k = 2\text{N/m}$ müsste ein Aktuatormechanismus zur Verbiegung des Cantilevers eine Kraft von mindestens

$160\mu\text{N}$ aufbringen können. Als mögliche Aktuationsmechanismen für diese Bewegung wurden die vier in Abbildung 6.21 skizzierten Prinzipien in Erwägung gezogen.

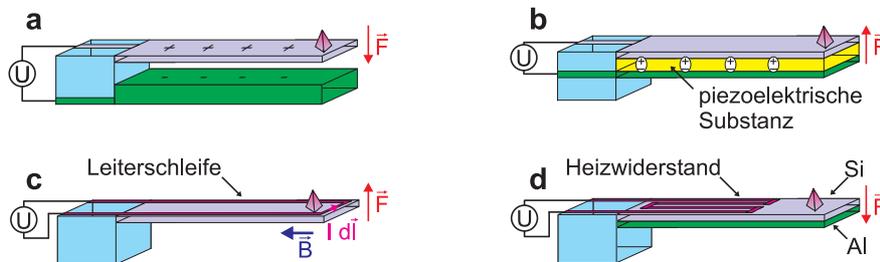


Abbildung 6.21: (a) Elektrostatische Auslenkung (b) Piezoelektrische Auslenkung (c) Elektromagnetische Auslenkung und (d) Auslenkung mittels Bimorph.

Die elektrostatische Auslenkung (a) wäre in der Realisation am einfachsten, jedoch erweist sich diese Methode als problematisch, weil sich nicht ausschliessen lässt, dass der Cantilever auf die anziehende Rückplatte schnappt und damit einen Kurzschluss verursacht. Zudem können die dabei auftretenden starken elektrischen Felder die Trajektorien der von der Spitze desorbierten Ionen ungünstig beeinflussen. Die piezoelektrische Auslenkung (b) erwies sich die Mikrofabrikation als problematisch, so dass auch von dieser Methode abgesehen werden musste. Für eine elektromagnetische Aktuation (c) wird die Biot-Savart-Kraft $d\vec{F}_B = I d\vec{l} \times \vec{B}$ eines stromdurchflossenen Leiters in einem Magnetfeld ausgenutzt. Obwohl diese Methode aus Sicht der Mikrofabrikation sehr einfach realisierbar wäre, müsste erstens ein Magnetfeld im UHV implementiert werden und zweitens wären -wegen der kleinen Driftgeschwindigkeit der Elektronen- sehr grosse Ströme erforderlich. Zudem wird das Magnetfeld die Trajektorien der Ionen beeinflussen. Bei einem $50\mu\text{m}$ breiten Cantilever und einem Magnetfeld von 1T müsste im Leiter ein Strom von 3.2A fließen, um eine Kraft von $100\mu\text{N}$ auf den Leiter zu erzeugen. Schon deshalb musste auch diese Methode verworfen werden. Die vierte Auslenkungsmethode (d) nutzt -wie ein Bimetal- die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α zweier Materialien aus. Diese Methode weist den Nachteil auf, dass der Cantilever erwärmt wird, was beim AFM zu unerwünschten Driftbewegungen führen kann und beim TOF unerwünschte Diffusionsbewegungen des transferierten Probematerials beschleunigt. Gegenüber den anderen Methoden hat die Bimorphstruktur jedoch den Vorteil einer einfach kontrollierbaren Auslenkung. Desweiteren ist die Implementierung aus Sicht der Mikrofabrikation verhältnismässig einfach. Für den TOF-Cantilever wurden die beiden Materialien Aluminium $\alpha_1 = 23.8 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ und Silizium $\alpha_2 = 2.6 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ verwendet. Die Auslenkung z einer Bimorphstruktur der Länge x berechnet sich

aus der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 z}{dx^2} = 6(\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{d_1 + d_2}{K d_2^2} \right) \Delta T \quad (6.2)$$

mit den Randbedingungen $z(x = 0) = 0$ und $\frac{dz}{dx}|_{x=0} = 0$. Dabei bedeuten d_1 und d_2 die Dicke des Siliziums bzw. des Aluminiums und ΔT steht für die Temperaturdifferenz, welche zur Verbiegung z führt. Die Konstante K ist durch die Materialdicken sowie die Elastizitätsmodule $E_1 = 69\text{GPa}$ für Aluminium und $E_2 = 162\text{GPa}$ für Silizium gegeben:

$$K = 4 + 6\frac{d_1}{d_2} + 4\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 + \frac{E_1}{E_2}\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^3 + \frac{E_2 d_2}{E_1 d_1}. \quad (6.3)$$

Durch zweimalige Integration von Gleichung 6.2 folgt für die Verbiegung z als Funktion der Balkenlänge x

$$z(x) = 3(\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{d_1 + d_2}{K d_2^2} \right) \Delta T \cdot x^2. \quad (6.4)$$

Diese Gleichung erlaubt die Berechnung der Länge des Cantilevers bei gegebenen Materialdicken und Betriebstemperaturen. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes von Aluminium (660°C) wurde die maximale Temperaturdifferenz auf 300°C festgelegt. Für eine maximale Auslenkung von $80\mu\text{m}$, muss der Cantilever mindestens $400\mu\text{m}$ lang sein, wie er in Abbildung 6.27 zu sehen ist.

Um die Wärmeproduktion des Cantilevers durch die Verbiegung so gering wie möglich zu halten, wurde bei der Mikrofabrikation des Cantilevers die Bimorph-Struktur bei erhöhten Temperaturen hergestellt, so dass der Cantilever in kaltem Zustand gegenüber der Elektrode nach oben gebogen ist. In dieser Position befindet sich der Cantilever im AFM-Modus. Was Funktionssicherheit anbelangt, ist die Variante (d) die meistversprechende. So wurde diese Variante in den Cantilever implementiert. Da die Auslenkung proportional zur Temperatur des Cantilevers ist, wird die Auslenkung eines Cantilevers zweckmässigerweise über die im integrierten Heizwiderstand dissipierte Leistung gesteuert. Da davon ausgegangen werden kann, dass sich der Widerstand mit der Temperatur ändert, wurde ein analoger PI-Regelkreis aufgebaut, mit welchem die Leistung im Heizwiderstand auf einem Sollwert konstant gehalten werden kann. Dazu werden Strom und Spannung über dem Heizwiderstand des Cantilevers gemessen und dem Analogmultiplizierer AD534 von Analog Device zugeführt. Das Produkt wird mit dem Sollwert verglichen und das Fehlersignal einem PI-Regler zugeführt, wie dies in Abbildung 6.22 zu sehen ist. Die gesamte Schaltung wird von zwei 9V Batterien versorgt, wodurch die Schaltung erdfrei ist. Über einen Optokoppler wird die Heizleistung vom Referenzwiderstand R_{Ref} auf den Cantilever umgeschaltet. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass der Regler stets in der Nähe seines Arbeitspunktes arbeitet und nie in Sättigung läuft. Nur so lässt sich ein rasches

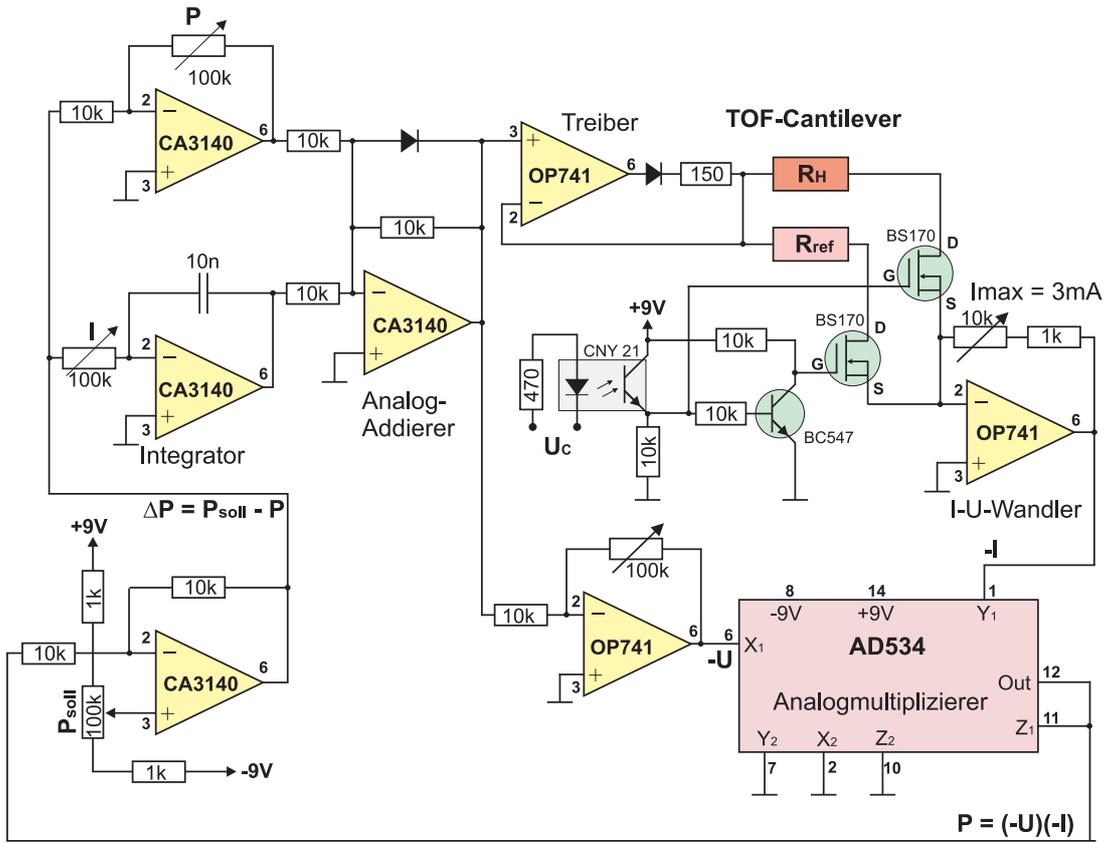


Abbildung 6.22: Schaltplan des analogen PI-Leistungsreglers zur Steuerung des Akutators.

Umschalten sicherstellen. Da die Schaltung von der Umgebung galvanisch isoliert ist, ist ein Umschalten zwischen den Hochspannungen beim TOF und den Niederspannungen beim AFM gewährleistet, ohne dass die Schaltung vom Cantilever getrennt werden muss.

Messung der Auslenkung: Das Drehgelenk des TOF-AFMs erschwert die Verwendung einer optischen Auslesung der Auslenkung des Cantilevers. Dies war einer der Gründe, weshalb die Auslesung des Cantilevers über einen integrierten Piezowiderstand ausgelesen werden sollte. Somit konnte eine aufwändige Optik entfallen, und die lokale Elektrode des Cantilevers kann, ohne weitere Aspekte berücksichtigen zu müssen, auf die MCP ausgerichtet werden. Die Auslesung des Signals erfolgt über eine Widerstandsmessung mittels Wheatstonebrücke, wie es in Abbildung 6.23 dargestellt ist. Die erste Verstärkerstufe mit dem Instrumentenverstärker AD620 von Analog Device wurde zwecks Verbesserung des Signals unmittelbar beim Cantilever im UHV angeordnet (vgl. Abbildung 5.17). Das damit um den Faktor 100 verstärkte Signal wird ausserhalb des UHV Systems von wei-

teren, variablen Verstärkerstufen nochmals bis zu 1000 mal nachverstärkt, bevor es einem Sallen-Key-Tiefpassfilter 2.Ordnung [37] mit einer Grenzfrequenz von 50kHz zugeführt wird. Nur so lässt sich bei einer Sensitivität von $6.7 \cdot 10^{-7} \text{nm}^{-1}$ eine Messung der Auslenkung des TOF-Cantilevers im nm-Bereich erreichen. Damit

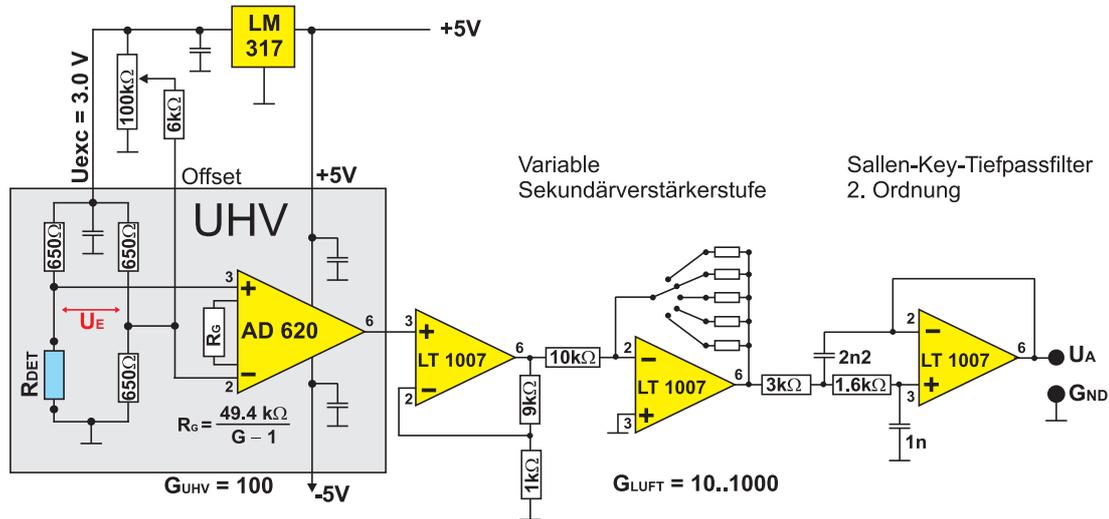


Abbildung 6.23: Schaltplan des Verstärkers zur Messung der Auslenkung des Cantilevers.

eine Auslenkung des Cantilevers von 1nm bequem gemessen werden kann, muss diese am Ausgang des Verstärkers eine Spannungsänderung von 50mV hervorrufen. Daher soll an dieser Stelle die dazu erforderliche Verstärkung berechnet werden: Damit der 650Ω Piezowiderstand R_{DET} im Cantilever nicht massgeblich zur Erwärmung beiträgt, darf die Versorgungsspannung U_{Exc} der Wheatstonebrücke höchstens 3V betragen. Eine Verbiegung des Cantilevers um Δz führt zu einer Widerstandsänderung ΔR . Diese verstimmt die Wheatstonebrücke um die Eingangsspannungsdifferenz

$$\Delta U_E = \left(\frac{R_{DET} + \Delta R}{R_1 + R_{DET} + \Delta R} - \frac{R_{DET}}{R_1 + R_{DET}} \right) \cdot U_{Exc}. \quad (6.5)$$

Unter Verwendung, dass $\Delta R \ll R_{DET}$ ist, erhalten wir

$$\frac{\Delta U_E}{\Delta R} = \frac{R_1 U_{Exc}}{(R_1 + R_{DET})^2} \cong 1.2(\text{mV}/\Omega). \quad (6.6)$$

Die in Abbildung 6.23 skizzierte Schaltung verstärkt diese Spannungsdifferenz um den Faktor $G = G_{UHV} \cdot G_{Luft}$. Setzen wir desweiteren die Definition

$$s = \frac{\Delta R}{R_{DET} \cdot \Delta z} \quad (6.7)$$

für die Sensitivität s des Cantilevers in Gleichung 6.6 ein, so erhalten wir den Zusammenhang zwischen der Auslenkung und der Änderung des Ausgangssignals des Verstärkers:

$$\frac{\Delta U_A}{\Delta z} = \frac{s \cdot G \cdot R_1 \cdot R_{DET} \cdot U_{Exc}}{(R_1 + R_{DET})^2}. \quad (6.8)$$

Für die gewünschte Mindestsensitivität von 50mV/nm wäre demnach mit einer Sensitivität $s = 6.7 \cdot 10^{-7} \text{nm}^{-1}$ des Cantilevers eine Gesamtverstärkung von $G = 99500$ erforderlich. Dies ist in der Praxis nur schwer auf eine stabile Art und Weise zu realisieren. Die Verstärkerschaltung aus Abbildung 6.23 wurde bei $G = 50000$ auf dessen Stabilität hin untersucht. Dazu wurden zunächst die beiden differentiellen Eingänge Pin 2 und Pin 3 des AD620 kurzgeschlossen (Messung (a) in Abbildung 6.24). Als nächstes wurde die Wheatstonebrücke in Betrieb genommen: Anstatt eines TOF-Cantilevers wurde ein 650Ω Widerstand auf einen Probenhalter montiert, und in den Spitzenhalter des AFMs eingesetzt. Eine Weile nach deren Abgleich wurde abermals das Ausgangssignal als Funktion der Zeit beobachtet (Messung (b) in Abbildung 6.24). Schliesslich wurde der Ersatzwiderstand im UHV durch einen TOF-Cantilever ersetzt. Nachdem sich die Schaltung etwas stabilisiert hatte, wurde abermals die gleiche Messung durchgeführt (Messung (c) in Abbildung 6.24). Deutlich zu erkennen ist, dass das durch den Cantilever

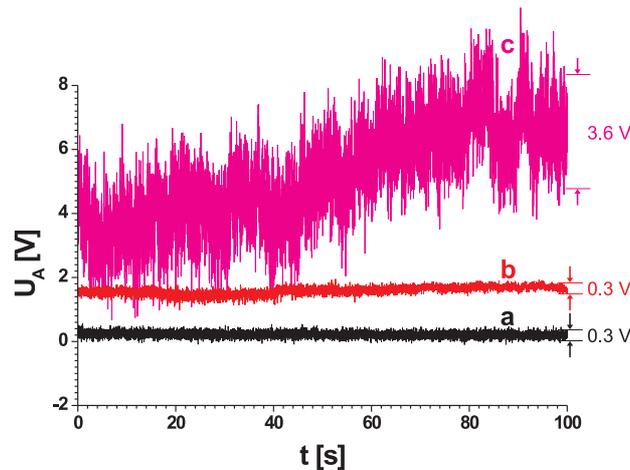


Abbildung 6.24: Messung des Rauschens und der Stabilität der Schaltung aus Abbildung 6.23 mit $G = 50000$. (a) Ohne Wheatstone-Brücke. (b) Mit Wheatstone-Brücke und einem Ersatzwiderstand für R_{DET} im UHV. (c) mit TOF-Cantilever.

verursachte Rauschen gut einen Faktor 10 über dem Rauschpegel des Ersatzwiderstandes liegt. Bedingt durch dieses Rauschen wurden die Verstärkung auf Kosten der Sensitivität für die im Abschnitt 6.3 beschriebenen AFM-Messungen um einen Faktor 5 bis 10 verringert. Ursache für dieses Rauschen dürfte unter

anderem eine durch die Messschaltung bedingte Temperaturerhöhung im integrierten Piezowiderstand sein. Das thermische Rauschen eines Widerstandes ist proportional zu \sqrt{T} , was alleine aber den Faktor 10 im Rauschen nicht erklären vermag. Das mechanische Rauschen des Cantilevers liefert ebenfalls einen Beitrag zum Rauschen, der nicht vernachlässigt werden kann. Dieser Umstand schränkt die Sensibilität des Cantilevers deutlich ein. Aus diesem Grund wurde bei der zweiten Serie von Cantilevern, welche sich noch im Herstellungsprozess befinden, die gesamte Wheatstone-Brücke auf dem Siliziumchip des Cantilevers integriert, so dass durch die differentielle Messung ein besseres Signal erwartet werden kann.

Hochspannungsfestigkeit: Aus Sicht der Mikrofabrikation stellen die zur TOF-Analyse erforderlichen Hochspannungen eine grosse Herausforderung dar. Zwischen lokaler Elektrode und Spitze muss eine Gleichspannung von mindestens 1kV angelegt werden können. Hinzu kommt der negative Puls. Diesem Umstand wurde durch die Verwendung eines SOI-Wafers⁴ mit einer $2\mu\text{m}$ dicken Oxidschicht Rechnung getragen. Zu Testzwecken wurde ein Stück dieses Wafers im UHV auf dessen Durchschlagsfestigkeit mit Strom-Spannungsmessungen geprüft. Dabei zeigte sich eine erhebliche Streuung zwischen den einzelnen Proben: Während bei einzelnen Proben der Durchschlag schon bei 700V erfolgte, blieben andere bis zu 2300V stabil. Bei Feldemissions- und TOF-Messungen mit den TOF-Cantilevern traten immer wieder Durchschläge auf, welche jeweils zur unmittlerbaren Zerstörung des Cantilevers führten.

Nach diesen allgemeinen Ausführungen, soll auf den mechanischen Aufbau der ersten Serie von TOF-Cantilevern näher eingegangen werden. Der Entwurf eines TOF-Cantilevers, wie er in der Einleitung beschrieben wurde, bereitete vor allem deshalb Probleme, weil die lokale Elektrode senkrecht zur Spitze stehen musste. Da photolithographische Mikrofabrikationsprozesse hauptsächlich zur Herstellung zweidimensionaler Schichtstrukturen verwendet werden, schien es zunächst unmöglich, die lokale Elektrode im selben Mikrofabrikationsprozess herzustellen wie der Cantilever. Entsprechend besteht die erste Serie der TOF-Cantilever aus drei Einzelteilen: Einer Grundplatte, welche den Cantilever wie auch die lokale Elektrode aufnimmt. Das Modul mit der lokalen Elektrode ist in Abbildung 6.25 skizziert. Der Innendurchmesser des Loches beträgt $20\mu\text{m}$. Der Hochspannungspuls wird an einen $7.3\mu\text{m}$ dicken Aluminiumring angelegt, welcher zwecks elektrischer Isolation auf einer $300\mu\text{m}$ dicken SiN Schicht aufgedampft ist.

Mit dem unteren, $980\mu\text{m}$ breiten Teil aus Silizium wird das Modul mit der in Abbildung 6.26 skizzierten Grundplatte verbunden. Die lokale Elektrode wird mittels elektrisch leitfähigem Klebstoff über die grosse gelbe Fläche aus Aluminium mit der auf der Grundplatte aufgedampften Aluminiumstruktur kontaktiert. Das Modul mit der lokalen Elektrode wird in die Aussparung der Grundplat-

⁴Englisch: SOI = Silicon-On-Insulator

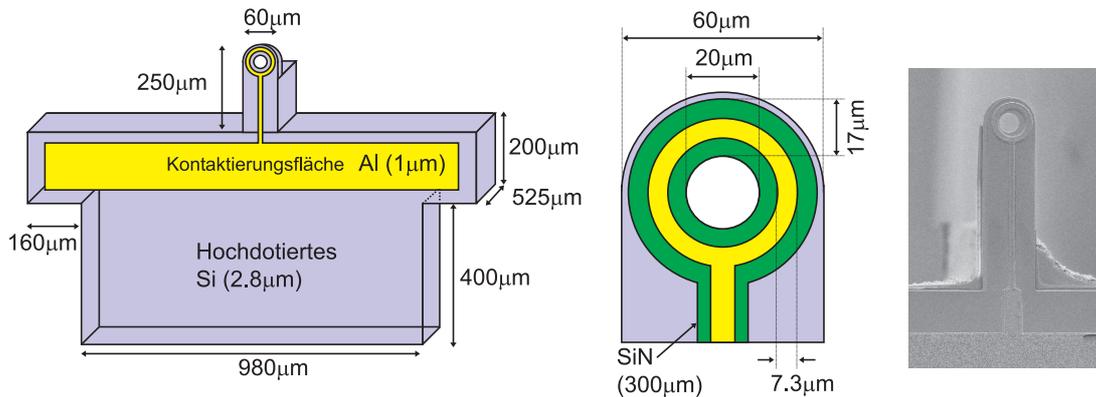


Abbildung 6.25: Links: Skizze des Moduls mit der lokalen Elektrode. Mitte: Details des Aufbaus der lokalen Elektrode. Rechts: SEM-Bild einer lokalen Elektrode.

te eingesetzt, während das in Abbildung 6.27 gezeigte Cantilever-Modul in der Vertiefung Platz findet.

Zur Steigerung der Biegsamkeit wurde eine Seite des $80\ \mu\text{m}$ breiten Cantilevers mit V-Kerben strukturiert. Der Heizwiderstand wurde durch Implantation von Bor im Silizium hergestellt. Zur elektrischen Isolation wurde unter dem Aluminium eine $300\ \text{nm}$ dicke SiN Schicht aufgebracht. Die Aussparung zwischen Cantilever und Spitze dient zur thermischen Entkopplung zwischen Spitze und heizbarem Rumpf des Cantilevers. Der vorderste Teil des Cantilevers besteht aus einer sogenannten „in-plane“-Spitze, also eine Spitze, welche -im Gegensatz zu „normalen“ Cantilevern- in der gleichen Ebene wie der Cantilever liegt. Die Spitze, deren Radius typischerweise unter $10\ \text{nm}$ liegt, ist somit zwar senkrecht zur lokalen Elektrode, beim AFM-Modus hingegen wird sie die Oberfläche unter einem flachen Winkel abstrastern. Dieser Kompromiss bringt eine signifikante Vereinfachung im Mikrofabrikationsprozess mit sich. Abbildung 6.28 zeigt den detaillierten Aufbau des Cantilevers. Die Aussparung zwischen Cantilever und Spitze dient zur thermischen Entkopplung zwischen Spitze und heizbarem Rumpf des Cantilevers.

Cantilever und lokale Elektrode werden im „Lego“ Verfahren nach der Herstellung mit UHV-kompatiblen Klebstoff unter zwei optischen Mikroskopen aufeinander ausgerichtet und mit der Grundplatte verklebt. Zunächst wird das Cantilever-Modul auf die Grundplatte geklebt. Die Aushärtung der lösungsmittelfreien UHV-kompatiblen Klebstoffe H77 und H20S von Epotek erfolgt durch Erwärmung der Klebstelle auf 150°C während mindestens einer Stunde. Zu diesem Zweck ist das in Abbildung 6.26 rechts sichtbare Heizwendel auf der Grundfläche des Cantilever-Chips vorgesehen. Nachdem der Cantilever auf der Grundplatte befestigt ist, wird das Modul mit der lokalen Elektrode mittels Mikromanipulatoren auf die Spitze des

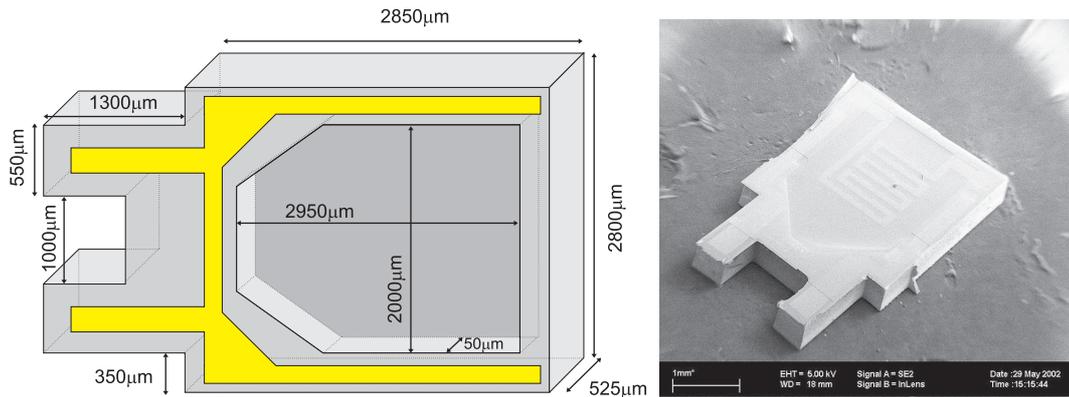


Abbildung 6.26: Links: Skizze der Grundplatte des TOF-Cantilevers: Die Aussparung links dient zur Aufnahme des Moduls der lokalen Elektrode. In der Vertiefung wird das Cantilever-Modul eingesetzt. Foto einer Grundplatte: Der Heizwendel dient zum Aushärten des Klebstoffes.

Cantilevers ausgerichtet. Eine korrekte Ausrichtung bezüglich allen drei Raumrichtungen ist nur möglich, wenn der Vorgang gleichzeitig durch zwei Binokulare beobachtet wird. Mit einem zweiten Mikromanipulator wird nun etwas elektrisch leitender Klebstoff an die Übergangsstelle gegeben, so dass eine Kontaktierung der lokalen Elektrode mit der Aluminiumstruktur (gelb in Abbildung 6.26) sichergestellt ist. Damit der Klebstoff ausgehärtet werden kann, ohne die Anordnung bewegen zu müssen, wurde das ganze auf einer Heizplatte durchgeführt. Dieser Prozess entpuppte sich als weit problematischer als zunächst angenommen: Auf kleinen Längenskalen verursacht die Viskosität des Klebstoffes grosse Probleme bei der Stabilisierung der einzelnen Komponenten: Der Aushärtungsprozess verflüssigt den Klebstoff, was zu einer unerwünschten Verschiebung der ausgerichteten Komponenten führt. Entsprechend waren nach dem Aushärten des Klebstoffes nur die wenigsten Cantileverspitzen vor der lokalen Elektrode zentriert. Hinzu kommt, dass die Ausrichtung der lokalen Elektrode sehr viel Zeit in Anspruch nimmt und die Entfernung zwischen Spitze und lokaler Elektrode nur mit ungenügender Genauigkeit definiert werden kann. Abbildung 6.29 zeigt einen erfolgreich zusammengesetzten TOF-Cantilever. Für erste Versuche wurde für AFM-Zwecke entweder die lokale Elektrode ganz weggelassen oder aber die Spitze zum Vornherein vor der lokalen Elektrode zentriert.

Viele der Cantilever konnten nach dem Zusammensetzen jedoch nur für Teilerperimente verwendet werden, weil die sich die Ausrichtung der Spitze gegenüber der lokalen Elektrode durch den Klebvorgang verschoben hatte. Abbildung 6.30 zeigt einige dieser Cantilever. Um die TOF-Cantilever ins TOF-AFM einzusetzen, sind die Spitzenhalter mit vier unabhängigen Kontakten gedacht, wie sie in Abbildung 5.10 in Abschnitt 5.3 skizziert sind. Dazu wurde ein fertig zu-

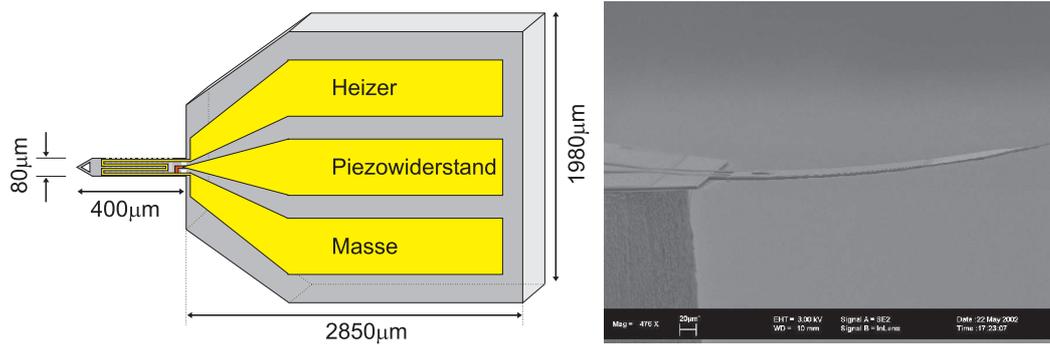


Abbildung 6.27: Links: Schema des Cantilever-Moduls. Rechts: SEM-Bild eines TOF-Cantilevers. Die Verbiegung des Cantilevers wird durch das Aufdampfen des Aluminiums bei erhöhten Temperaturen erreicht.

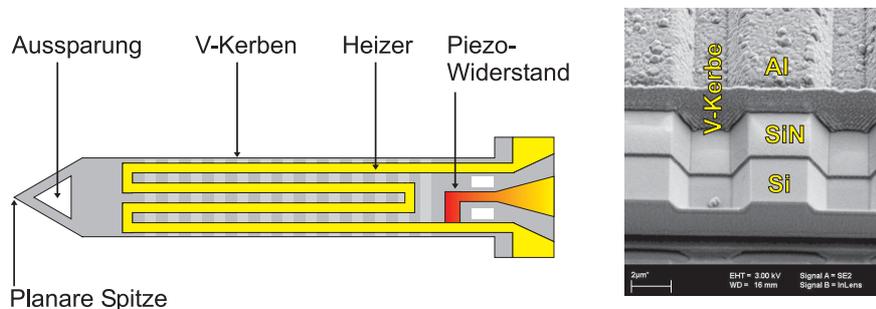


Abbildung 6.28: Links: Schema des Cantilevers. Übersichtshalber wurde die Schichtstruktur aus Si-SiN und Al im Schema unterschlagen. Rechts: SEM-Bild der V-Kerben.

sammengesetzter TOF-Cantilever auf einen 5×6 mm grossen, 0.5mm dicken PCB-Chip⁵ geklebt und anschliessend die Aluminiumkontakte vom Chip auf die Goldpads des PCB-Chips gebondet. Der PCB-Chip kann über vier 0.8mm breite CuBe-Federn auf den Spitzenhalter gesteckt werden. Die CuBe-Federn sorgen gleichzeitig für mechanische Stabilität und Kontaktierung des TOF-Cantilevers auf dem Spitzenhalter. Trotz den geringen Abmessungen der PCB-Chips, verursachen diese in der UHV-Kammer einen deutlichen Druckanstieg. Bei einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar führte das Ausgasen eines einzelnen PCB-Chips dazu, dass sich der Druck während gut einer Woche bei rund $1 \cdot 10^{-9}$ mbar einpendelte. Erst nach mehreren Wochen im UHV sank die Ausgasrate, so dass der Druck wieder den 10^{-10} mbar-Bereich erreichte. Deutlich bessere Ergebnisse konnten diesbezüglich mit eigens für diesen Zweck hergestellten Substraten

⁵Englisch: PCB = **P**rinted **C**ircuit **B**oard ist ein glasfaserversärkter Epoxy-Kunststoff (Araldit), das Standardmaterial für elektronische Leiterplatten.

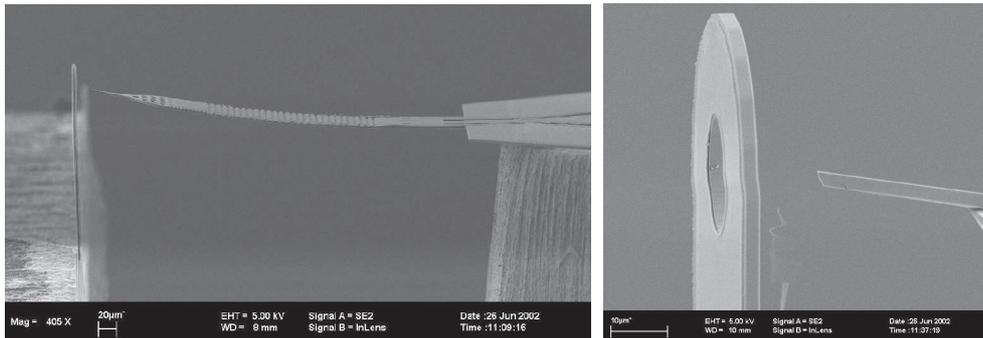


Abbildung 6.29: Ein erfolgreich ausgerichteter TOF-Cantilever, dessen Spitze sich für TOF-Experimente bei Raumtemperatur vor der lokalen Elektrode befindet.

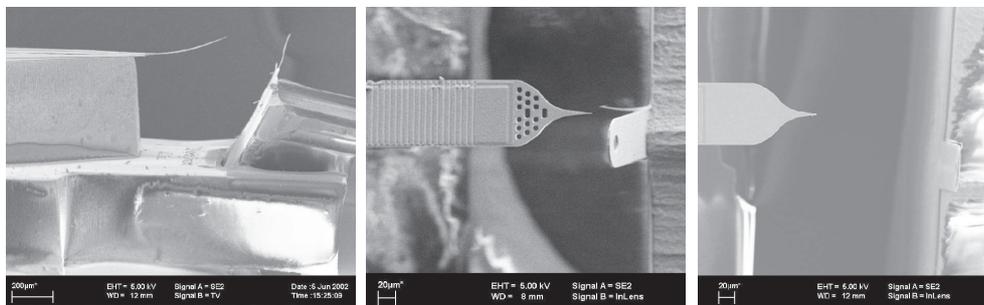


Abbildung 6.30: Drei SEM-Bilder von schlecht ausgerichteten TOF-Cantilevern.

aus Aluminiumoxid erreicht werden. Das Al_2O_3 wurde mit Photolack beschichtet und mit einer Maske belichtet. Nach dem Entwickeln des Photolacks wurde 200nm Gold aufgedampft. Nach dem Ablösen des Photolacks mit Aceton wurde die Al_2O_3 Platte zu einzelnen Chips zerschnitten, auf welche schliesslich die TOF-Cantilever geklebt werden konnten. Abbildung 6.31 zeigt die PCB-Chips sowie die Montage des TOF-Cantilevers auf einen Spitzenhalter des TOF-AFMs.

Die Probleme mit der Ausrichtung der lokalen Elektrode gaben Anlass, einen neuen Weg der Mikrofabrikation zu suchen, bei welchem die lokale Elektrode im gleichen Mikrofabrikationsprozess wie der Cantilever hergestellt wird. Damit würde das Problem einer nachträglichen Ausrichtung entfallen. Desweiteren kann mit dem Entwurf einer zweiten Serie von Cantilevern das Problem des mangelhaften Signals wie es Abbildung 6.24 zeigt, angegangen werden. In der zweiten Serie wurde die lokale Elektrode zunächst in der gleichen Ebene wie der Cantilever hergestellt. Die seitlich befestigte, ringförmige lokale Elektrode ist mit dem Cantilever-Chip über eine Struktur mit V-Kerben verbunden (vgl. Abbildungen 6.33 und 6.34). Werden diese V-Kerben mit einem speziellen Polymid (Teflon)

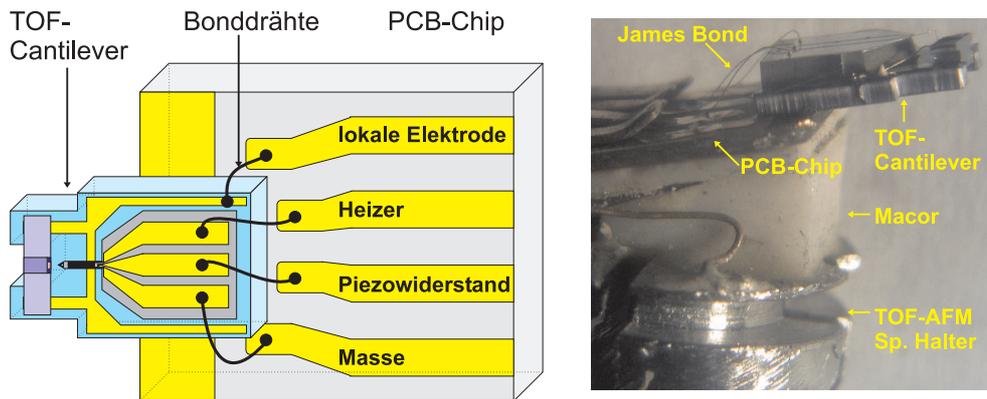


Abbildung 6.31: Links: Montage des TOF-Cantilevers auf einen PCB-Chip. Rechts: Foto eines TOF-Cantilevers auf einem TOF-AFM-Spitzenhalter.

vom Typ HTR-3200 gefüllt und anschliessend mit dem integrierten lokalen Heizer auf 400°C erwärmt, so führt der Schrumpfungsprozess des Teflons dazu, dass sich die Elektrode aufrichtet [94]. Durch eine geschickte Wahl der Geometrie und der Parameter lässt sich auf diese Weise die Elektrode kontrolliert aufrichten. Wie Abbildung 6.32 zeigt, lassen sich auf diese Weise pro Kerbe bis zu 31° Ablenkung erreichen. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit zeigen sich allerdings Adhäsionsprobleme beim Aufbringen des Polymids: Das Polymid haftet nicht auf dem Silizium, was zu einer signifikanten Verringerung des Deflektionswinkels der lokalen Elektrode führt.

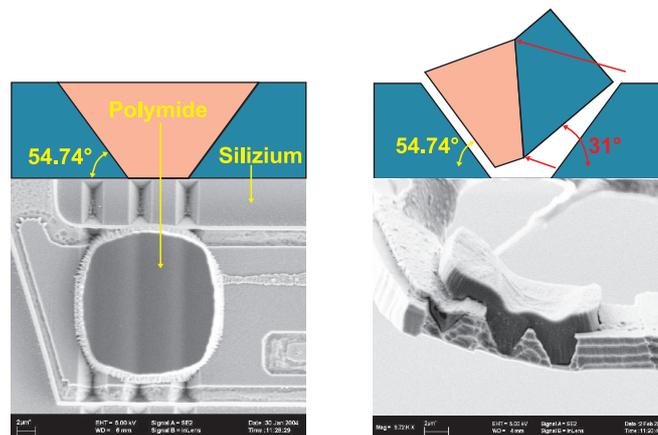


Abbildung 6.32: Links: Eine V-Kerbe im Silizium wird mit Polymid gefüllt. Rechts: Nach dem Ausheizvorgang schrumpft das Polymid, was zu einer Verbiegung der planaren Struktur führt. Im Foto ist deutlich zu erkennen, dass sich das Polymid nicht ans Silizium bindet.

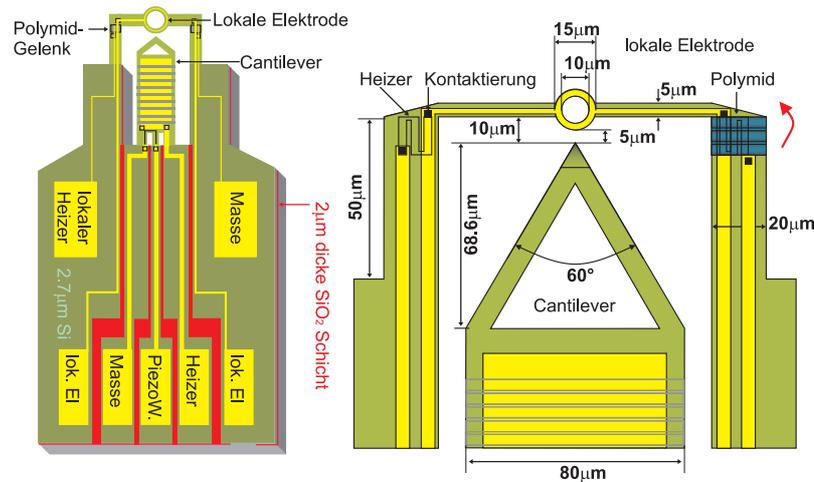


Abbildung 6.33: Schema der zweiten Serie des TOF-Cantilevers. Die lokale Elektrode wird nun im selben Mikrofabrikationsprozess wie der Cantilever hergestellt und anschliessend mit dem in Abbildung 6.32 dargestellten Prinzip angewinkelt.

Auf dem SOI-Wafer der zweiten Serie von TOF-Cantilevern wurden Testserien eines Cantilevers ohne lokale Elektrode, dafür mit integrierter Wheatstonebrücke zur differentiellen Messung der Auslenkung vorgesehen. Ein Modell verwendet als Widerstandsreferenz einen zweiten Cantilever ohne Spitze (vgl. Abbildung 6.35). Mit dieser Anordnung lassen sich unter anderem mechanische Störungen weitgehend unterdrücken, da diese auf beide Cantilever in gleicher Weise einwirken. Die beiden anderen Widerstände der Wheatstonebrücke wurden auf dem Cantileverchip integriert. In Anbetracht der grossen Verstärkungsfaktoren ist dabei von grösster Bedeutung, dass alle vier Widerstände eine möglichst kleine Streuung aufweisen und identisch sind. Aus diesem Grund wurde eine weitere Anordnung entworfen, welche nur einen Cantilever aufweist, während die verbleibenden drei Widerstände neben dem Cantilever angeordnet sind. Eine nachträgliche Lasertrimmung der Messbrücke, wie das bei Präzisionsoperationsverstärkern üblich ist, wäre hier gewiss wünschenswert. Da die Entfernung zwischen lokaler Elektrode und Spitze die Eigenschaften eines TOF-Cantilevers entscheidend bestimmt, wurde eine weitere Serie von Cantilevern mit einem Mechanismus ausgerüstet, welcher eine Verstellung des Abstandes zwischen Spitze und lokaler Elektrode erlaubt. Die Verstellung erfolgt ebenfalls thermisch. Abbildung 6.35 zeigt die soeben beschriebenen, neuen Cantilevertypen. Die Implementierung dieser neuen Bauteile verlangt jedoch eine neues Design des Spitzenhalters, denn für die Steuerung deren Funktionen werden bis zu 9 Anschlüsse benötigt, so dass sich mit dem jetzigen Gerät allenfalls einzelne Funktionen unter UHV-Bedingungen testen lassen. Diese Cantilever sind jedoch wegen der Probleme mit dem Polymid nicht fertig und konnten daher nicht getestet werden.

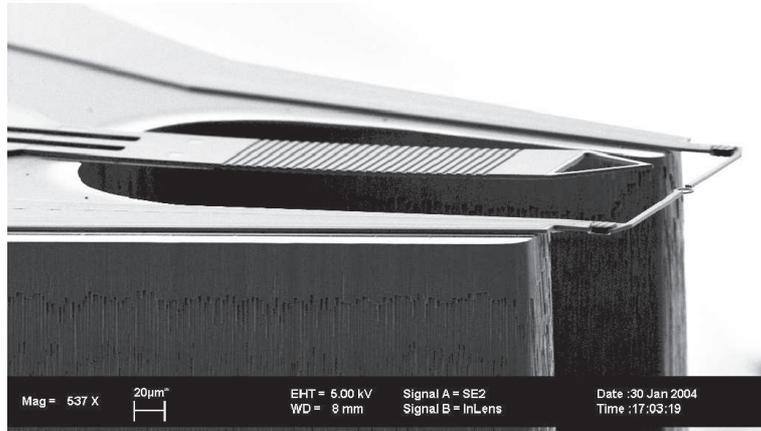


Abbildung 6.34: SEM-Bild eines TOF-Cantilevers der zweiten Serie. Die lokale Elektrode muss noch mit dem Polymid um 90°gedreht werden.

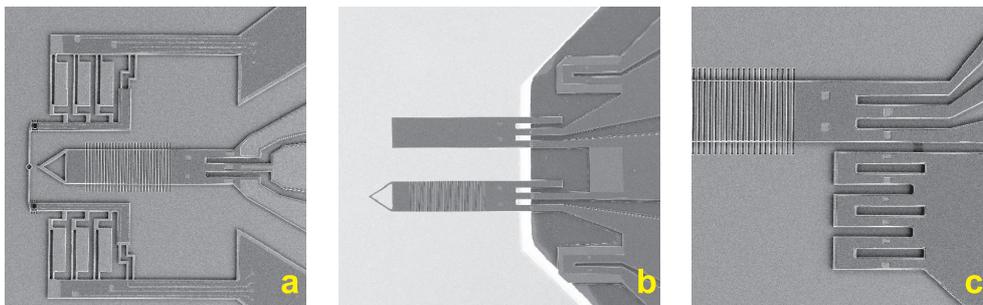


Abbildung 6.35: SEM-Bilder der neuen Serie von Cantilevern: (a) Cantilever mit variablem Abstand zwischen Spitze und lokaler Elektrode, (b) Wheatstonebrücke mit Referenzcantilever und (c) Wheatstonebrücke mit vier identischen Widerständen. Bei (b) und (c) ist vorläufig keine lokale Elektrode vorgesehen.

6.1.5 Stimmgabelquarze

Schwingquarze, insbesondere auch Stimmgabelquarze werden als stabile Zeitbasis für Quarzuhren, Computer oder sonstige elektronische Geräte eingesetzt. Dies deshalb, weil Schwingquarze (Siliziumdioxid SiO_2) bei Raumtemperatur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Frequenz aufweisen. Später wurden Stimmgabelquarze als Sensoren für das optische Nahfeld-Mikroskop (SNOM⁶.) verwendet [95]. Seit einigen Jahren werden Stimmgabelquarze auch als Kraftsensoren für dynamische AFM-Messungen eingesetzt [96, 97]. Giessibl [98] gelang es erstmals, mit einem Stimmgabelquarz die rekonstruierte Si(111) 7×7 Oberfläche mit atomarer Auflösung abzubilden. Diese Sensoren erfreuen sich einer wachsenden Beliebtheit.

In dieser Arbeit wurden Stimmgabelquarze als Bindeglied zwischen STM und AFM eingesetzt: Die Stimmgabel wird -wie ein Cantilever- als Oszillator für AFM-Messungen verwendet. Als Spitze wird -wie beim STM- eine elektrochemisch geätzte Wolframspitze auf einen Arm der Stimmgabel geklebt. So bieten die Stimmgabelquarze die Möglichkeit zur Durchführung von TOF-AFM Experimenten unter Verwendung von Standardspitzen, wie sie für TOF-Analysen erfolgreich eingesetzt werden. In diesem Abschnitt wird die Funktionsweise der Stimmgabelquarze nur soweit erläutert, wie zum Verständnis der Messungen erforderlich ist. Für weiterreichende Information sei auf die umfangreiche Literatur zu diesem Thema verwiesen [99, 100, 101].

Stimmgabelquarze bestehen aus zwei mechanisch wie elektrisch gekoppelten Oszillatoren, welche in der Grundschiwingung antiparallel zueinander schwingen. Somit ruht der Schwerpunkt des Systems, was das System unanfällig auf äussere Einflüsse macht. Abbildung 6.36 zeigt Aufbau und elektrisches Ersatzschaltbild eines Stimmgabelquarzes. Stimmgabelquarze weisen eine Reihe von Eigenschaften auf, welche für dynamische AFM-Messungen geeignet sind:

- **Federkonstante:** Die Stimmgabelquarze, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, weisen eine sehr hohe Federkonstante von 13'790 N/m auf. Damit besteht bei Stimmgabelquarzen -im Gegensatz zu konventionellen Siliziumcantilevern- kaum Gefahr eines „snap into contact“ durch die attraktive Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe. Entsprechend klein sind auch die Amplituden. Diese liegen stets unter einem Nanometer. Kleine Amplituden vereinfachen die Interpretation der Messungen, vor allem bei kurzreichweitigen Bindungskräften.
- **Gütefaktor:** Stimmgabelquarze haben an Luft einen sehr hohen Gütefaktor von typischerweise 10'000. Dies liegt unter anderem daran, dass Quarz geringe interne mechanische Verluste aufweist. Unter UHV-Bedingungen erhöht sich deren Gütefaktor auf Werte zwischen 50'000 und 200'000. Bei

⁶Englisch: SNOM = Scanning Nearfield Optical Microscope

derart hohen Gütefaktoren liegt die Relaxationszeit im Sekundenbereich, weshalb Frequenzdetektion mittels PLL die einzig mögliche Messmethode für AFM-Messungen darstellt.

- **Anregung:** Die Anregung kann wahlweise mechanisch mit einem Schüttel-piezo oder elektrisch über eine der Aluminiumelektroden erfolgen.
- **Auslesung des Signals:** Wie bei piezoresistiven Cantilevern kann die Schwingung der Stimmgabelquarze über eine Elektrode elektrisch ausgelesen werden. Die elektrische Auslesung des Signals kommt überall dort zum tragen, wo die Implementierung eines Lichtstrahls zur optischen Auslesung der Auslenkung mit Schwierigkeiten verbunden ist, oder aber die Messung selbst negativ beeinflussen würde. Dies trifft besonders für den Tieftemperaturbereich zu, wo ein Lichtstrahl zu unerwünschter Erwärmung führen kann. Desweiteren ist die Justierung eines Lichtstrahls bei tiefen Temperaturen alles andere als trivial. Mit einer Verlustleistung von lediglich 10nW tragen diese Sensoren kaum zur Erwärmung bei.
- **Verfügbarkeit:** Stimmgabelquarze sind industrielle Standardprodukte und stehen entsprechend in grosser Stückzahl und niedrigem Preis zur Verfügung.

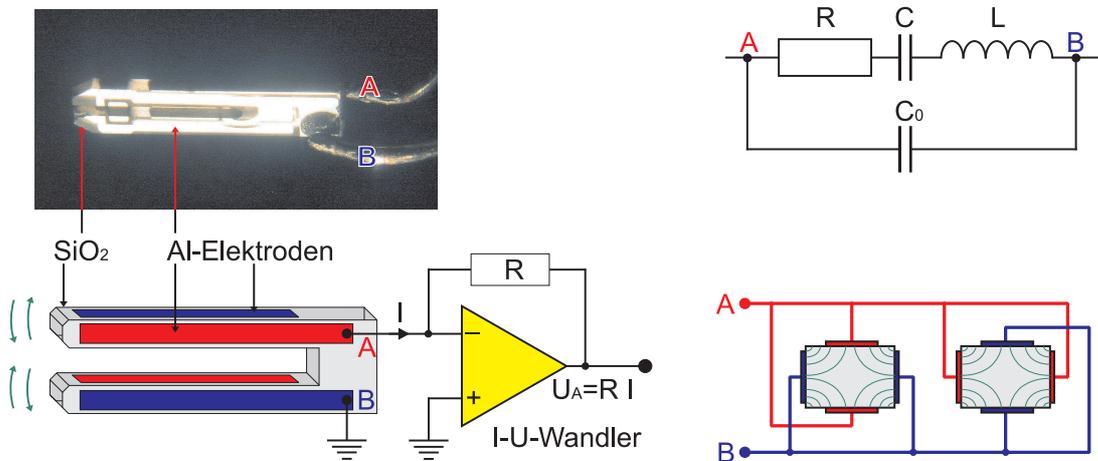


Abbildung 6.36: Links: Foto und Skizze eines Stimmgabelquarzes sowie Auslesung mittels I-U-Wandler. Rechts oben: Ersatzschaltbild des Quarzes. Rechts unten: Die Elektroden aus Aluminium zum Abgriff des Signals sind übers Kreuz angeordnet.

Wie aus Abbildung 6.36 ersichtlich ist, sind die Elektroden der Arme übers Kreuz kontaktiert, so dass nur antiparallele Auslenkungen zu einer piezoelektrischen Ladungverschiebung führen. Die Auslenkung x eines Armes induziert eine zu dieser proportionale Ladungsmenge Q , entsprechend ist der Strom I proportional zur

Geschwindigkeit \dot{x} der Auslenkung. Die Auslesung der Schwingung erfolgt mit einem Strom-Spannungswandler, wir messen somit die momentane Geschwindigkeit der schwingenden Arme. Das Ersatzschaltbild des Stimmgabelquarzes besteht im Wesentlichen aus einem RLC-Serieresonanzkreis, mit einer Parallelkapazität C_0 (vgl. Abbildung 6.36 rechts). Damit schreiben wir für die Impedanz Z des Quarzes

$$Z(\omega) = \frac{I(\omega)}{U(\omega)} = \frac{1}{R + \frac{1}{i\omega C} + i\omega L} + i\omega C_0. \quad (6.9)$$

Im elektromechanischen Äquivalent beschreibt R die Dissipation, L steht für die im Quarz gespeicherte kinetische Energie, während C der potentiellen Energie entspricht. Die durch die Auslenkung x hervorgerufene Ladung Q wird an der Parallelkapazität C_0 über die Beziehung $C_0 = \frac{Q}{U}$ in eine Spannung umgewandelt. Aus dieser Beziehung wird sofort ersichtlich, dass die Parallelkapazität, welche typischerweise 1.2pF beträgt, durch kurze Leitungen zwischen Stimmgabel und I-U-Wandler möglichst klein gehalten werden muss. Die elektromechanische Kopplungskonstante α beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen Auslenkung x und Ladung Q an den Kontakten. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht der wichtigsten Kenngrößen der hier verwendeten Quarze [96].

Kenngrösse	Symbol	Wert
Frequenz	f_0	$2^{15}\text{Hz} = 32'768 \text{ Hz}$
Gütefaktor	Q	30'000
Federkonstante	k	13.8 kN/m
Widerstand	R	27.1 kOhm
Kapazität	C	2.9 fF
Induktivität	L	8100 H
Parallelkapazität	C_0	1.2 pF
Kopplungskonstante	α	$4.2 \mu\text{C/m}$
Masse eines Armes	m	0.33 mg

Tabelle 6.1: Kenngrößen der in dieser Arbeit verwendeten 2.4mm langen Stimmgabelquarze.

Skizziert man die Graphen der komplexen Impedanz aus Gleichung 6.9 als Funktion der Frequenz unter Verwendung der in Tabelle 6.1 angegebenen Werte, so erkennt man in Abbildung 6.37, dass der Realteil der Impedanz bei $f_0 = 32'757\text{Hz}$ eine Resonanz zeigt. Dass die Resonanzfrequenz nicht exakt mit der nominellen Resonanzfrequenz übereinstimmt, liegt an geringfügigen Streuungen der in Tabelle 6.1 angegebenen Werte. Gleichzeitig beschreibt der Imaginärteil eine Antiresonanz. Der Übersicht halber ist der Betrag $|Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2}$ in Abbildung 6.37 nicht eingezeichnet, er verläuft ähnlich wie der eingezeichnete Realteil, durch den Beitrag des Imaginärteils ist dessen Kurve entsprechend breiter. Die Parallelkapazität C_0 verursacht eine Absenkung des Betrages $|Z|$ bei

einer etwas höheren Frequenz von $f = 32'797\text{Hz}$. Dies führt zu einer Resonanz von $|Z|^{-1}$ (rot in Abbildung 6.37) und zu einem erneuten Anstieg der Phase ϕ von $-\pi/2$ auf $+\pi/2$.

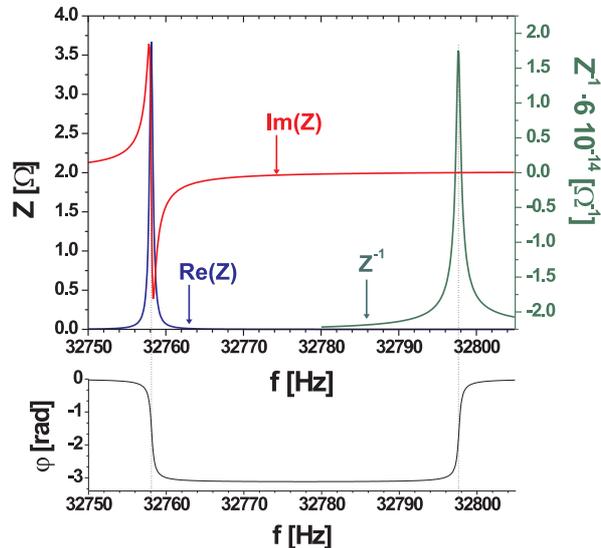


Abbildung 6.37: Realteil, Imaginärteil und Phase (unten) der Impedanz Z aus Gleichung 6.9. Die Resonanz in $|Z|^{-1}$ erklärt den erneuten Phasenanstieg auf $+\pi/2$ bei $f = 32'797$ Hz.

In Messungen kann die Antiresonanz nur dann beobachtet werden, wenn die Anregung elektrisch erfolgt. Dazu wird eine kleine Wechselspannung auf die blaue, in Abbildung 6.36 geerdet eingezeichnete Elektrode B gegeben. In diesem Fall wird direkt die Übertragungsfunktion gemessen, also die Impedanz der Stimmgabel. Erfolgt die Anregung hingegen mechanisch durch einen Schüttelpiezo unter der Stimmgabel, so wird die Amplitude der Schwingung gemessen, entsprechend erscheint die Antiresonanz nicht. Beide in Abbildung 6.39 gezeigten Messungen wurden mit derselben Stimmgabel mit aufgeklebter Spitze im UHV gemessen, einmal mit mechanischer Anregung, einmal mit elektrischer Anregung. Deutlich zu sehen ist der Antiresonanzpeak, welcher ausschliesslich bei elektrischer Anregung zu sehen ist. Bei dieser Stimmgabel ist die Frequenz durch das Aufkleben der Spitze von den nominellen 32'768 Hz (vgl. Abbildung 6.38) auf 30'995 Hz gesunken. Aus der Breite des Peaks mit mechanischer Anregung wurde ein Gütefaktor von 2'580 gemessen, ebenfalls deutlich tiefer als bei einem freien Stimmgabelquarz. Damit Stimmgabelquarze als AFM-Kraftsensoren eingesetzt werden können, muss eine Spitze an der Extremität einer Gabel befestigt werden. Um dabei die optimale Konfiguration zu ermitteln, wurden im Rahmen dieser Arbeit rund 10 Stimmgabelquarze als AFM-Kraftsensoren eingesetzt.

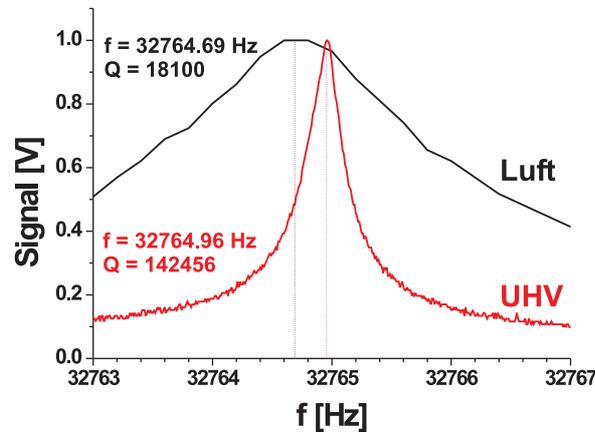


Abbildung 6.38: Normierte Resonanzkurven eines mechanisch angeregten Stimmgabelquarzes ohne Spitze an Luft (schwarz) und in UHV (rot).

gabelquarze auf Spitzenhalter montiert und anschliessend mit Spitzen versehen. Die Stimmgabelquarze sind zunächst in einem Metallgehäuse unter Schutzatmosphäre verpackt. Auf der Drehbank werden diese Gehäuse vorsichtig geöffnet. Der Keramikring mit den beiden Kontakten bleibt dabei an der Stimmgabel zur Stabilisierung der Anschlüsse, welche gleichzeitig zur Befestigung der Stimmgabelquarze auf den Spitzenhaltern dienen (siehe Abbildung 6.40). Auf diese Weise wird die Stimmgabel soweit als möglich in ihrem Originalzustand belassen. Zu Testzwecken wurde eine Stimmgabel zunächst ohne Spitze ins UHV gebracht. Abbildung 6.38 vergleicht die Resonanzkurve der gleichen Stimmgabel ohne Spitze in Luft und unter UHV ($p = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$). Zu erkennen ist, dass der Gütefaktor unter UHV-Bedingungen von 18'100 auf 142'456 ansteigt, sich also nahezu verachtfacht. Die Frequenz ändert sich dabei nur unwesentlich. Der Anstieg des Gütefaktors unter UHV-Bedingungen verdeutlicht, dass Quarz sehr geringe interne Dissipationsverluste aufweist. Nach einigen Tagen im UHV steigt die Resonanzfrequenz allmählich etwas an, da die Oberfläche des Stimmgabelquarzes ausgast und dadurch geringfügig an Masse verliert.

Entscheidend beim Aufkleben der Spitze ist, dass die Eigenschaften der Stimmgabel so wenig wie möglich verändert werden. Dies bedingt aber, dass die Masse der Spitze klein im Vergleich mit der Masse der Stimmgabel sein sollte. Die Spitze bricht die Symmetrie der Stimmgabel, wodurch nicht nur die Güte des Oszillators empfindlich gestört wird, sondern auch weitere Resonanzen im Frequenzspektrum auftreten. Das System wird durch die Aufhebung der Symmetrie sehr komplex. Jede Stimmgabel mit aufgeklebter Spitze zeigt ein eigenes Resonanzspektrum, eines davon ist in Abbildung 6.40 zu sehen. In den meisten Fällen lässt sich

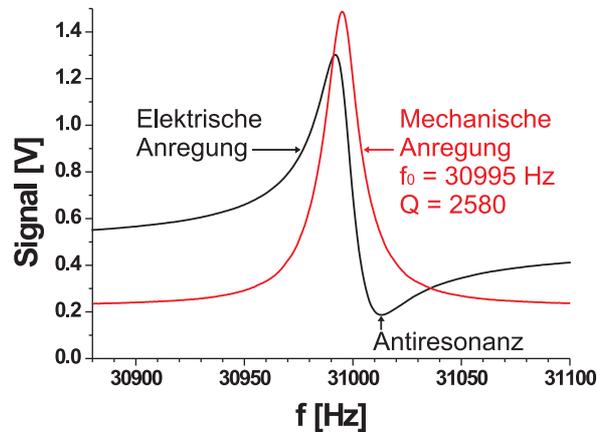


Abbildung 6.39: Resonanzkurve eines Stimmgabelquarzes mit aufgeklebter Spitze im UHV. Schwarz: Elektrische Anregung, rot: Mechanische Anregung. Bei elektrischer Anregung ist der Antiresonanzpeak deutlich zu sehen.

eindeutig eine Hauptresonanz ermitteln, welche für AFM-Messungen verwendet wird.

Es gibt verschiedene Ansätze, die Komplexität des Systems zu reduzieren: Entweder man klebt ein Objekt gleicher Masse auch auf den anderen Arm, um die Symmetrie wieder herzustellen, oder man kontaktiert die Spitze über einen Wolframdraht, dessen Federwirkung gewissermassen die zusätzlich aufgebrachte Masse kompensiert [96]. Giessibl [102, 98, 103] geht einen anderen Weg: Er legt einen Arm der Stimmgabel still, indem dieser an die (theoretisch unendlich) grosse Masse des Spitzenhalters geklebt wird (vgl. Abbildung 6.41 links). Mit nur einem schwingenden Balken wird das System vergleichbar zu einem Cantilever. Diese Art von Sensoren werden QPlus-Sensoren genannt. Beim Fixieren des einen Armes der Stimmgabel muss darauf geachtet werden, dass der hintere Teil, welcher die beiden Arme miteinander verbindet, frei von Klebstoff bleibt. Abbildung 6.41 zeigt das Resonanzspektrum eines QPlus-Sensors. Bemerkenswert ist, dass bei 21'363 Hz ein zweiter Resonanzpeak erscheint. Die in dieser Arbeit hergestellten QPlus-Sensoren zeigten bezüglich Gütefaktor ähnliche Werte wie die freischwingenden Stimmgabelquarze. Aus diesem Grund wurden hauptsächlich freischwingende Stimmgabelquarze mit einer Spitze zur AFM-Messung versehen.

Durch elektronische Kunstgriffe lassen sich Schwingung und Tunnelstrom mit nur zwei Kontakten simultan messen. Allerdings läuft man dabei Gefahr, durch Kopplung beider Signale hervorgerufene Artefakte zu messen. Sollen Tunnelstrom und Schwingung ganz voneinander entkoppelt gemessen werden, muss die Spitze isoliert von den beiden Elektroden des Stimmgabelquarzes befestigt werden. Dabei

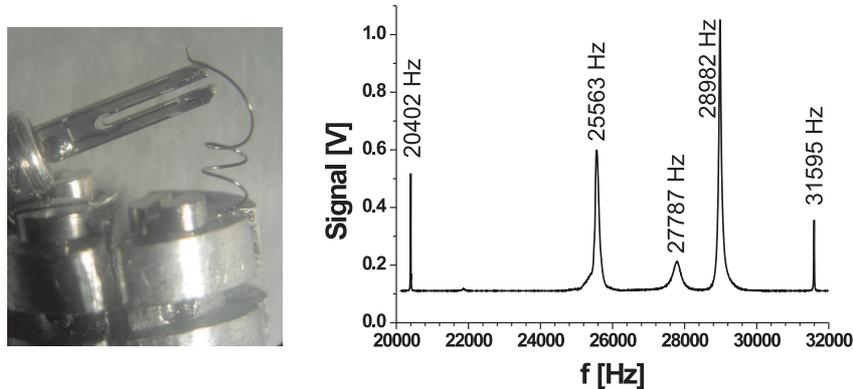


Abbildung 6.40: Links: Senkrecht zur Probenoberfläche oszillierender Stimmgabelquarz mit angeklebter Spitze aus 0.1mm dickem Wolframdraht. Rechts: Resonanzspektrum dieser Stimmgabel im UHV.

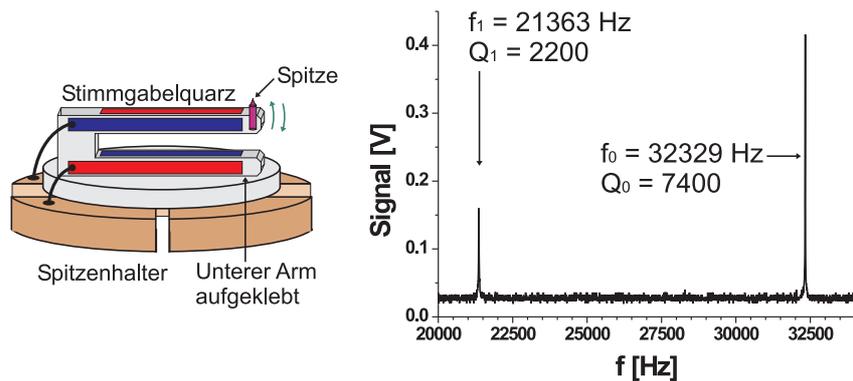


Abbildung 6.41: Links: Skizze eines QPlus Sensors mit angeklebter Spitze. Rechts: Resonanzkurve eines QPlus Sensors ohne angeklebte Spitze.

erfolgt die Kontaktierung der Spitze mit einem getrennt nach aussen geführten Draht. Abbildung 6.40 links zeigt ein Foto des Aufbaus. Für den Kontaktierungsdraht wurde zunächst ein Spiralförmiger, 0.1mm dicker Wolframdraht verwendet, dessen eine Seite auf den Probehalter geschraubt ist. Später wurde das Experiment mit $50\mu\text{m}$ dickem Wolframdraht wiederholt. Die andere Seite wird so gebogen, dass sie den vordersten Teil eines Armes der Stimmgabel berührt. Damit aus dem gleichen Draht anschliessend die Spitze geätzt werden kann, muss dieser 3 bis 4 mm von der Berührungsstelle abstehen. Der Draht wird unter einem Binokular

mit einem kleinen Tropfen isolierendem, UHV-kompatiblen Klebstoff (H77 von Epotek) am Arm der Stimmgabel fixiert. Nach dem Aushärten des Klebstoffes wird überprüft, ob alle Kontakte voneinander getrennt sind. Schliesslich wird als letzter Schritt vor dem Einschleusen die Spitze aus dem abstehenden Drahtstück geätzt. Wie in Abschnitt 6.1.2 erwähnt, ist es für die Spitzenqualität von grosser Bedeutung, dass diese unmittelbar nach dem Ätzprozess ins Vakuum gebracht wird. Die Gütefaktoren sämtlicher, auf diese Weise präparierten Stimmgabelquarze liegen im Bereich zwischen einigen 100 bis 4'000. Aus diesem Grund wurden die meisten AFM-Messungen auf Amplitude geregelt.

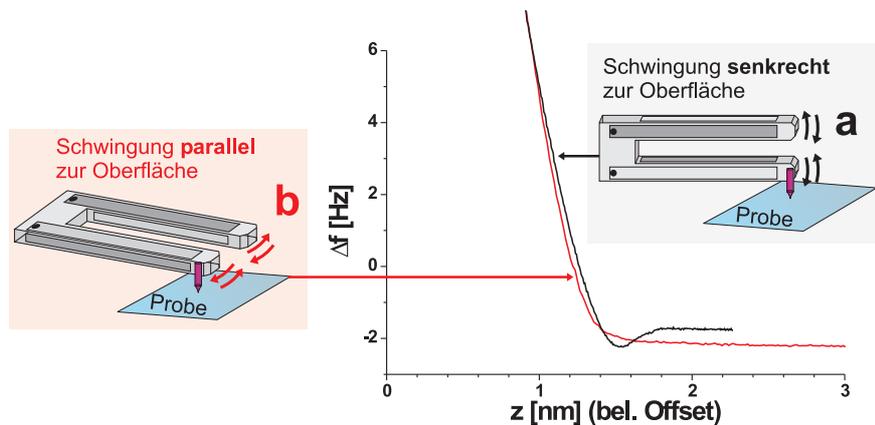


Abbildung 6.42: Vergleich der Frequenzverschiebung eines Stimmgabelquarzes als Funktion des Abstandes zu einer unpräparierten Siliziumprobe: (a) Schwingung senkrecht zur Probenoberfläche und (b) Schwingung parallel zur Probenoberfläche.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Oszillationsrichtungen der Stimmgabelquarze bezüglich der abgerasterten Oberfläche untersucht: (a) Zur Oberfläche senkrechte Oszillation und (b) zur Oberfläche parallele Oszillation. Erstere entspricht beim AFM mit Cantilevern einer Normalschwingung, letztere entspricht gewissermassen einer Torsionalschwingung. Für beide Fälle wurde die Frequenzverschiebung als Funktion des Abstandes der Spitze zu einer unpräparierten Siliziumoberfläche gemessen. Wie aus Abbildung 6.42 ersichtlich wird, nimmt die Frequenz nur bei der Normalschwingung zunächst etwas ab, was attraktiven Wechselwirkungskräften entspricht. Bei der parallelen Oszillation nimmt die Frequenz mit abnehmendem Abstand monoton zu, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei Cantilevern [104].

6.2 Experimente mit der makroskopischen lokalen Elektrode

6.2.1 Einleitung

In diesem Abschnitt werden experimentelle Ergebnisse gezeigt, welche unter Verwendung der makroskopischen lokalen Elektrode gemessen wurden. Um zunächst die Funktion des Instruments zu testen, wurde eine Graphitprobe ins Mikroskop eingesetzt und mit einer elektrochemisch geätzten Wolframspitze versucht, Probenmaterial aufzunehmen und dieses im Flugzeit-Massenspektrometer nachzuweisen. Dasselbe Experiment wurde im Anschluss mit einer Goldprobe durchgeführt. Bei den Manipulationen hat sich herausgestellt, dass die Spitze während dem Annähern wie auch beim Abrastern der Probenoberfläche mit grösster Sorgfalt behandelt werden muss, sollte sie nicht beschädigt werden. Unzählige Spitzen zeigten nach dem Scannen weder ein Feldemissionssignal, noch konnte von ihnen Material desorbiert werden. Während dem Scannen treten immer wieder Spitzenwechsel oder Instabilitäten auf, welche für die Abbildungseigenschaften im Allgemeinen nicht schädlich sind, schon aber fürs TOF. Nach den ersten Experimenten, bei welchen die Spitze bewusst mit der Probe in Kontakt gebracht wurde, konnten deutliche Veränderungen in der Feldemission wie auch im Massenspektrum beobachtet werden.

Verschiedene Experimente mit AFM wie auch mit STM haben gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, auf kontrollierte Weise Atome von der Probe auf die Spitze zu bringen [105, 44]. Beim STM geschieht dies durch eine Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche. Dabei wird der Übergangswiderstand zwischen Spitze und Probe vom Gigaohm in den Megaohmbereich abgesenkt [106]. Zusätzlich kann die Spitze während mindestens 10ms mit wenigen Volt positiv gepulst werden. Gehen wir von einem Spitzen-Probenabstand von 1nm aus, so ruft eine Potentialdifferenz von einem Volt schon ein Feld von mindestens $1 \cdot 10^9 \text{V/m}$ hervor, dies ohne jede Berücksichtigung von Feldüberhöhungseffekten an der Spitze. In einer lokalen Umgebung der Spitze werden somit problemlos Felder erreicht, wie sie typischerweise bei der Feldevaporation zu finden sind. Das starke, inhomogene Feld an der Spitze polarisiert dabei einzelne Atome des Probenmaterials, welche in Folge von dieser auf die Spitze transferiert werden. Liegt eine elektrisch isolierende Probe vor, welche zwingend mit AFM abgebildet werden muss, entfällt die Möglichkeit, durch eine Spannung ein elektrisches Feld an der Spitze zu erzeugen, welche den Materialtransfer von der Probe zur Spitze einleitet. Beim dynamischen AFM muss die Spitze in direkten Kontakt mit der Probe gebracht werden. Wegen ihrer Monotonie, erweist sich die Dämpfung als geeignete Grösse, um sich der Probe bis auf momentanen Kontakt im unteren Umkehrpunkt der Schwingung zu nähern.

Oft findet Materialtransfer von der Probe zur Spitze aber spontan und unkon-

trolliert statt. Während dem Scannen einer Oberfläche können Unebenheiten auftreten, welche durch den Regler nur schwer ausgeglichen werden können. Auch wenn es nicht zum berühmten „Spitzen-crash“ kommt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Spitze kurzzeitig mit der Probe in Berührung kommt. Beim STM kann die Lage noch schlimmer sein: Befinden sich auf der Probenoberfläche dicke nichtleitende Adsorbate, so wird das STM diese nicht „sehen“ können und entsprechend wird die Spitze damit in unkontrollierter Weise in Berührung kommen.

Als Folge dieser Beobachtungen, wurde entschieden, ein „Nullexperiment“ durchzuführen: Proben wurden mit STM sowie dynamischem AFM mit der Absicht gescannt, diese keinesfalls in Berührung mit der Spitze zu bringen. Anschliessende TOF-Analysen zeigten in den meisten Fällen, dass sich auf der Spitze dennoch Probenmaterial sowie zahlreiche Verunreinigungen angesammelt hatten. Diese Problematik bei TOF-STM-Experimenten wurde auch von anderen Autoren beobachtet [14]. Immerhin mag der Einsatz des TOF-Cantilevers mit integrierter lokaler Elektrode dieses Problem entschärfen: In einem parallelen TOF-AFM Betrieb, bei welchem die Spitze über nahezu jedem Bildpunkt einer TOF-Analyse unterzogen wird, bleibt die chemische Information des Probenmaterials dennoch lokal, da die Spitze durch die TOF-Analyse jedesmal gereinigt wird.

6.2.2 TOF-STM mit Wolframspitzen

Messungen auf Graphit

Ziel der ersten Versuche das STM mit einem TOF zu kombinieren war es, dessen Machbarkeit unter Beweis zu stellen. Dazu wurde eine HoPG⁷ Probe auf einen einkontaktigen Probenhalter aus magnetischem Stahl aufgeklebt. Unmittelbar vor dem Einschleusen ins UHV wurde die oberste Schicht des Graphits mit einem Klebstreifen abgezogen. Zum Zeitpunkt des Experiments gab es noch keine Möglichkeit die Probe in-situ zu präparieren, entsprechend wurde sie direkt ins Mikroskop eingesetzt. Nachdem sich der Druck wieder im Bereich von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar stabilisiert hatte, konnte mit der in-situ Präparation einer Wolframspitze begonnen werden. Die mit dem Duallamellae geätzte Wolframspitze zeigte bei der ersten Feldemission nur für kurze Zeit einen Strom, der aber bei höheren Spannungen wieder verschwand (vgl. Graph (1) in Abbildung 6.43). Trotzdem wurde die Spitze anschliessend durch eine TOF Analyse bestehend aus 50 Pulsen bei $U_{DC} = 2995V$ und $U_P = -1000V$ charakterisiert und erfolgreich präpariert. Gleichzeitig konnte damit das Flugzeit-Massenspektrometer für diese Spitze kalibriert werden. Da bei allen 50 Pulsen -im Gegensatz zu späteren Experimenten- die gleichen Spannungen verwendet werden konnten, dürfen die unkalibrierten Signale ohne Weiteres addiert werden, so dass anschliessend die Feinkalibration anhand der aufsummierten Signale erfolgen konnte, wie es im Abschnitt 4.2.4

⁷Englisch: **H**ighly **o**riented **P**yrolytic **G**raphite.

beschrieben ist. Abbildung 6.44 zeigt links die ersten acht der 50 Pulse, während rechts das aufsummierte Spektrum aller Pulse zu sehen ist. Das Spektrum wird klar von Wolfram dominiert. In geringen Mengen ist auch das eher seltene W^{2+} -Ion bei 92amu/esu zu sehen. Nach diesen 50 Pulsen zeigte die Spitze ein stabiles Feldemissionsverhalten, wie es Graph (2) in Abbildung 6.43 zeigt. Aus der Steigung des entsprechenden Fowler-Nordheim Plots wurde ein Spitzenradius von 23nm berechnet.

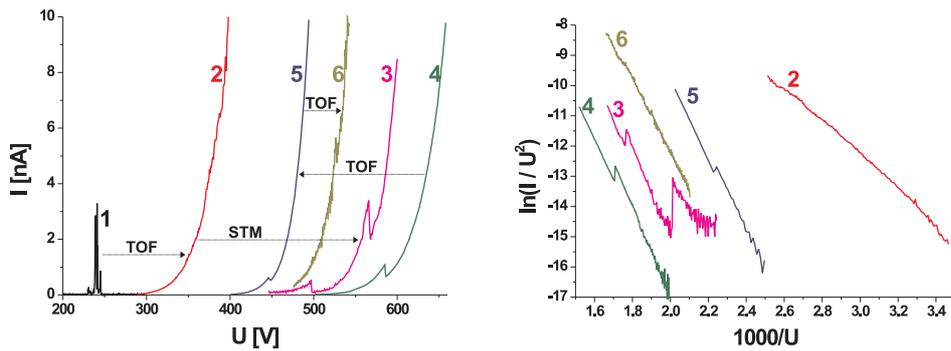


Abbildung 6.43: Links: Feldemissionsmessungen der Spitze. Die Nummerierung entspricht der Reihenfolge der gemachten Experimente. Zwischen (2) und (3) wurde mit der Spitze auf Graphit gescannt, während zwischen (4), (5) und (6) jeweils TOF-Analysen durchgeführt wurden. Rechts: Entsprechende Fowler-Nordheim Daten.

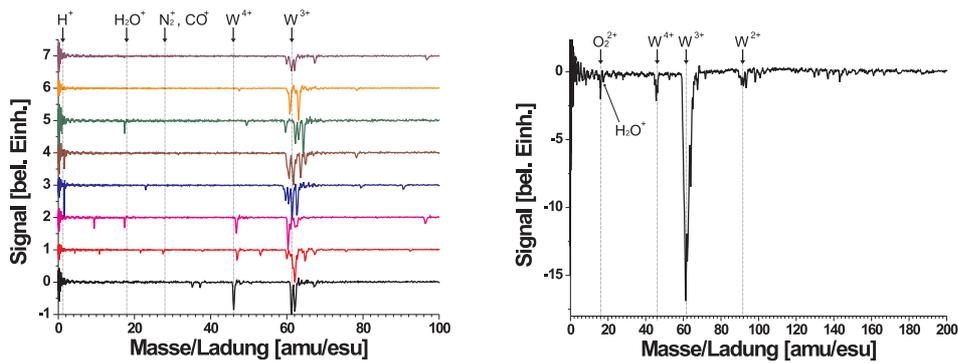


Abbildung 6.44: Links: Erste acht der 50 Pulse der ersten TOF-Analyse. Rechts: Summensignal aller 50 Pulse. Das Spektrum wird vom Wolfram dominiert. Die grosse Breite des W^{3+} Peaks ist unter anderem durch die Sättigung des Detektors bei einzelnen Pulsen bedingt.

Die nun stabile Spitze wurde zur Graphitprobe gedreht und an diese angenähert. Nach dem von Scanita gesteuerten Annäherungsvorgang hat sich zunächst ein recht stabiler Tunnelstrom eingestellt. Zum Annähern wurde der Sollwert des Stromes mit 200pA bei einer Biasspannung von 1V verhältnismässig „konservativ“ gewählt. Diese Wahl der Einstellungen entsprechen einem Tunnelwiderstand von $5\text{G}\Omega$. Doch schon nach wenigen Scanlinien zeigten sich heftige „Spikes“ im Tunnelstrom. Eine Abschätzung der Distanzabhängigkeit des Tunnelstromes enthüllte, dass der Tunnelstromverstärker beim Annähern der Spitze instantan in Sättigung ging. Erst das Rückziehen der Spitze um 60nm von der Probenoberfläche brachte das Tunnelstromsignal wieder auf Null. Aus diesem Verhalten folgerten wir, dass sich eine flockenförmige Graphitschicht von der Probe abgelöst haben musste. Nur so lässt sich dieses Verhalten des Tunnelstrom erklären, welches jegliches Scannen verunmöglicht. Auch mehrmaliger Wechsel der Position auf der Probe brachte keine Verbesserung des Signals mit sich. Diese Art von Verhalten konnte beim STM auf Graphit im UHV mehrmals beobachtet werden. Mit Sicherheit ist die Spitze während dieser Instabilitäten mit der Probe in Kontakt gekommen. Nach dem erfolglosen Versuch, die Probenoberfläche mit STM abzubilden, wurde die Spitze erneut vor die lokale Elektrode gedreht. Feldemissionsmessungen zeigten, dass die Spitze überlebt hatte. Die Spitze zeigt ein stabiles Emissionsverhalten mit typischen Sprüngen im Strom wie sie die Graphen (3) und (4) in Abbildung 6.43 zeigen. Diese Sprünge deuten auf eine Veränderung der Spitze hin: Die Spitze wechselt zwischen zwei metastabilen Zuständen hin und her. Während einigen Messungen erfolgt der Wechsel jeweils beim gleichen elektrischen Feld, ist also reversibel und während einer gewissen Zeit reproduzierbar. Bei ähnlichen Experimenten wurde bei Sprüngen beobachtet, dass sich das Emissionsverhalten spontan verändern kann. In Anbetracht der höheren Spannungen bei der Feldemission wurde die anschliessende TOF-Analyse bei gleichen Spannungen durchgeführt, welche für das erste Spektrum in Abbildung 6.44 verwendet wurden. Wie sich zeigte, kam bei den ersten Pulsen eine unüberschaubar grosse Menge von Material von der Spitze in das Massenspektrometer. Die Spannung an der Spitze wurde um 20V gesenkt und schon nach wenigen Pulsen kamen im Summensignal zwei deutliche Peaks bei 6 und 12amu/esu zum Vorschein, wie in Abbildung 6.45 rechts zu sehen ist. Links sind die ersten sechs Pulse zu sehen, bei denen keine wesentliche Sättigung des Detektorsignals mehr zu beobachten war.

Nach rund 50 Pulsen konnte mit dem TOF-Massenspektrometer erstmals Wasserstoff in grösseren Mengen nachgewiesen werden. Seltsamerweise konnte Wasserstoff bei allen Experimenten nur einmal in dieser Deutlichkeit beobachtet werden. Wasserstoff sollte in UHV-Systemen nebst CO einen verhältnismässig grossen Partialdruck aufweisen, da sich Wasserstoff nur schlecht pumpen lässt. Der Peak bei 1amu/esu erscheint dem Störsignal des Pulses überlagert, wie dies in Abbildung 6.46 zu sehen ist. Wasserstoff kann überdies zu einer systematischen Verschiebung einzelner Massenpeaks um eine Masseneinheit führen, ein bekann-

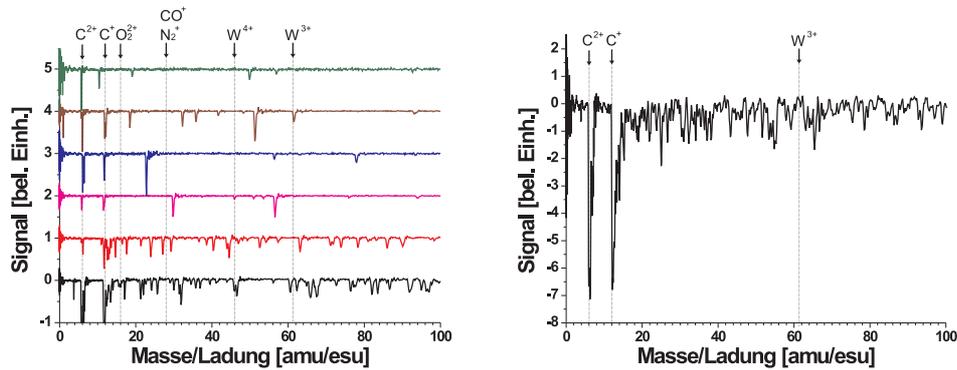


Abbildung 6.45: Links: Erste sechs Pulse ohne Durchschläge nach dem Versuch, auf Graphit zu scannen. Rechts: Summensignal der ersten 30 Pulse. Offensichtlich ist kein Wolfram mehr zu sehen, obwohl die Spannung dafür ausreichend wäre.

tes Phänomen bei TOF-Massenspektrometern [107]. Das starke elektrische Feld an der Spitze ist in der Lage, molekulare Bindungen wie diejenige des Wasserstoffmoleküls oder des Stickstoffmoleküls aufzubrechen und als Folge davon reaktive Radikale zu erzeugen, welche auf unterschiedlichste Art rekombinieren können [108, 109]. So ist nicht auszuschliessen, dass etwa der Peak bei 15 amu/esu in Abbildung 6.46 von NH^+ erzeugt wird.

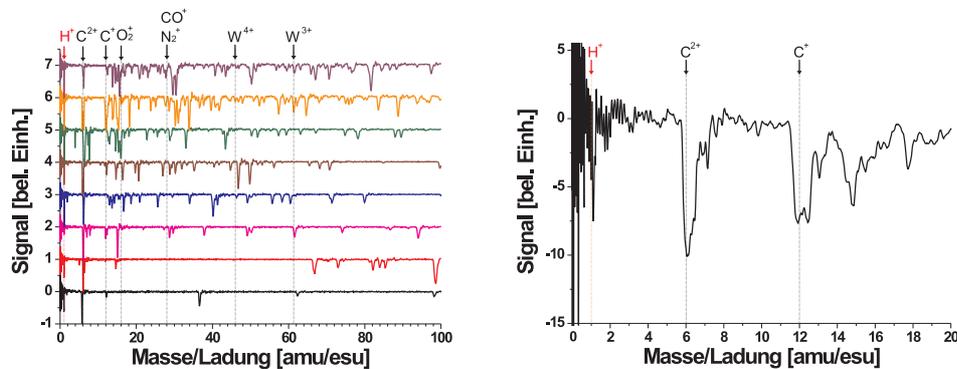


Abbildung 6.46: Links: Auswahl von Pulsen zwischen Puls 160 und 190, welche Signale bei 1 amu/esu aufwiesen. Ganz links ist deutlich der immer wiederkehrende Wasserstoffpeak zu erkennen. Rechts: Aufsummiertes Signal der Pulse 160 bis 190.

Offensichtlich hat sich auf der Spitze eine grosse Menge Kohlenstoff angesammelt, denn selbst nach 368 Pulsen waren die Kohlenstoffpeaks noch immer zu sehen. Erst dann kamen vereinzelte Wolframpeaks wieder zum Vorschein. Besonders be-

merkwürdig bei diesem Experiment ist, dass die Spitze durch die vielen Pulse nicht abgestumpft wurde. Feldemissionsmessung (5) in Abbildung 6.43 wurde nach ganzen 169 Pulsen gemacht, aus ihr kann der Spitzenradius unter der Annahme einer Austrittsarbeit von $\Phi = 4.34\text{eV}$ für Kohlenstoff zu 46nm berechnet werden, während die letzte Messung (6) nach 368 Pulsen einen Radius von lediglich 52nm ergibt. Mehrmals konnte ein stabiles Emissionsverhalten bei Spitzen nach dem Scannen auf Graphit beobachtet werden. Bei Experimenten mit Gold, Silizium oder KBr kann dies nicht behauptet werden. Zudem ist die Spitze spätestens nach 150 Pulsen fürs TOF wegen ihres grossen Radius unbrauchbar. Dieses erste TOF-STM Experiment soll mit einem Vergleich der TOF-Massenspektren unmittelbar vor dem Scanversuch (a) in Abbildung 6.47, unmittelbar danach (b) und einen Tag später (c) abgerundet werden. Vor dem Scanversuch ist neben Wolfram ein kleiner Peak bei 16amu/esu zu erkennen, welcher entweder einem zweifach geladenen Sauerstoffmolekül O_2^{2+} oder einem einfach geladenen, dissoziierten Sauerstoffion O^+ zugeordnet werden kann. Nach dem Scanversuch ist fast ausschliesslich Kohlenstoff zu erkennen. Wie aus Abbildung 6.47 hervorgeht, erscheint im Massenspektrum, welches einen Tag später aufgenommen wurde, ein Signal bei 28amu/esu, ein Anzeichen für die Anwesenheit von N_2^+ oder CO^+ . Was TOF-Analysen angeht, ist Kohlenstoff ein komplexes Material, denn Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffe können neben verschiedenen Ladungszuständen auch als verschieden lange Ketten desorbiert und im Massenspektrometer nachgewiesen werden [17].

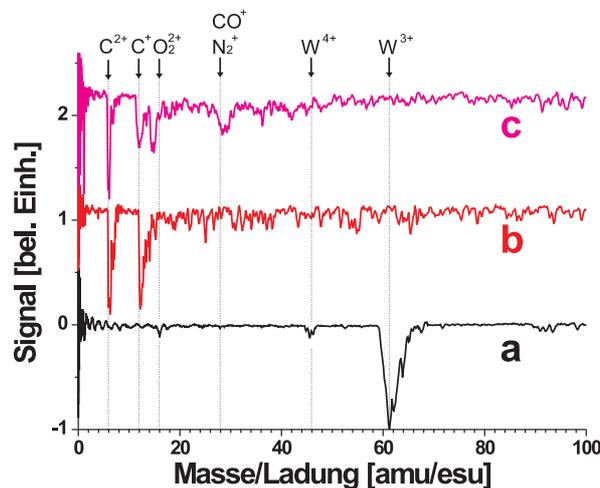


Abbildung 6.47: Vergleich der Massenspektren (a) vor dem Kontakt mit Graphit, (b) unmittelbar nach dem Kontakt mit Graphit und (c) am nächsten Tag.

Messungen auf Gold

Das Problem mit der Stabilität des Tunnelstroms zeigte, dass Graphit unter UHV-Bedingungen für diese Art von Experiment nicht die Oberfläche der Wahl ist. So wurde eine Goldprobe aus dem Probenschrank ins UHV eingeschleust und mit einer neuen Wolframspitze das zuvor beschriebene Experiment wiederholt. Abermals traten Stabilitätsprobleme beim Abrastern der Oberfläche mit der STM Spitze auf. Mehrere Spitzen zeigten schon nach kurzer Zeit keine Feldemission mehr und mussten infolgedessen ausgewechselt werden. Später konnte die Probe mit einem Stimmgabelquarz im dynamischen AFM-Modus (siehe Abschnitt 6.2.3) unter gleichzeitiger Messung des Tunnelstromes abgebildet werden. Die Messung enthüllte, dass auf der Probe nur an einzelnen Stellen ein signifikanter Tunnelstrom vorhanden war, eine mögliche Erklärung für die Instabilitäten beim Tunneln auf dieser Probe. Eine neue Goldprobe konnte schliesslich einigermaßen stabil abgebildet werden. Zuvor soll aber die Präparation der Spitze kurz beschrieben werden. Als Spitze wurde eine normale STM Spitze aus polykristallinem 0.2mm Wolframdraht im Duallamellae Verfahren geätzt und ins UHV gebracht. Das gesamte Experiment wurde bei einem Basisdruck von $6 \cdot 10^{-10}$ mbar ausgeführt. Erwartungsgemäss war die erste Feldemission unstabil, wie Graph (1) in Abbildung 6.48 zeigt. Die Spitze wurde bei Spannungen von $U_{DC} = 2100$ V und $U_P = -800$ V 50 mal gepulst. Das TOF-Massenspektrum links in Abbildung 6.49 zeigt Signale bei 18, 46, 61.5 und 115.5 amu/esu. Diese Signale können H_2O^+ , W^{4+} , W^{3+} und WO_3^+ zugeordnet werden. Nach der TOF-Analyse zeigt die Spitze ein stabiles Emissionsverhalten, wie es Graph (2) in Abbildung 6.48 zeigt. Aus der Steigung von Graph (2) im Fowler-Nordheim Plot erhält man einen Spitzenradius von 47nm.

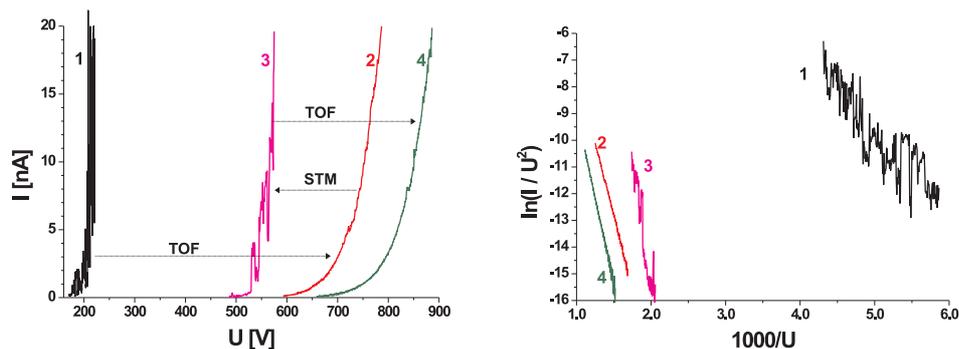


Abbildung 6.48: Links: Rohdaten der Feldemission: (1) Unmittelbar nach dem Einschleusen, (2) Nach 50 Pulsen TOF, (3) Nach scannen einer Goldoberfläche und (4) nach weiteren 50 Pulsen.

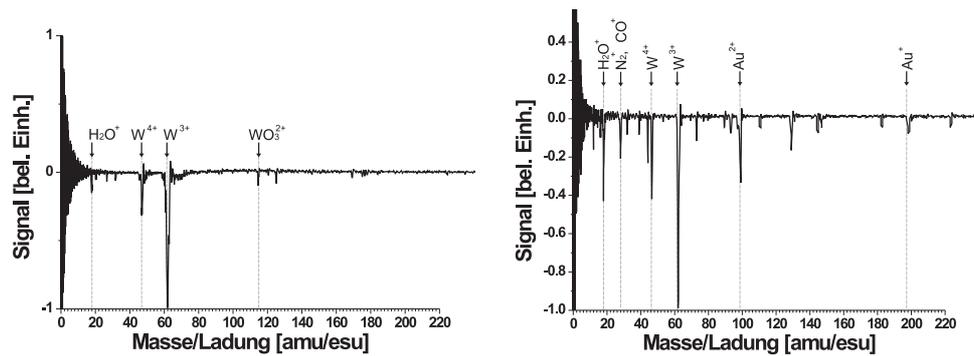


Abbildung 6.49: Links: TOF-Massenspektrum der Spitze, welche vor dem Scannen auf Gold zur Kalibration verwendet wurde. Rechts: Nach dem Scannen auf Gold zeigt das über 50 Pulse summierte Massenspektrum nebst Gold eine Vielzahl von Signalen.

Mit der so präparierten Spitze wurde die Goldoberfläche abgebildet. Als Parameter wurde eine Biasspannung von 1V sowie einen Tunnelstrom von 500pA gewählt, was einem Tunnelwiderstand von $2\text{G}\Omega$ entspricht. Bei den Reglereinstellungen $P = 3$ und $I = 8'000\text{s}^{-1}$ konnte die Oberfläche stabil abgebildet werden. Die in Abbildung 6.50 links gezeigte Messung (a) zeigt kaum typische Strukturen der Goldoberfläche. An der mit einem Kreuz markierten Stelle wurde die Spitze angehalten und bei eingeschaltetem Distanzregler der positiven Biasspannung einen negativen, 10ms langen Puls von -3V Amplitude überlagert⁸ (vgl. Abbildung 6.50 (b)), so dass der Regler während kurzer Zeit die Spitze in Richtung Probe bewegte. Anschliessend wurde die Stelle der Manipulation nochmals abgebildet. Wie Abbildung 6.50 rechts zeigt, ist durch die Manipulation eine Vertiefung in der Probe entstanden.

Um herauszufinden, ob die Spitze diese Manipulation „überlebt“ hatte, wurde das in Abbildung 6.48 Feldemissionsspektrum (3) aufgenommen. Die Spitze zeigt ein instabiles Verhalten, allerdings wurde durch das Scannen auf Gold die Emissionsspannung im Vergleich zur vorangegangenen Messung (2) erstaunlicherweise gesenkt. Der aus Messung (3) berechnete Spitzenradius beträgt 79nm, wobei eine Austrittsarbeit von $\Phi = 4.5\text{eV}$ angenommen wurde. Dieses Beispiel zeigt, dass trotz tieferer Emissionsspannung der Spitzenradius zugenommen hat. Die anschliessende TOF-Messung rechts in Abbildung 6.49 zeigt, dass sich auf der Spitze eine ganze Menge von Material angesammelt hat. Nebst dem schon zuvor vorhandenen Wasserpeak erscheint neu ein N_2^+ oder CO^+ Peak bei 28amu/esu, sowie zwei weitere Peaks bei 98.5 amu/esu sowie 197.5 amu/esu, welche einfach- und zweifach geladenem Gold zugeordnet werden können. Interessanterweise bleibt

⁸Die Biasspannung wird an die Probe angelegt.

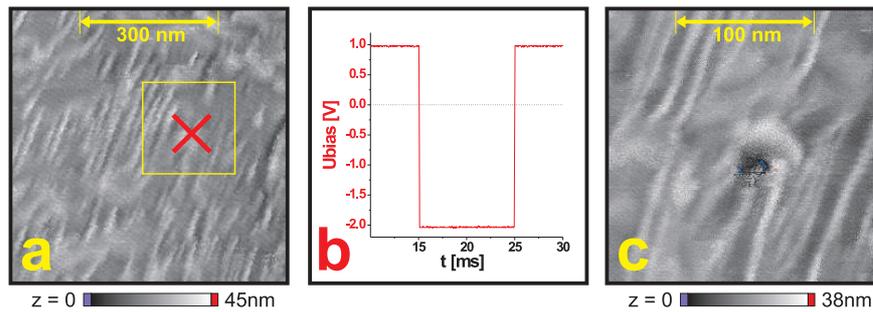


Abbildung 6.50: (a) z-Signal einer mit STM abgebildeten Goldoberfläche. An der mit einem Kreuz gekennzeichneten Stelle wurde bei eingeschaltetem Regler der Biasspannung ein Puls überlagert, wie er in (b) zu sehen ist. (c) STM Bild nach dem Puls.

bei dieser Messung das Wolframsignal auch unmittelbar nach der Manipulation -im Gegensatz zur Messung auf Graphit- weiterhin sichtbar. Dies mag daran liegen, dass Gold bei Raumtemperatur im Vergleich zu Graphit recht mobil ist und somit das Gold mit der Zeit von der Spitze dem Schaft entlang wegdiffundiert. Dafür spricht auch die verhältnismässig un stabile Feldemission nach dem Scannen auf Gold. Schon nach 50 Pulsen TOF bei Spannungen von $U_{DC} = 4'180V$ und $U_P = -1'200V$ hat sich das Emissionsverhalten der Spitze deutlich verschlechtert, wie aus der Messung (4) in Abbildung 6.48 ersichtlich wird. Aus der Steigung des Fowler-Nordheim Plots findet man einen Spitzenradius von 134nm, zu gross um noch brauchbare TOF-Analysen durchzuführen.

6.2.3 TOF-AFM mit Stimmgabelquarzen

Stimmgabelquarze und deren Präparation, um als AFM-Kraftsensor verwendet zu werden wurden im Abschnitt 6.1.5 beschrieben, so dass wir uns in diesem Kapitel auf die Präsentation der experimentellen Ergebnisse beschränken können. Die hier beschriebenen Experimente sollten mehreren Zwecken dienen:

- Stimmgabelquarze sollten auf ihre Tauglichkeit als Sensoren für TOF-AFM Experimente getestet werden. Es ist nicht klar, ob Stimmgabelquarze die hohen Spannungen vor allem während der TOF-Analyse überleben. Im Gegensatz zu den TOF-Cantilevern sind diesbezüglich keinerlei Probleme aufgetaucht. Wie schon erwähnt, stellen Stimmgabelquarze das ideale Bindeglied zwischen AFM und TOF dar, weil damit unter Verwendung einer elektrochemisch geätzten Wolframspitze sowohl AFM-Messungen als auch TOF-Messungen durchgeführt werden können. Andererseits erlauben diese Sensoren einen parallelen STM / AFM Betrieb: Wahlweise kann der Spitzen-Probenabstand auf Tunnelstrom, Amplitude oder Frequenz gere-

gelt werden.

- Mit den Stimmgabelquarzen wurde ein Testgitter abgebildet, mit welchem der Scanpiezo des AFMs kalibriert werden konnte.
- Parallel zur Oberfläche schwingende Stimmgabelquarze sollen getestet werden. Bezüglich der Wechselwirkung mit der Probe, entspricht dies einem torsional schwingenden Cantilever [23].

Sämtliche an die Stimmgabelquarze geklebten Spitzen wurden erst nach dem Kleben unter Verwendung des Duallamellae Ätzverfahrens hergestellt. Sie wurden unmittelbar nach dem Ätzen ins UHV gebracht. Der Basisdruck der Kammer war bei allen Experimenten stets unter $5 \cdot 10^{-10}$ mbar, so dass die Spitzen mindestens während einiger Stunden vor Kontamination durch das Restgas bewahrt werden konnten. Damit überhaupt TOF-Messungen mit den Stimmgabelquarzen durchgeführt werden konnten, musste auf einen Vorverstärker im UHV verzichtet werden. Beide Anschlüsse des Stimmgabelquarzes wurden getrennt über ein 35cm langes Koaxialkabel an die Hochspannungsdurchführung des UHV-Systems geführt. Diese Anordnung ergibt zwar eine grosse Kapazität jeder Elektrode gegen Masse, da aber die beiden Elektrodenkontakte vollständig getrennt nach aussen geführt werden, ist die Kapazität zwischen ihnen klein genug, dass der nachfolgende I-U-Wandler dennoch ein brauchbares Signal liefert. Trotzdem: Ein Vorverstärker im UHV bleibt unbestrittenermassen die beste Lösung, daran gibt es nichts zu beschönigen. Die Elektronik von Ch. Loppacher wurde für Si-Cantilever mit Frequenzen von mindestens 160kHz optimiert. Entsprechend kurz ist die Integrationszeit des implementierten RMS2DC-Wandlers⁹. Dies führt zur unangenehmen Eigenschaft, dass bei einer verhältnismässig tiefen Frequenz von 32'765Hz erhebliche Fluktuationen von rund 10% im Amplitudensignal auftreten, welche eine Regelung auf konstante Amplitude sehr erschweren. Aus diesem Grund wurde ein externer RMS2DC-Wandler mit einer variablen Integrationszeit gebaut, welcher zur Messung der Amplitude verwendet wurde. In Anbetracht dieser Schwierigkeiten wurde entschieden, vorläufig ohne die PLL von Ch. Loppacher zu messen, d.h. die Distanz zur Probe über die Amplitude zu regeln, wie dies in Abschnitt 2.3 beschrieben wurde.

Messungen auf Gold

Der erste Stimmgabelquarz wurde so montiert, dass die Schwingung der Spitze senkrecht zur Oberfläche erfolgt. Die Wolframspitze wurde isoliert auf einen Arm der Gabel aufgeklebt und mit einem langen, $50\mu\text{m}$ dicken Kupferdraht separat kontaktiert. Unmittelbar nach dem Einschleusen wurde die links in Abbildung 6.51 gezeigte Resonanzkurve (1) gemessen. Die Resonanzfrequenz wurde durch

⁹englisch: RMS2DC = **R**oot **M**ean **S**quare to **D**irect **C**urrent

das Aufkleben der Spitze von den nominellen 32'765Hz auf 31'731Hz bei einem Gütefaktor von 2'500 abgesenkt. Die zweite (rote) Resonanzkurve in Abbildung 6.51 wurde drei Tage später nach dem Scannen auf einer Goldoberfläche aufgenommen. Die Resonanzfrequenz hat sich dabei um 10Hz erhöht, ein Anzeichen für Massenverlust. Bei allen Stimmgabelquarzen lässt sich diesselbe Tendenz im Frequenzgang mit der Zeit beobachten. Grund mag das langsame Ausgasen dessen Oberfläche im UHV sein.

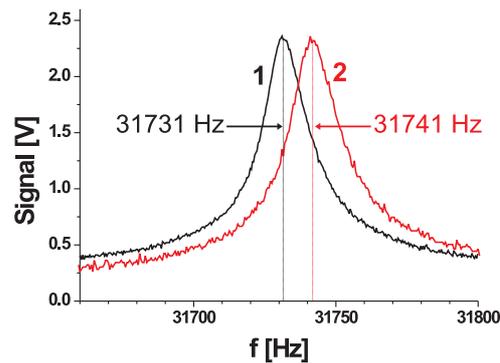


Abbildung 6.51: Resonanzkurven des Stimmgabelquarzes mit angeklebter Spitze: (1) Vor dem Scannen auf Gold, (2) Nach dem Scannen auf Gold drei Tage später

Mit dieser ersten Spitze wurde ohne vorherige Präparation diejenige Goldoberfläche abgebildet, welche beim TOF-STM Experiment Stabilitätsprobleme zeigte. Zur gleichzeitigen Messung des Tunnelstroms wurde eine Biasspannung von 1V zwischen Spitze und Probe gelegt. Abbildung 6.52 zeigt die Topographie des Vorwärtsscans (a), des Rückwärtsscans (c), des Tunnelstroms (b) sowie des Fehlersignals (d), der Amplitude an zwei verschiedenen Stellen der Probe. Nebst der kissenartigen Struktur des Goldes zeigt Abbildung 6.52 links die mit roten Kreisen gekennzeichneten plötzlich eintretenden Einbrüche der Amplitude, welche im Topographiesignal entsprechend als Erhöhungen erscheinen. Diese Erscheinung wurde immer wieder beobachtet und könnte durch Verunreinigungen auf der Probe verursacht sein. An diesen Stellen lässt sich nicht ausschliessen, dass die Spitze mit der Probenoberfläche kurzzeitig in Berührung kommt. Dass die Spitze im Allgemeinen die Probe nicht berührt, belegt das Tunnelstromsignal. Doch auch in diesem Signal, welches abrupt zwischen gar keinem Strom und Sättigung des I-U-Wandlers hin- und herspringt kann eine Berührung der Spitze an den roten Stellen nicht ausgeschlossen werden.

Die Einstellungen des digitalen PI-Distanzreglers sind mit $P = 40$ und $I = 18'023s^{-1}$ an der oberen Grenze, denn wie in Abbildung 6.52d links zu sehen ist, neigt das Amplitudensignal an einzelnen Stellen zum Schwingen. Bei den

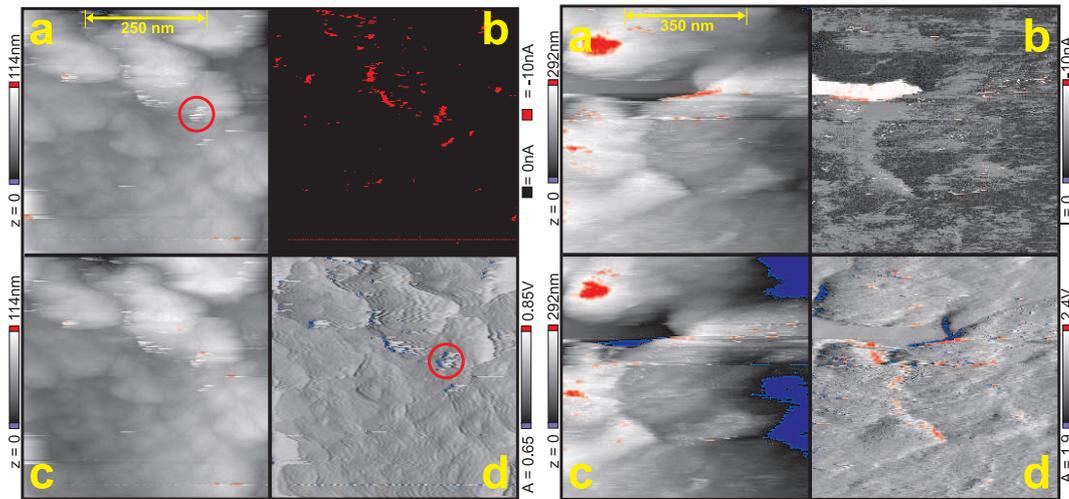


Abbildung 6.52: AFM-Messungen auf Gold: (a) Topographie Vorwärtsscan, (b) Tunnelstrom (c) Topographie Rückwärtsscan, (d) Fehlersignal (Amplitude). Links: Goldoberfläche mit typischer Kissenstruktur. Rechts: Eine andere Stelle der Probe mit der gleichen Spitze abgebildet.

Einstellungen des Reglers muss die Bandbreite des RMS2DC-Wandlers von rund 1kHz beachtet werden. Der RMS2DC-Wandler wirkt in der Regelschleife als integrierendes Glied. Die in Abbildung 6.52 gezeigten Messungen wurden mit 3s pro Linie bewusst langsam gescannt, damit der Regler auf jeden Fall ausreichend Zeit hat, auf Topographieänderungen zu reagieren. Links in Abbildung 6.52 ist eine Messung einer anderen Stelle der Probe mit der gleichen Spitze zu sehen. Die Probe ist sehr rauh und unregelmässig. Interessant ist hier das Tunnelstromsignal: Im Vergleich zur Messung links folgt das Tunnelstromsignal im rechten Bild einigermaßen der Topographie, insbesondere fällt der Anstieg des Tunnelstroms in der Vertiefung am oberen linken Rand des Bildes auf. Während sich die Spitze in der Vertiefung befindet, scheint deutlich mehr Tunnelstrom zu fließen. Entweder ist an dieser Stelle der Probe die Leitfähigkeit besser oder es handelt sich dabei um einen Artefakt: In der Kerbe befindet sich eine grössere Fläche der Spitze nahe an der Probe, welche einen entsprechend höheren Beitrag zum Tunnelstrom liefert. Schliesslich wurde mit dieser Anordnung versucht, an die Grenze der Auflösung des Instruments zu gehen. Auf kleiner Skala stellt sich heraus, dass kaum noch Tunnelstrom beobachtet werden kann, ein Zeichen dafür, dass im nicht-Kontaktmodus gearbeitet wird. Aus Abbildung 6.53 rechts wird klar, dass die Auflösung des Mikroskops im besten Fall bei 10nm liegt.

Im Anschluss an die AFM-Messungen wurde die Spitze mit Feldemission auf ihre Stabilität und mit TOF auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht. Die Feldemission der Spitze nach dem Scannen setzt erst bei sehr hohen Spannun-

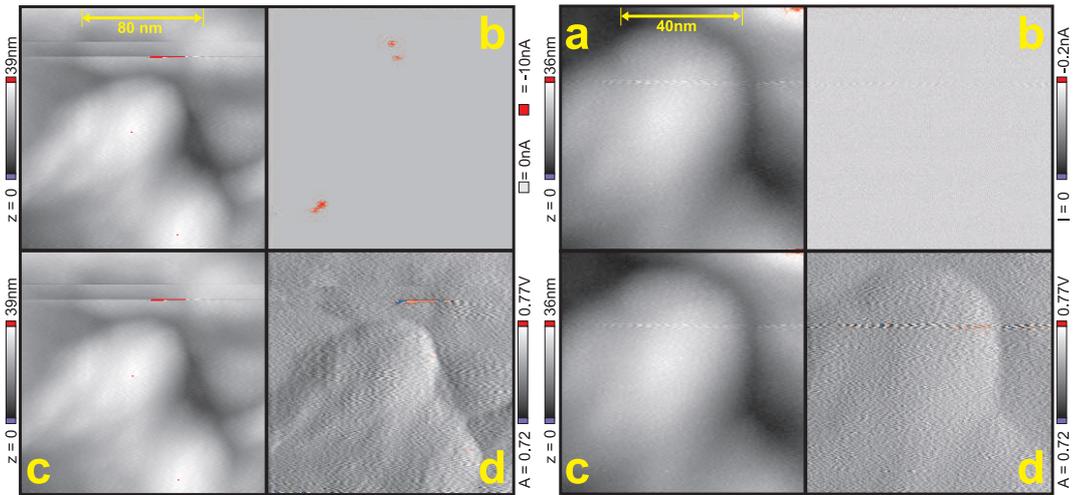


Abbildung 6.53: Abbildung der Goldoberfläche auf kleiner Skala mit AFM: (a) Topographie Vorwärtsscan, (b) Tunnelstrom (c) Topographie Rückwärtsscan, (d) Fehlersignal (Amplitude)

gen von 2'600V ein (vgl. schwarzer Graph (1) in Abbildung 6.54). Der aus dem Fowler-Nordheim Plot berechnete Spitzenradius liegt bei $R_1 = 232\text{nm}$. Trotzdem wurde die Spitze einer TOF-Analyse unterzogen, welche in Anbetracht der hohen Spannungen bei der Feldemission erwartungsgemäss aber erfolglos blieb. Die Spitzenspannung wurde bis auf $U_{DC} = 6\text{kV}$ bei einer Pulsspannung von $U_P = -1'500\text{V}$ erhöht, ohne ein einziges Ion im Detektor nachweisen zu können. Trotzdem hat die TOF-Analyse das Emissionsverhalten der Spitze stabilisiert, wie der Graph (2) in Abbildung 6.54 zeigt. Die Steigung des Fowler-Nordheim Plots hat gleichzeitig abgenommen, was zu einem noch grösseren Spitzenradius von $R_2 = 243\text{nm}$ nach der TOF-Analyse führt. Das Beispiel zeigt, dass wegen der hohen Anforderung eine Spitze, welche durchaus zum Abbilden geeignet ist, für das TOF-Massenspektrometer nicht mehr zu gebrauchen ist. Vor dem Ausschleusen der Spitze wurde versucht, ein TGX01-Silizium Kalibrationsgitter abzubilden.

Messungen auf Silizium

Erste versuche, mit der Spitze das Kalibrationsgitter aus Silizium abzubilden waren zunächst alles andere als vielversprechend. Nach mehreren Kollisionen der Spitze mit der Probe, welche sich wegen instabilem Regelverhalten ereigneten, wurde schlussendlich das Gitter in der Topographie erkennbar. Nach einigen Scans über dieselbe Stelle konnten die Konturen des Gitters einigermassen scharf abgebildet werden, wie es Abbildung 6.55 zeigt. Mit dem Bild konnte die provisorische, aus Geometrie und Material des Piezos berechnete approximative Kalibration überprüft und angepasst werden.

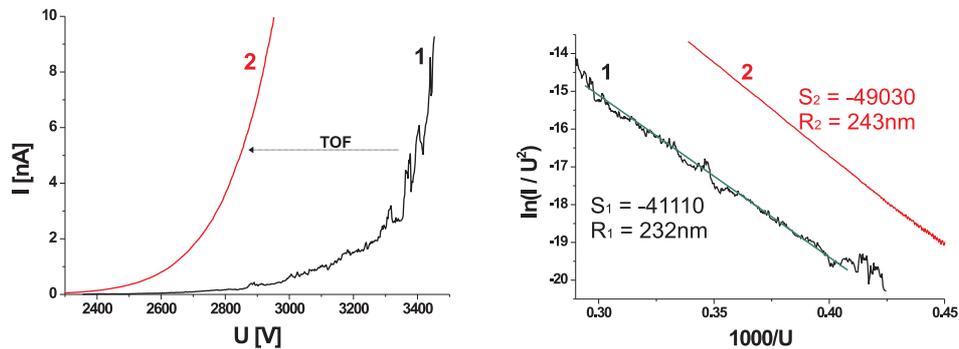


Abbildung 6.54: (1) Feldemission nach dem Scannen auf Gold. (2) Feldemission nach 50 Pulsen TOF bei Spannungen bis zu $U_{DC}=6\text{kV}$ und $U_P=-1'500\text{V}$. Trotz besserem Emissionsverhalten bleibt die Spitze stumpf.

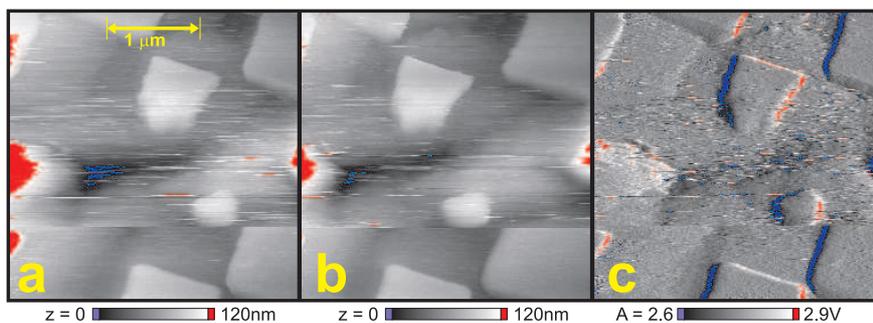


Abbildung 6.55: Abbildung des TGX01 Si-Kalibrationsgitters.

Abbildung 6.55 zeigt die Topographie des Vorwärtsscans (a), des Rückwärtsscans (b) sowie das Amplitudensignal (c). Auf dem Siliziumgitter zeigt der Distanzregler seine optimalen Abbildungseigenschaften bei $P = 100$ und $I = 8'000\text{s}^{-1}$. Im Gegensatz zu Abbildung 6.53 mussten hier grosse Amplituden verwendet werden, um eine einigermaßen stabile Abbildung der Oberfläche zu erzeugen. Nach dem Abbilden des Kalibrationsgitters konnte bis über 3kV keine Feldemission mehr beobachtet werden. Immerhin konnte gezeigt werden, dass Stimmgabelquarze hohen Spannungen ausgesetzt werden können ohne zerstört zu werden. Somit sind diese Sensoren geeignet für TOF-AFM Experimente. Als nächstes wurde versucht, dasselbe Kalibrationsgitter mit einem neuen Stimmgabelquarz abzubilden, welcher parallel zur Oberfläche oszilliert. Dazu wurde die Spitze auf einer Seitenfläche des Stimmgabelquarzes aufgeklebt. Abermals wurde die Spitze aus einem 0.1mm dicken Wolframdraht geätzt, welcher auch zur Kontaktierung der Spitze diente. Durch das Aufkleben der Spitze zeigt das System eine ganze

Reihe von Resonanzen, wie sie in Abbildung 6.56 zu sehen sind. Die Resonanzfrequenz der Hauptfrequenz beträgt $f_0 = 31'866\text{Hz}$ bei einem Gütefaktor von lediglich 1'090.

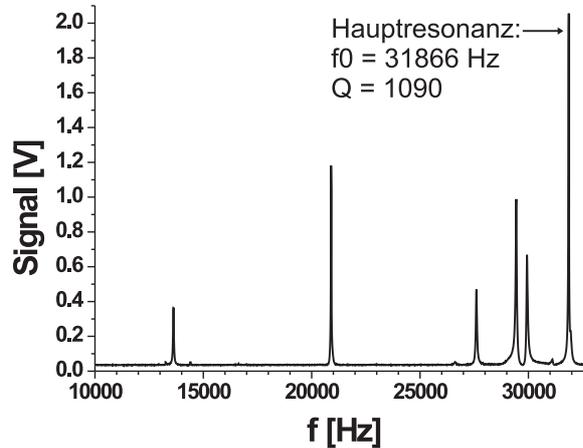


Abbildung 6.56: Resonanzverhalten einer Stimmgabel mit angeklebter Spitze.

Viele Stimmgabelquarze mit angeklebter Spitze zeigen ein ähnlich komplexes Resonanzverhalten. Für die Messungen wurde die Stimmgabel jeweils bei der grössten Resonanz angeregt. Geht man davon aus, dass sich durch das Aufkleben der Spitze die ursprüngliche Resonanz gegen tiefere Frequenzen verschoben hat und dass alle weiteren, kleineren Peaks neu dazukommen, so entspricht die Hauptresonanz der antiparallelen Schwingung beider Arme. Diese Spitze wurde zunächst durch eine Sequenz von Feldemission, TOF und abermals Feldemission zu einer stabilen Spitze vom Radius 64nm präpariert. Abbildung 6.57 zeigt eine Serie von Feldemissionsmessungen, mit welchen sich die Entwicklung der Spitze vor und nach den verschiedenen Manipulationen verfolgen lässt. Tabelle 6.2 fasst die Ergebnisse der Fowler-Nordheim Fits sowie die Spitzenradien zusammen. Der Berechnung des Spitzenradius erfolgt jeweils unter der Annahme einer paraboloiden Spitzengeometrie mit einer Austrittsarbeit von $\Phi = 4.5\text{eV}$. Wie wir unten sehen werden, wird sich diese Annahme als problematisch herausstellen. Messung (1) wurde unmittelbar nach dem Einschleusen gemacht.

Nach der ersten Feldemission wurde die Spitze mit 20 TOF Pulsen präpariert. Abbildung 6.58 zeigt eine Auswahl von sechs dieser 20 Pulse, welche ein Signal enthielten. In den Signalen des TOF-Massenspektrums ist hauptsächlich Wolfram zu erkennen, welches bei Spannungen von $U_{DC} = 3'088\text{V}$ und $U_P = -800\text{V}$ erstmals beobachtet werden konnte. Anschliessend wurde die Feldemission (2) in Abbildung 6.57 aufgenommen. Weil sich herausstellte, dass die Spitze noch keine stabile Feldemission aufwies, wurde die Spitze weitere 20 mal gepulst. Das

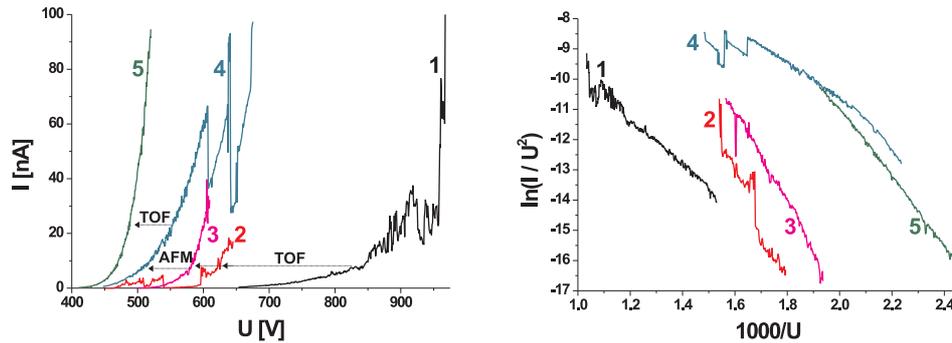


Abbildung 6.57: Feldemissionsmessungen im Laufe eines TOF-AFM Experiments. Links: Rohdaten. Rechts: Entsprechende Fowler-Nordheim Plots. Die Nummerierung entspricht der Abfolge der Messungen. Details siehe Text.

Messung	S	Fitfehler	U_{min} [V]	U_{max} [V]	R_{Spitze} [nm]
2 (nach 20 Pulsen)	-7744	0.0386	653	974	39
3 (nach 40 Pulsen)	-16070	0.0731	499	639	64
4 (nach AFM auf Si)	-5915	0.00309	473	605	25
5 (nach 50 Pulsen)	-11260	0.00597	410	520	44

Tabelle 6.2: Zusammenstellung der Fowler-Nordheim Ergebnisse aus Abbildung 6.57. Der Radius von 25nm nach der AFM Messung ist offensichtlich falsch, da mit grösster Wahrscheinlichkeit die Adsorbate die Austrittsarbeit der Spitze absenken.

Ergebnis ist die Messung (3) der Feldemission. Die Spitze hat sich mit einem Radius von 64nm einigermassen stabilisiert.

Mit der so präparierten Spitze wurde nun das Kalibrationsgitter im „shear-force“ Modus abgebildet. Die Anregung des Stimmgabelquarzes erfolgt durch eine Modulationsspannung, welche auf das z-Signal des Scanpiezos gegeben wird. Dieser Sensor zeigte von Beginn an ein stabiles Abbildungsverhalten. Abbildung 6.59 zeigt die Topographie des Gitters bei Amplitudenregelung. Bei genauerem Hinsehen erkennt man, dass sich bei einer Scanlinie in der oberen Hälfte des oberen Bildes etwas verändert hat. Im unteren Bild erkennt man die gleichen punktuellen Instabilitäten, wie sie schon auf der Goldoberfläche in Abbildung 6.52 zu finden waren. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die Spitze unbeabsichtigt mit der Probenoberfläche in Kontakt gekommen ist.

Die nachfolgende Feldemission (4) in Abbildung 6.57 zeigt, dass sich das Emissionsverhalten der Spitze während des Scannens verbessert hat. Einerseits zeigt dies, dass die Spitze nicht in die Probe gefahren ist, andererseits lässt sich eine Verbesserung der Emissionseigenschaften auch dadurch erklären, dass Adsorbate

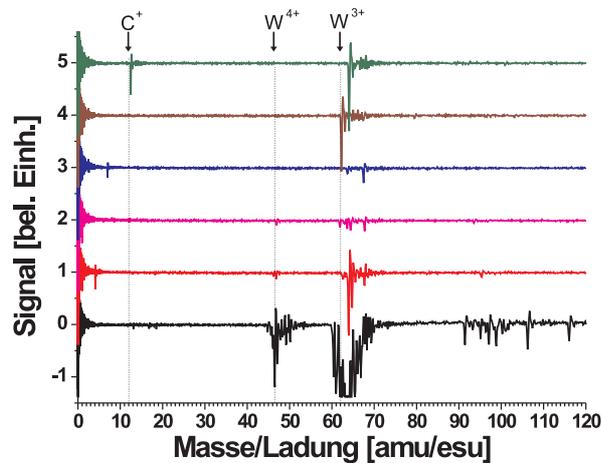


Abbildung 6.58: Erste TOF-Analyse nach der Feldemissionsmessung (1) in Abbildung 6.57. Zu sehen ist hauptsächlich Wolfram.

die Austrittsarbeit lokal herabsetzen [55, 56]. Die Sprünge im Strom sowie die markante Abweichung der Fowler-Nordheim Charakteristik unterstreichen diese Vermutung. Die im Anschluss durchgeführte TOF Analyse ist in Abbildung 6.60 zu sehen. Die Messung wurde bei gleichen Bedingungen wie diejenige vor dem Scannen auf dem Kalibrationsgitter (Abbildung 6.58) durchgeführt. Im Massenspektrum nach dem Scannen sind unter anderem Peaks bei 12, 18, 32 und 46 zu sehen. Sie entsprechen den Ionen C^+ , H_2O^+ , O_2^+ und W^{4+} . Die Reihenfolge der Pulse verläuft von unten nach oben. Dabei wurde die Spannung in Schritten von 20V erhöht, sofern ein Puls kein Signal aufwies. Daher zeigen die oberen beiden Pulse deutlich mehr Signale als die unteren.

Nach 80 Pulsen war im Massenspektrum hauptsächlich noch Wolfram zu erkennen. Um die Spitze nicht unnötig abzustumpfen wurde die Analyse gestoppt und die Spitze abermals einer Feldemissionsmessung unterzogen, wie sie Graph (5) in Abbildung 6.57 zeigt. Das Emissionsverhalten hat sich durch die TOF-Analyse erneut stabilisiert. Aus der Steigung des Fowler-Nordheim Plots findet man einen Spitzenradius von 44nm. Durch eine spätere Fehlmanipulation wurde die Spitze zerstört und musste ausgebaut werden.

Nebst dem Kalibrationsgitter, welches ohne jede Präparation abgebildet wurde, sollte versucht werden, eine Si(111) Probe abzubilden. Das Siliziumplättchen wurde mit zwei Halteklammern aus 0.2mm dickem Tantaldraht auf einen Klebstofffreien Probenhalter montiert und ins UHV eingeschleust. Das Silizium wurde in der UHV-Kammer durch Direktstromheizung präpariert. Dazu musste erst die Oxidschicht durch Anlegen von rund 70V durchbrochen werden, bis das Silizium zu Glühen begann. Während rund einem Tag wurde das Silizium auf dunkler

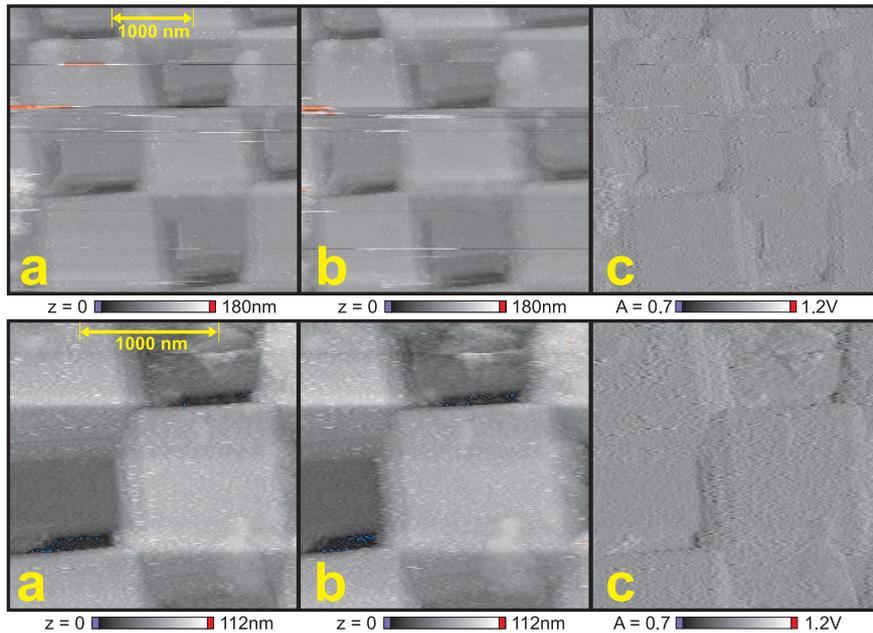


Abbildung 6.59: Abbildung eines Kalibrationsgitter aus Silizium bei verschiedenen Massstäben. (a) Topographie Vorwärtsscan, (b) Topographie Rückwärtsscan, (c) Fehlersignal (Amplitude).

Rotglut gehalten (vgl. Abbildung 6.61 links), bis der Druck wieder in Bereich von 10^{-10} mbar sank. Anschliessend wurde der Strom während einiger Sekunden auf rund 12 A erhöht, so dass das Silizium kurzzeitig eine mit dem Pyrometer gemessene Temperatur von $(1'200 \pm 50)^\circ\text{C}$ erreichte. Damit wird das Silizium von seiner natürlichen Oxidschicht befreit. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt, bis dabei der Druck die Grenze von 10^{-9} mbar nicht mehr überstieg. Nach jedem Ausglühen wurde der Strom wieder auf die 3.5 A zurückgenommen, welche erforderlich sind, um die Probe auf rund 600°C zu halten. Nach dem letzten Ausglühen wurde der Strom so eingestellt, dass die Probe während einiger Minuten bei einer Temperatur von 830°C gehalten wurde, damit Domänen wachsen können. Anschliessend wurde der Strom in kleinen Schritten zurückgefahren, bis das Silizium schliesslich Raumtemperatur erreicht hat. Die abgekühlte Probe wurde ins Mikroskop eingesetzt. Als Spitze wurde ein Stimmgabelquarz verwendet, dessen Schwingung parallel zur Oberfläche verläuft. Damit der Gütefaktor durch das Kontaktieren der Spitze nicht allzusehr sinkt, wurde beschlossen, die Spitze direkt über eine der Elektroden des Stimmgabelquarzes zu kontaktieren. Abbildung 6.61 rechts zeigt die Stimmgabel beim Annähern an die Siliziumoberfläche.

Vor dem Abbilden der Oberfläche wurde die Spitze der Stimmgabel durch eine TOF-Analyse bestehend aus 30 Pulsen bei Spannungen von $U_{DC} = 3'240\text{V}$

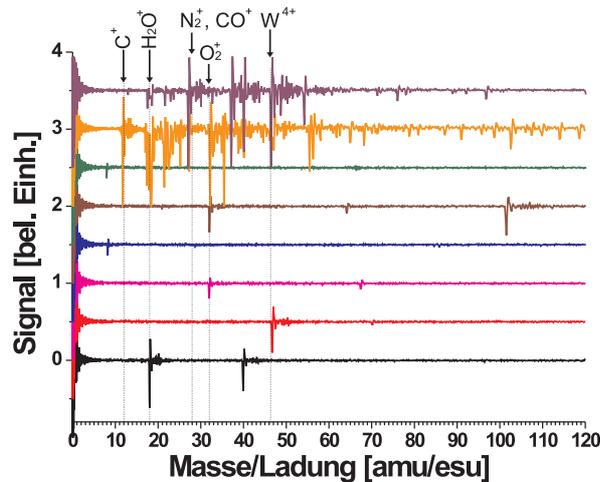


Abbildung 6.60: Die TOF-Analyse der Spitze enthüllt, dass sich nach dem Abblenden des Kalibrationsgitters die Spitzenoberfläche mit einer Vielzahl von Adsorbaten bedeckt hat.

und $U_P = -1'400\text{V}$ präpariert. Wie in Abbildung 6.64 links zu sehen ist, zeigt das TOF-Massenspektrum der Spitze vor dem Scannen wie erwartet vor allem Wolfram. Damit konnte eine sehr stabile Spitze hergestellt werden, welche schon bei 250 V Elektronen zu emittieren begann. Aus dem Fowler-Nordheim Plot der Messung (2) nach der TOF-Analyse in Abbildung 6.62 berechnet sich der Spitzenradius zu 19nm.

Die Präparation der Spitze erfolgte während der Abkühlungsphase der Siliziumprobe. So kann die Siliziumprobe unmittelbar nach ihrer Abkühlung gemessen werden. Einmal angenähert, konnte der Spitzen-Proben-Abstand über die Amplitude stabil geregelt werden. Doch in weiten Bereichen war keine Struktur der Oberfläche erkennbar, unabhängig von den Einstellungen des Distanzreglers. Trotzdem wurde versucht, diesmal bewusst Material von der Probe auf die Spitze zu transferieren. Die Spitze wurde über der mit einem Kreuz gekennzeichneten Stelle angehalten und mit dem Spektroskopieprogramm von Scanita der Probe bei konstanter Anregung angenähert, bis die Amplitude auf ein Zehntel ihres Maximalwertes abgesunken ist (vgl. Abbildung 6.63 (c)). Diese Manipulation bringt die Amplitude an die Grenze der Stabilität. Anschliessend wurde die gleiche Stelle abermals abgebildet. Das noch immer verrauschte Signal der Abbildung nach der Spektroskopie gestattet kaum eine Änderung auf der Oberfläche zu erkennen, wie in Abbildung d zu sehen ist.

Unmittelbar nach dieser Manipulation wurde von der Spitze ein TOF-Massenspektrum aufgenommen. Dabei wurde mit den gleichen Spannungen begonnen, welche beim letzten Puls der Präparation verwendet wurde. Während 170 Pul-

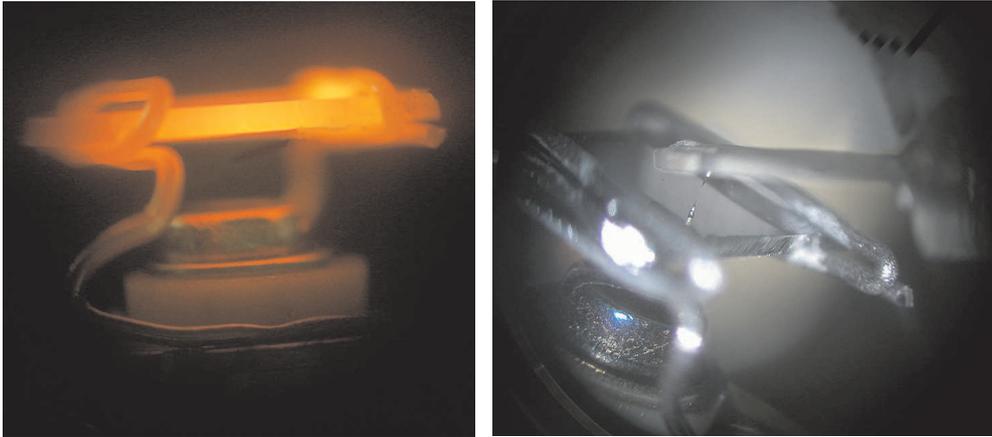


Abbildung 6.61: Links: Siliziumprobe beim Ausglühen im Probenheizer. Rechts: Die Stimmgabel beim Annähern an die präparierte Siliziumprobe.

sen konnte wiederholt ein Signal bei 28 amu/esu beobachtet werden. Im Laufe der 170 Pulse musste die Spannung an der Spitze kontinuierlich erhöht werden, um weiterhin ein Signal beobachten zu können. Nach 170 Pulsen war die Spitze derart abgestumpft, dass selbst bei maximaler Spitzenspannung von $U_{DC} = 6\text{kV}$ keine Ionen desorbiert werden konnten. Eine anschließende Feldemissionsmessung bestätigte, dass die Spitze durch die vielen Pulse unbrauchbar geworden ist: Die Emission setzte erst bei Spannungen von 2'800V ein.

Messungen auf KBR und Graphit

Für die Messungen auf Graphit wurde eine Wolframspitze ohne separate Kontaktierung an die Seitenfläche eines Stimmgabelquarzes geklebt, so dass die Schwingung parallel zur Oberfläche ist. Nach dem Einschleusen ins UHV wurde die Spitze -wie üblich- mittels Feldemission auf ihre Stabilität hin untersucht. Die erste Messung (grauer Graph (0) in Abbildung 6.65 links) zeigt einen sprunghaften Stromanstieg bei 380V. Offensichtlich hat die Feldemission die Spitze auf eine Art verändert, dass die darauffolgende, identische Messung ein ausnehmend stabiles Emissionsverhalten (schwarzer Graph (1) in Abbildung 6.65) zeigt, in Anbetracht dessen, dass die Spitze nicht mit TOF präpariert wurde, und sich entsprechend eine weitere Präparation erübrigte. Eine an Luft gecleavte¹⁰ und anschließend unter einem Druck von $1.5 \cdot 10^{-10}\text{mbar}$ während 20 Minuten auf 380°C erwärmte KBr Probe wurde ins Mikroskop eingesetzt. Das Erwärmen des ionischen Kristalls im UHV dient einerseits zur Entfernung des an der Oberfläche vorhandenen Wasserfilms, andererseits sollen damit Oberflächenladungen,

¹⁰unter cleaven versteht man das Abspalten der obersten Schicht eines Kristalls, um eine saubere Oberfläche zu erhalten.

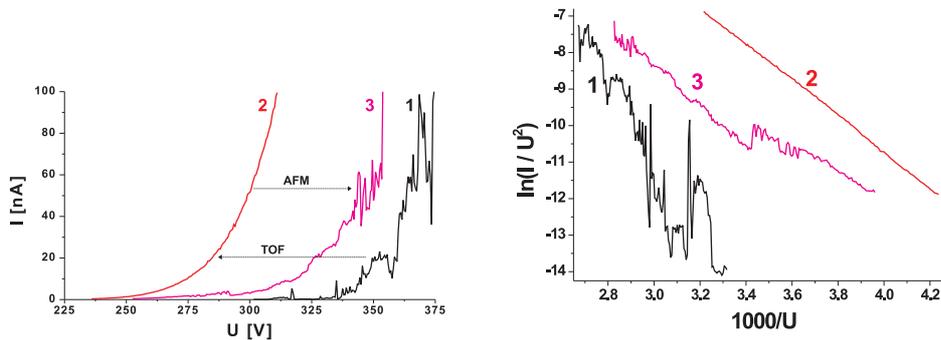


Abbildung 6.62: Links: Rohdaten der Feldemission (1) unmittelbar nach dem Einschleusen, (2) nach erster TOF-Präparation und (3) nach Scannen auf Silizium. Rechts: Entsprechende Fowler-Nordheim Daten.

welche sich durch den Cleaving-Prozess gebildet haben, durch Defektstellen des Kristalls abfliessen. Doch beim Amplitudengeregelten Scannen erwies sich die Probe als äusserst Rau und uneben. Entweder war die Probe durch den Abspaltungsprozess uneben geworden, oder sie hatte während dem Erwärmen zu warm. Beim Heizer wird die Temperatur am Stahlblock gemessen, daher ist nicht auszuschliessen, dass die Temperatur des Kristalles eine andere ist, als diejenige des Stahlblocks. Jedenfalls sahen wir uns gezwungen, das Experiment abzubrechen, und erneut die Spitze durch Feldemission auf ihren Zustand zu Prüfen. Das Ergebnis zeigt der rote Graph (2) in Abbildung 6.65. Anschliessend wurde die Spitze 50 TOF Pulsen bei Spannungen von $U_{DC} = 2'950V$ und $U_P = -1'000V$ unterzogen, um zu überprüfen, ob sich auf ihr Material von der Probe abgelagert hatte. Obwohl nicht viele Signale detektiert werden konnten, sind im TOF-Massenspektrum links in Abbildung 6.66 einzelne Signale bei 39amu/esu und bei 80amu/esu zu erkennen, welche den Ionen K^+ und Br^+ zugeordnet werden können. Nach der TOF Analyse zeigte die Spitze ein deutlich verbessertes Emissionsverhalten, wie Graph (3) in Abbildung 6.65 zeigt. Anschliessend wurde mit derselben Spitze eine Graphitoberfläche abgebildet. Zuvor wurde die in Abbildung 6.67 links gezeigte Resonanzkurve des Stimmgabelquarzes gemessen. Der Gütefaktor wurde bei einer Resonanzfrequenz von $31'540\text{ Hz}$ aus der Breite der Resonanzkurve zu $2'500$ bestimmt. Mit dem nun verbesserten Spektroskopieprogramm von Scanita konnten erstmals Tunnelstrom, Frequenzverschiebung und Dämpfung der Stimmgabel als Funktion des Abstandes von der Graphitprobe simultan gemessen werden. Dazu wurde die Amplitude des Stimmgabelquarzes mit dem Amplitudenregler der Elektronik von Ch. Loppacher durch die Anregung (Dämpfung) konstantgehalten und den Phasenregelkreis auf die Frequenz des Stimmgabelquarzes eingerastet, um die Frequenzverschiebung zu messen. Si-

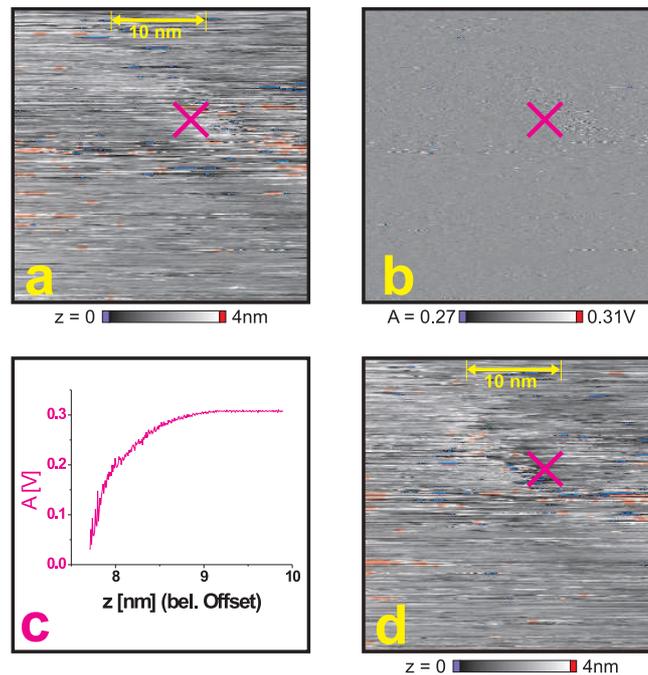


Abbildung 6.63: (a) Topographie der Siliziumoberfläche. (b) Fehlersignal (Amplitude) (c) Amplitude als Funktion des Spitzen-Proben-Abstandes und (d) Topographie der selben Stelle nach der Spektroskopie.

multan dazu wurde der Tunnelstrom bei einer Biasspannung von 1V gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.67 rechts dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass der Tunnelstrom erst einsetzt, wenn die Dämpfung und die Frequenzverschiebung schon deutlich zugenommen haben. Aus dieser Messung können wir schliessen, dass wir mit im dynamischen AFM Modus mit paralleler Stimmgabel im Allgemeinen nicht mit der Probe in Kontakt treten. Die TOF Analyse rechts in Abbildung 6.66 zeigt uns aber ein anderes Bild: Nach dem Abbilden der Graphitoberfläche, wie sie in Abbildung 6.68 zu sehen ist, zeigt das TOF-Massenspektrum deutliche Signale von Kohlenstoff. Bei Kalium bzw. Brom sind keine Signale mehr auszumachen, ein Zeichen dafür, dass die Spitze durch die vorangegangenen 50 Pulse gereinigt werden konnte. In Abbildung 6.68 wurde der Spitzen-Proben-Abstand über den Tunnelstrom (d) geregelt, während gleichzeitig die Amplitude (c) des Stimmgabelquarzes aufgezeichnet wurde. Für den Abbildungsvorgang erwiesen sich die Fluktuationen in der Messung der Amplitude mit der Elektronik von Ch. Loppacher als zu störend, um mit diesem Signal die Amplitude während des Abbildens konstant halten zu können. So wurde der Stimmgabelquarz mit einer konstanten Anregung in Schwingung versetzt und dessen Amplitude mit einem externen RMS2DC gemessen. Dieses Signal wurde über einen Analogeingang in Scanita eingelesen.

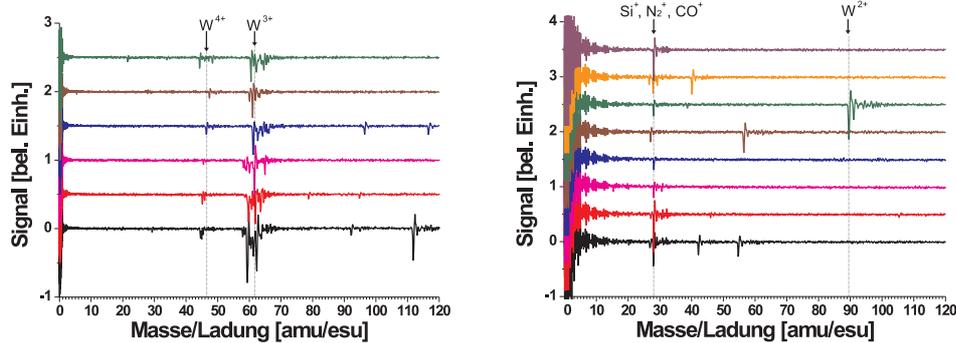


Abbildung 6.64: Links: Sechs der 30 TOF-Pulse bei Spannungen von $U_{DC} = 3'240V$ und $U_P = 1'600V$ vor dem Scannen der Siliziumoberfläche. Rechts: Acht der 170 Pulse nach der in Abbildung 6.63 gezeigten Manipulation auf einer Siliziumoberfläche, welche Signale bei 28amu/esu zeigen.

Offensichtlich befindet sich Material auf der Probenoberfläche, welches nicht zum Tunnelstrom beiträgt, wohl aber über die Kraftwechselwirkung einen Einfluss auf die Amplitude hat. Während einzelnen Scanlinien wird ein sehr instabiles Verhalten der Amplitude beobachtet, welche sich jedoch dank der Regelung auf Tunnelstrom kaum im Topographiesignal bemerkbar macht. Diese Beobachtung zeigt eine Schwäche des TOF-STM im Gegensatz zum TOF-AFM: Da die Kraftwechselwirkung zwischen jedem Material auftritt, ist eine Berührung des Probenmaterials mit der Spitze unwahrscheinlicher als mit dem STM, weil mit dem Tunnelstrom isolierendes Material, welches mehr als einige Monolagen dick ist, nicht „gesehen“ werden kann. Der abgebildeten Oberfläche ist eine 50-Hz-Schwingung überlagert, welche dadurch bedingt ist, dass die Strom-Spannungswandler für die Amplituden- und Tunnelstrommessung zum Zeitpunkt der Messung nicht an der Batteriebetriebenen Spannungsversorgung angeschlossen sind. Die Höhe der Insel in Abbildung 6.68 wurde aus dem Linienscan zu $(0.43 \pm 0.2)nm$ bestimmt. Damit liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Insel um eine einzelne Schicht des Graphites handelt, welche auf der Oberfläche liegt.

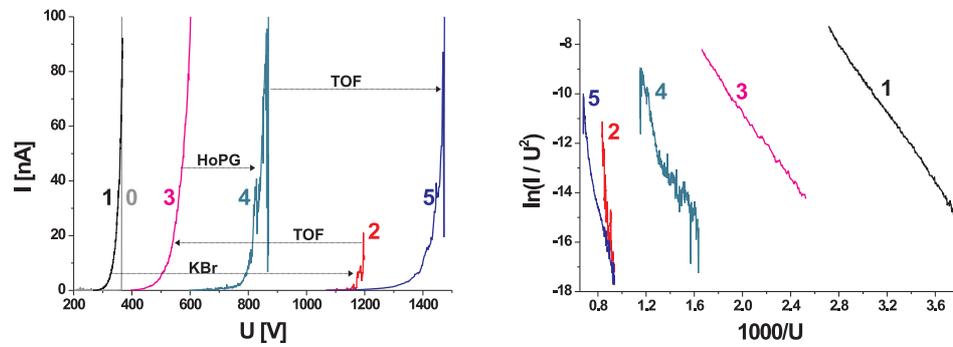


Abbildung 6.65: Feldemissionsmessungen im Laufe der im Text beschriebenen Manipulationen. Links: Rohdaten. Rechts: Entsprechende Fowler-Nordheim Plots.

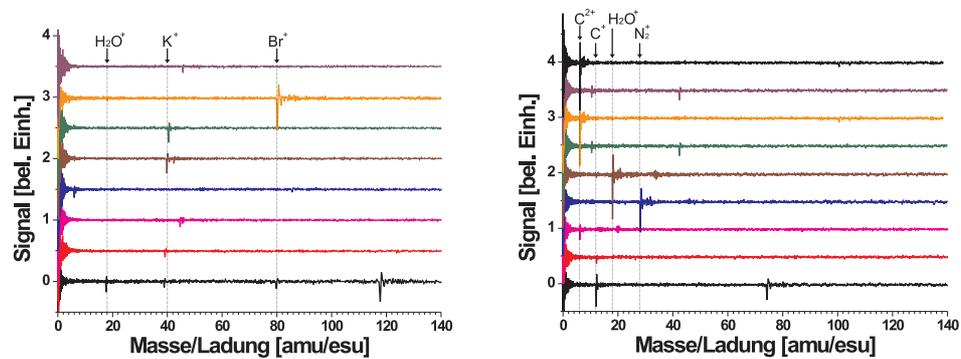


Abbildung 6.66: Links: Auswahl von 8 aus 50 Pulsen, welche nach dem Scanversuch auf KBr ein Signal aufwiesen. Rechts: Entsprechende Auswahl von Pulsen nach dem Scannen auf Graphit.

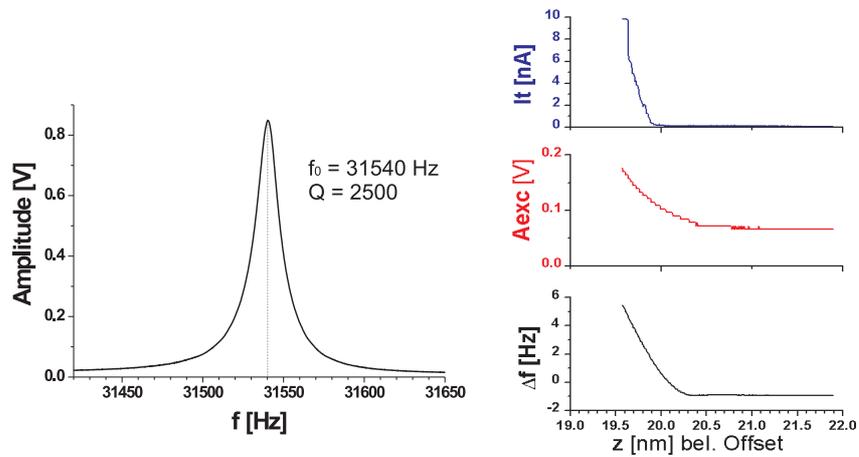


Abbildung 6.67: Links: Resonanzkurve des Stimmgabelquarzes unmittelbar vor dem Abbilden der Graphitoberfläche. Rechts: Tunnelstrom I_t , Dämpfung A_{Exc} und Frequenzverschiebung Δf als Funktion des Abstandes der Spitze von der Graphitoberfläche.

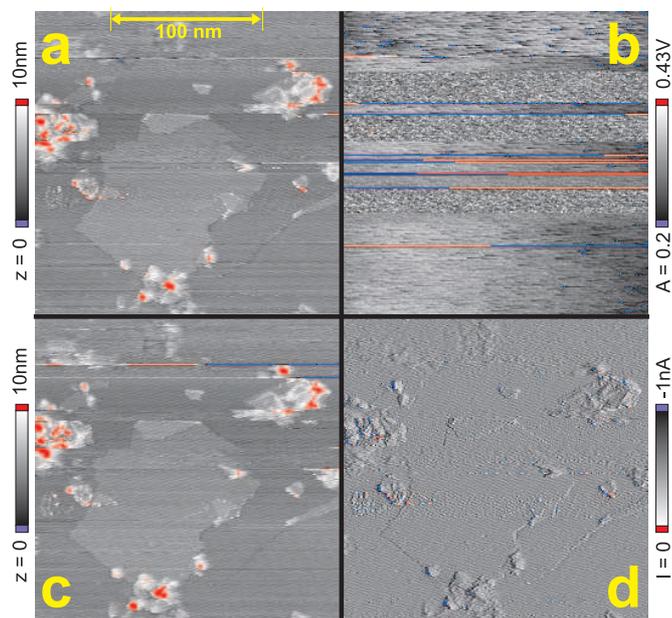


Abbildung 6.68: Abbildung einer Graphitoberfläche, welche eine rechteckförmige Insel aufweist. (a) Topographie Vorwärtsscan, (b) Amplitudensignal, (c) Topographie Rückwärtsscan, (d) Tunnelstrom

6.3 Experimente mit dem TOF-Cantilever

In diesem Abschnitt werden Messungen mit den TOF-Cantilevern vom Lego-Typ (Serie 1), wie sie in Abschnitt 6.1.4 beschrieben wurden, vorgestellt. Die Ausrichtung der Lokalen Elektrode auf die Spitze des Cantilevers bereitete bei dieser Serie so grosse Schwierigkeiten, dass entschieden wurde, eine zweite Serie zu entwerfen. Zur Überprüfung der Funktionsweise der einzelnen Komponenten wurde daher entweder die Lokale Elektrode zunächst ganz weggelassen oder aber die Spitze bei Raumtemperatur auf die Elektrode ausgerichtet, so dass die Verwendung des Cantilevers auf Feldemissions- und TOF-Messungen beschränkt war. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen sind daher keine vollständigen TOF-AFM Messungen, vielmehr sollen hier die einzelnen Komponenten auf ihre Funktion hin getestet werden. Die vorliegenden Messungen erleichtern die Inbetriebnahme der noch in Entwicklung befindlichen Serie 2, welche durch den simultanen Herstellungsprozess der Lokalen Elektrode den Nachteil der Ausrichtung und Kontaktierung von Spitze und lokaler Elektrode nicht mehr aufweist.

6.3.1 Resonanzverhalten und Gütefaktor

Nebst der Federkonstanten ist das Resonanzverhalten eines der zentralen Kenngrößen eines Kraftsensors, welcher für dynamische AFM Messungen verwendet werden soll. Zusammen mit dem Gütefaktor entscheidet die Resonanzfrequenz über die möglichen Betriebsmodi: Bei Gütefaktoren von bis zu einigen Tausend lässt sich der Abstand zur Probe über die in Abschnitt 2.3 beschriebenen Amplitudenregelung steuern. Bei höheren Gütefaktoren wird die Antwortzeit des Cantilevers so gross, dass sich der Spitzen-Proben Abstand praktisch nur über die Frequenzverschiebung regeln lässt. Das Resonanzverhalten der ersten Serie von TOF-Cantilevern wurde durch direkte Beobachtung des Cantilevers mit einem optischen Mikroskop getestet. Dazu wurde der Cantilever auf einen 0.5mm dicken PZT-Dickenschwinger montiert. Das sinusförmige Ausgangssignal des Funktionsgenerators wurde zur Speisung des Schüttelpiezos mit einem Hochspannungsverstärker auf 150V verstärkt. Wie in Abbildung 6.69 ersichtlich, liegt die Resonanz des Cantilevers an Luft bei 27'600Hz.

Die Messungen in Abbildung 6.69 ermöglichen eine erste, grobe Abschätzung des Gütefaktors: Bezeichnet A_0 die maximale Amplitude bei f_0 , dann lässt sich die Breite des Graphen rechts in Abbildung 6.69 bei $\frac{A_0}{\sqrt{2}}$ auf 300 Hz abschätzen, was zu einem recht bescheidenen Gütefaktor von knapp 100 führt. Das Resonanzverhalten wurde später mit ähnlichem Ergebnis durch Auslesen der Auslenkung mit dem integrierten Piezowiderstand gemessen. Unter UHV Bedingungen wurden auf diese Weise Gütefaktoren im Bereich zwischen 600 und 1'400 gemessen. Abbildung 6.70 links zeigt normierte Resonanzkurven von drei verschiedenen Cantilevern unter UHV Bedingungen, welche für die nachfolgend vorgestellten AFM Messungen benutzt wurden. Die Cantilever wurden dabei mit dem Schüttelpiezo

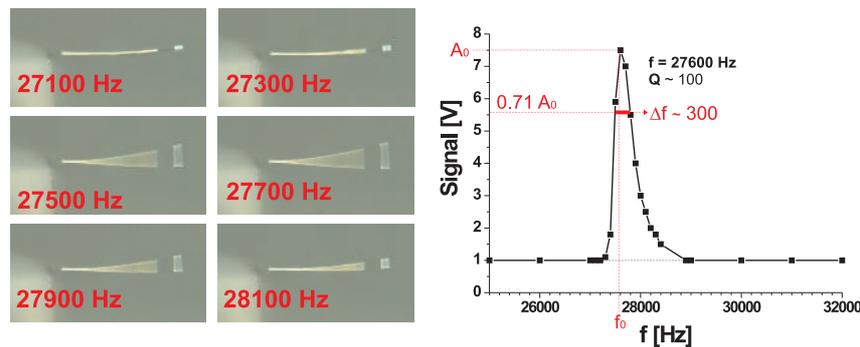


Abbildung 6.69: Links: Beobachtung der mechanischen Resonanz eines TOF-Cantilevers unter einem optischen Mikroskop. Rechts: Verlauf der Resonanzkurve und erste Abschätzung des Gütefaktors.

mit einer Amplitude von 10nm angeregt. Die Auslesung des Signals erfolgte über die in Abschnitt 6.1.4 beschriebene Schaltung bei einer Gesamtverstärkung von $G = 10'000$. Zur Überprüfung der mit dem Amplitudenverfahren abgeschätzten Q-Werte wurde der Gütefaktor des Cantilevers mit blauer Resonanzkurve links in Abbildung 6.70 mit dem Phasenvariationsverfahren bestimmt. Dazu wurde mit der PLL die Frequenzverschiebung Δf als Funktion der Phase ϕ gemessen. Der Fit ergab einen Q-Wert von 808, in akzeptabler Übereinstimmung mit dem aus der Amplitudenmethode ermittelten Q von 785. Damit konnte der Gütefaktor mit ausreichender Zuverlässigkeit unmittelbar aus der Breite der Resonanzkurve abgeschätzt werden. Bei allen verwendeten Cantilevern lag die Resonanzfrequenz im Bereich zwischen 26 und 31kHz, wobei die Gütefaktoren zwischen zwischen 600 und 1'400 variierten. Damit wurde mit den Cantilever im AFM-Modus hauptsächlich mit Amplitudenregelung gemessen.

6.3.2 AFM-Messungen

Mit den TOF-Cantilevern ohne lokale Elektrode wurden im Nichtkontaktmodus HoPG- und Siliziumoberflächen abgebildet. Zunächst wurde mit dem Cantilever an Luft ein Testgitter aus Silizium abgebildet, wie es in Abbildung 6.71 zu sehen ist. Wegen dem geringen Q-Wert des Cantilevers an Luft wurde auf die Spitzen-Probendistanz über die Amplitude geregelt. Gleichzeitig wurde der Frequenzgang des Cantilevers mit der PLL von Ch. Loppacher aufgezeichnet. Zur Zeit der ersten Messungen befand sich die Scansoftware Scanita noch am Anfang der Entwicklung, Grund weshalb die Messungen in Abbildung 6.71 noch nicht über entsprechende Skalen verfügen. Trotzdem konnte mit diesen Messungen erstmals die Funktion des Cantilevers unter Beweis gestellt werden.

Mit dem Cantilever konnte die Funktionsweise des neu gebauten AFMs gete-

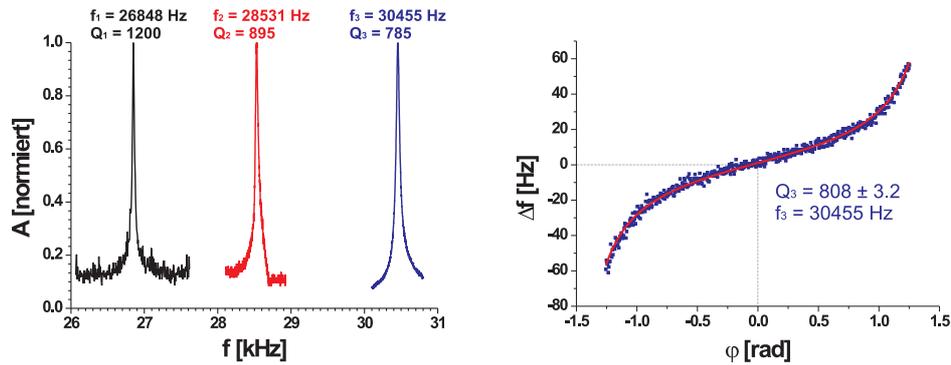


Abbildung 6.70: Links: Normiertes Resonanzverhalten von drei verschiedenen TOF-Cantilevern unter UHV-Bedingungen. Rechts: Präzise Bestimmung des Gütefaktors mit dem Phasenvariationsverfahren der blauen Resonanzkurve im linken Bild.

stet werden. Im UHV wurde die Auslenkung des Cantilevers zunächst mit einer externen Wheatstone-Brücke ausgelesen. Wie in Abschnitt 6.1.4 beschrieben, gab es wegen der verhältnismässig kleinen Sensitivität des Piezowiderstandes von $6.7 \cdot 10^{-7} \text{ nm}^{-1}$ bei der Messung kleiner Auslenkungen grosse Probleme. Für eine Messung mit nm-Auflösung muss entsprechend die Verstärkung der nachfolgenden Schaltung derart hoch gewählt werden, dass die Signalqualität darunter leidet. Offset- und Driftprobleme sind weitere unerwünschte Erscheinungen der hohen Verstärkungen. Die einzige Möglichkeit, ein brauchbares Signal zu erhalten, war es, die Wheatstonebrücke zusammen mit der ersten Verstärkerstufe ins Drehgelenk unmittelbar neben dem Cantilever zu integrieren. Auf diese Weise konnte ein stabiler AFM-Betrieb bei Verstärkungen von bis zu 50'000 erreicht werden. Allerdings stellt der UHV-Vorverstärker für die Feldemission und die TOF-Analyse, welche beide Hochspannungen benötigen, eine ernsthafte Einschränkung dar. Entsprechend musste der Vorverstärker für die Feldemissions- und TOF-Experimente später wieder ausgebaut werden. Mit dem Cantilever wurde eine Graphitprobe abgebildet. Abbildung 6.72 zeigt die für dieses Material sehr untypische Struktur. Um den Cantilever unter keinen Umständen zu beschädigen, wurde dabei das z -Signal auf konstante Dämpfung geregelt. Der Amplitudenregler (AR) hielt die Amplitude des Cantilevers auf 0.6V. Dabei erwiesen sich $P_{AR} = 0$ und $I_{AR} = 90 \text{ s}^{-1}$ als die beste Wahl der Parameter. Um die Amplitude des freien Cantilevers konstant zu halten, betrug das Anregungssignal 0.18V. Dieses wurde über den den z -Modulationeingang des Hochspannungsverstärkers auf den Scanpiezo eingekoppelt. Am Piezo mit einer Sensitivität von $\frac{\Delta z}{\Delta U} = 5.6 \text{ nm/V}$ entspricht dieses Signal einer effektiven Amplitude von rund 0.1nm, wenn man die im Hochspannungsverstärker implementierte Spannungsteilung durch 10 berücksicht-

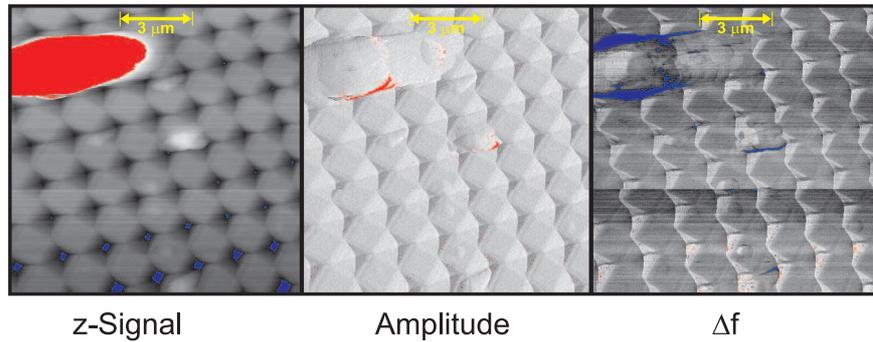


Abbildung 6.71: Dynamische AFM-Messung eines Kalibrationsgitters aus Silizium an Luft.

sichtigt. Mit einem Gütefaktor von 808 beträgt die Amplitude des Cantilevers rund 800nm, ist also verhältnismässig gross. Der schwingende Cantilever wurde an die Graphitprobe mit einem Sollwert der Dämpfung von 0.2V angenähert und diese anschliessend abgebildet. Für den Distanzregler stellte sich der stabilste Betrieb bei den Werten $P_z = 100$ und $I_z = 50'000s^{-1}$ bei einer Scangeschwindigkeit von 1.6 s/linie ein. Der Druck während sämtlichen Messungen in diesem Abschnitt lag unter $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Abbildungen 6.72 bis 6.75 zeigen Topographie, Amplitude, Dämpfung und Frequenzverschiebung der soeben beschriebenen Messung.

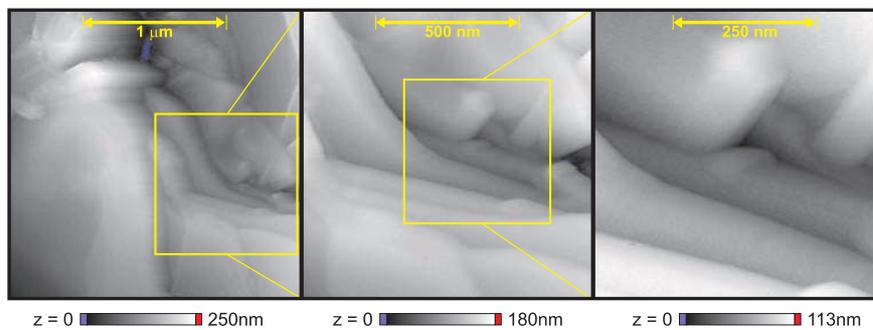


Abbildung 6.72: Topographiesignal bei Regelung auf konstante Dämpfung einer Graphitoberfläche unter UHV-Bedingungen bei drei verschiedenen Längenskalen.

Bei der Messung der Frequenzverschiebung aus Abbildung 6.75 sind hauptsächlich zwei Frequenzzustände zu erkennen. Vermutlich ist dies ein Artefakt, welches auf eine ungenügende Distanzregelung zurückgeführt werden könnte. Dafür spricht, dass das Dämpfungsbild in Abbildung 6.74 sehr ähnlich aussieht. Der Distanzregler sollte dafür sorgen, dass die Dämpfung konstant gehalten wird. Um genauer zu wissen, auf was für einer Funktion geregelt wird, wären Distanz-Dämpfung,

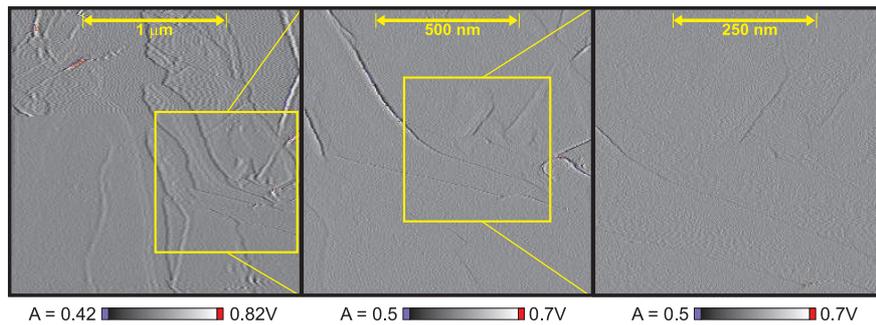


Abbildung 6.73: Amplitudensignal des Cantilevers (Fehlersignal des Amplitudenreglers) der Messung aus Abbildung 6.72

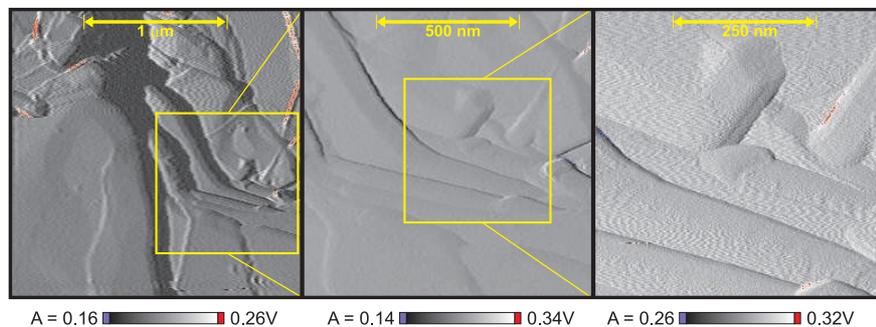


Abbildung 6.74: Dämpfung des Cantilevers (Fehlersignal des Distanzreglers) der Messung aus Abbildung 6.72

Distanz-Frequenz und Distanz-Frequenzverschiebungsmessungen wünschenswert. Zu dieser Zeit verfügte das Scanprogramm Scanita noch nicht über ein entsprechendes Spektroskopieprogramm, so dass diese Kurven nicht gemessen werden konnten.

Nebst auf Graphit wurde mit dem Cantilever eine Siliziumoberfläche abgebildet. Zur Zeit der Experimente war das Mikroskop noch nicht mit einem Heizer zur Siliziumpräparation ausgerüstet. So musste das Silizium unpräpariert abgebildet werden. Abbildung 6.76 zeigt (a) Topographie, (b) Fehlersignal (Amplitude) und (c) Frequenzverschiebung eines $400 \times 400 \text{ nm}^2$ grossen Bildausschnitt. Ähnlich wie bei den Messungen in Abbildung 6.52 sind auch hier eine Vielzahl kleiner punktförmiger Störungen zu erkennen, welche entlang den Stufen verlaufen. An diesen Stellen lässt sich eine Berührung der Oberfläche nicht ausschliessen. Die rechts in Abbildung 6.76 gezeigte Frequenzverschiebung zeigt ein ähnliches Verhalten wie bei den Messungen auf Graphit. Dies zeigt, dass hier ein instrumentelles Problem mit der Stabilität der Cantileverschwingung besteht. Geht man von einem 16-Bit AD-Wandler mit einem Eingangsbereich von $\pm 10 \text{ V}$ aus,

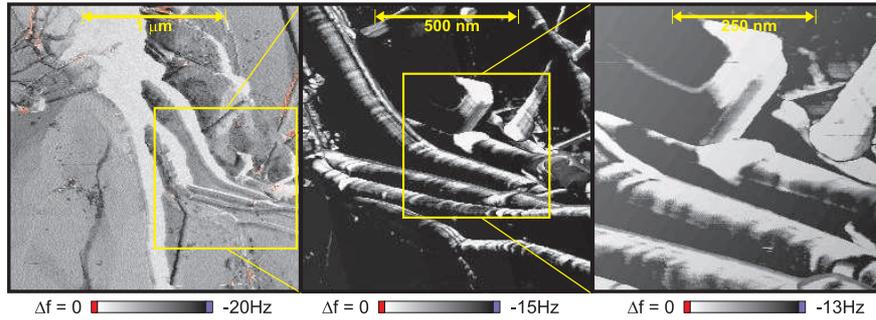


Abbildung 6.75: Frequenzverschiebung der Messung aus Abbildung 6.72

so entspricht bei einer vorgängigen Spannungsverstärkung von 20'000 der Cantileverschwingung, wie sie für die vorliegenden Messungen eingesetzt wurden, ein Bit einer Eingangsspannung an der Wheatstonebrücke von lediglich 15nV. Ausgehend von dieser Tatsache verwundert es nicht, dass bei derart kleinen Signalen Störungen auftreten können.

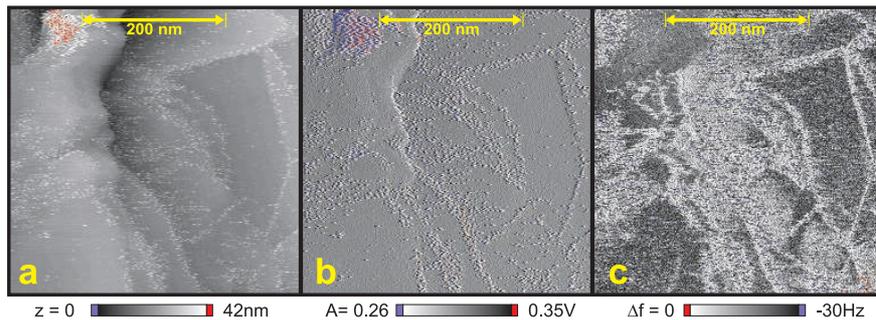


Abbildung 6.76: Abbildung einer unpräparierten Si-Oberfläche mit dem TOF-Cantilever im UHV. a) Topographie, (b) Fehlersignal (Amplitude) und (c) Frequenzverschiebung

6.3.3 Feldemission und TOF-Messungen

Für die Feldemissionsmessungen und die TOF-Messungen der Cantilever musste der im Drehgelenk integrierte Vorverstärker ausgebaut werden. Zunächst wurden Cantilever ohne integrierte lokale Elektrode auf ihr Feldemissionsverhalten hin mit der makroskopischen lokalen Elektrode getestet. Erste Messungen zeigten schnell, dass das Emissionsverhalten der Cantilever recht instabil war und vor allen Dingen erst bei verhältnismässig hohen Spannungen einsetzt: Während bei einer guten Wolframspitze Emission schon bei 200V beobachtet werden konnte,

lagen bei den Cantilevern die erforderlichen Spannungen über 1kV, wie in Abbildung 6.77 links zu sehen ist. Bei einem Spitzenradius von typischerweise 10nm ist die Wahrscheinlichkeit selbst bei hochdotiertem Silizium sehr klein, im Volumen der Spitze ein Atom der Dotierung zu finden. Als Massnahme wurden die Spitzen einzelner Cantilever mit Platin beschichtet. Die beschichteten Spitzen zeigen sowohl mit der makroskopischen wie auch mit der mikroskopischen (vgl. Abbildung 6.77) lokalen Elektrode ein deutlich besseres Emissionsverhalten, obwohl angenommen werden kann, dass der Spitzenradius durch die Platinbeschichtung geringfügig zugenommen hat. Trotzdem konnte in Messungen gezeigt werden, dass die die Spannungen für Feldemission wie für TOF-Analysen bei platinbeschichteten Spitzen tiefer ausfallen. Die Messungen mit makroskopischer und mi-

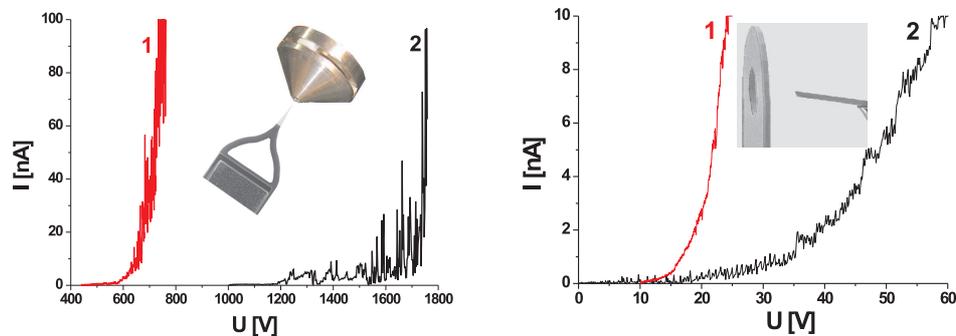


Abbildung 6.77: Links: Vergleich des Feldemissionsverhaltens eines TOF-Cantilevers mit platinbeschichteter Spitze (1) und eines Cantilevers mit unpräparierter Siliziumspitze (2). Beide Messungen erfolgten mit der makroskopischen lokalen Elektrode unmittelbar nach dem Einschleusen ins UHV. Rechts: Gleiche Messung aber unter Verwendung der mikrofabrizierten lokalen Elektrode.

kroskopischer lokalen Elektrode wurden jeweils mit verschiedenen Cantilevern durchgeführt, insofern ist ein direkter Vergleich in Anbetracht der individuellen Streuung problematisch. Trotzdem lässt sich bei Verwendung der mikrofabrizierten lokalen Elektrode, welche sich im Abstand von rund $10\mu\text{m}$ von der Spitze befindet eine sehr deutliche Absenkung der zur Feldemission erforderlichen Spannungen um mindestens einen Faktor 10 erkennen. Bei einer Wiederholung der Feldemissionsmessung mit einer anderen Spitze ohne Platinbeschichtung setzte die Feldemission bei 90V ein, also deutlich höher als bei der in Abbildung 6.77 gezeigten Messung. Dieses Ergebnis ist insofern von grosser Bedeutung, als die Spannungen durch den Einsatz der mikrofabrizierten lokalen Elektrode auf Werte reduziert werden können, welche mit dem TOF-Cantilever verträglich sind. Wie in Abschnitt 6.1.4 beschrieben, besteht die Isolation der Spitze vom Substrat aus einer $2\mu\text{m}$ dicken SiO_2 Schicht, welche eine nominelle Durchschlagsfestigkeit

von 2kV aufweisen sollte. Geht man von der Gültigkeit der Faustregel aus, dass Feldevaporation des Materials an der Spitze bei rund der zehnfachen Spannung einsetzt, welche für 1nA Feldemissionsstrom anliegen muss, so müsste Spitzenmaterial schon bei Spannungen unterhalb von 1kV desorbiert werden können. Diese Experimente haben sich in der Praxis als sehr problematisch herausgestellt, da in vielen Fällen schon bei einigen 100V Durchschläge beobachtet werden konnten, welche zu Leckströmen zwischen Spitze und lokaler Elektrode führten, was eine sofortige Zerstörung des Cantilevers zur Folge hatte. Immerhin waren einige wenige TOF-Messungen mit einem platinbeschichteten Cantilever mit der mikrofabrizierten lokalen Elektrode erfolgreich, wenn auch die Statistik des Massenspektrums zweifellos zu wünschen übrig lässt. Das in Abbildung 6.78 gezeigte TOF-Massenspektrum wurde mit einem TOF-Cantilever mit platinbeschichteter Spitze unter Verwendung der mikroskopischen lokalen Elektrode aufgenommen. In der MCP konnten erste, vereinzelte Signale schon bei Spitzenspannungen von

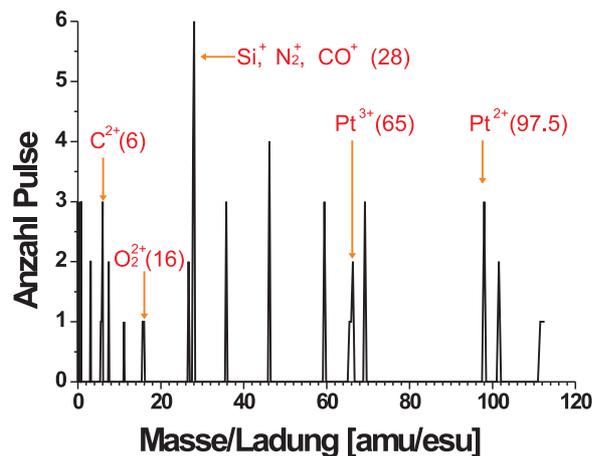


Abbildung 6.78: TOF-Massenspektrum bestehend aus 30 Pulsen, welches unter Verwendung der mikrofabrizierten lokalen Elektrode bei Spannungen von $U_{DC} = 800V$ und $U_P = -240V$ gemessen wurde.

770V und Pulsamplituden von 240V beobachtet werden. Nach einer Erhöhung der Spitzenspannung auf 800V zeigten sich deutliche Signale, welche mit der Startzeit des Pulses korreliert sind. Jedes einzelne der insgesamt 30 Pulssignale wurde auf Ioneneinschläge hin untersucht, welche einen gewissen Schwellwert unterschritten, also eine bestimmte Intensität aufwiesen. War dies der Fall, so wurde an der betreffenden Zeit (bzw. Masse) das Signal durch eine Eins ersetzt, andernfalls durch eine Null. Im Anschluss an dieses Verfahren, welches von Martin Kaufmann übernommen wurde und nur zu Beginn dieser Arbeit eingesetzt wurde, sind die

diskriminierten Signale der 30 Pulse aufsummiert worden. Im Massenspektrum finden sich unter anderen, nicht ohne weiteres identifizierbare Massen, Signale bei 6, 16, 28, 65 und 98 amu/esu, welche eine Zuordnung zu C^{2+} , O_2^{2+} oder O^+ , Si^+ oder N_2^+ oder CO^+ , Pt^{3+} und Pt^{2+} zulassen. Nach diesen 30 Pulsen verschwanden die Signale allmählich, obwohl die Spannung an der Spitze anschliessend bis auf 900V erhöht wurde. Zwischen Spitze und lokaler Elektrode wurde nach der TOF-Analyse ein Widerstand von $4.2M\Omega$ gemessen. Somit war der Cantilever für keine weitere Messung mehr zu gebrauchen und musste ausgetauscht werden. Trotz mehreren Versuchen konnte diese Messung nicht ohne Durchschläge wiederholt werden. Bei einem weiteren Versuch mit einer unbeschichteten Spitze, mit der mikrofabrizierten lokalen Elektrode Material von der Spitze in der MCP nachzuweisen, traten spontan immer wieder unkontrolliert grosse Materialmengen in den Detektor, welche diesen in Sättigung trieben. Zwischendurch war entweder kein Signal zu beobachten oder aber Signale von Kohlenstoff und Wasser. Auffallend war, dass die Sättigung des Detektors jeweils bei 28 amu/esu einsetzte, wie in Abbildung rechts zu sehen ist. Links in Abbildung ist das Feldemissionsverhalten

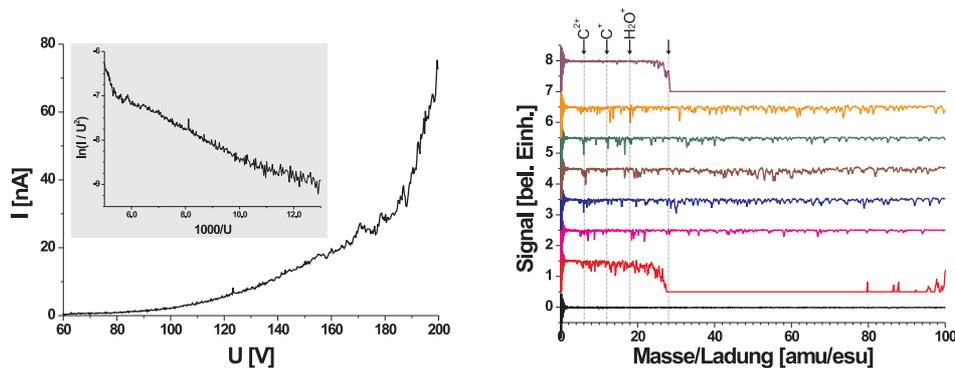


Abbildung 6.79: Auswahl von Pulsen einer Serie aus 50 Pulsen eines TOF-Cantilevers mit Siliziumspitze und mikrofabrizierter lokaler Elektrode. Während sämtlicher Pulse betragen die Spannungen unverändert $U_{DC} = 1'130V$ und $U_P = -400V$.

ten der Spitze vor der TOF-Analyse zu sehen. Diese Spitze befand sich während einigen Monaten an Luft. Während dieser Zeit hat sich gewiss auf dem Silizium eine Oxidschicht ausgebildet, eine mögliche Erklärung für die doch signifikant höheren Spannungen bei der Feldemission im Vergleich zu den Messungen rechts in Abbildung 6.77. Versucht man, auf gleiche Weise wie bei den Wolframspitzen aus der Steigung des Fowler-Nordheim Plots der Feldemission einer Spitze mit mikrofabrizierter lokaler Elektrode den Spitzenradius abzuschätzen, so wird man feststellen, dass die Methode divergiert, also versagt.

6.3.4 Messung der Auslenkung

Damit der Cantilever von seiner ursprünglich gebogenen AFM-Position für TOF-Messungen vor die lokale Elektrode gebracht werden kann, verfügt der Cantilever über einen bimorphen thermischen Akutator. Dabei werden die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Aluminium und Silizium zur Verbiegung des Cantilevers als Funktion der Temperatur ausgenutzt. Der Cantilever verfügt über einen integrierten Heizwiderstand, welcher eine reversible Verschiebung der Spitze von $80\mu\text{m}$ bei einer maximal zulässigen Temperatur von 300°C zulässt. Abbildung 6.80 (a) zeigt den gebogenen Cantilever unter einem optischen Mikroskop an Luft bei Raumtemperatur (also ohne Heizung), während in (b) der Cantilever durch eine Heizleistung von 40mW (12V , 3.3mA) nach oben ausgelenkt wird.

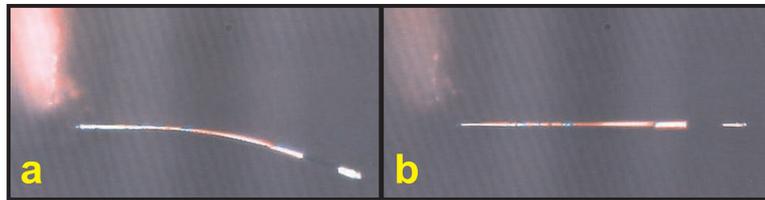


Abbildung 6.80: Beobachtung der Auslenkung des Cantilevers unter einem optischen Mikroskop: (a) Ohne Heizung und (b) bei einer Heizleistung von 40mW

Messungen der Auslenkung als Funktion der am Heizwiderstand anliegenden Spannungen an Luft und im UHV zeigen, dass die meiste Energie durch Konvektion von der Luft aufgenommen wird. Entsprechend werden im Vakuum viel kleinere Leistungen für eine bestimmte Verbiegung benötigt. Abbildung 6.81 stellt die Auslenkung des Cantilevers als Funktion der angelegten Spannung an Luft und im UHV gegenüber. Ein direkter Vergleich beider Messungen ist problematisch, weil beide Messungen mit unterschiedlichen Exemplaren durchgeführt wurden. Wie aus dem Fit des linearen Teils der Strom-Spannungskennlinie bei kleinen Spannungen hervorgeht, weisen beide Cantilever recht unterschiedliche Widerstandswerte auf. Die Abweichung vom linearen Verhalten der Strom-Spannungskennlinie ist ein Indikator für die zunehmende Erwärmung des Cantilevers. Durch die Erwärmung nimmt dessen Widerstand zu. Der Cantilever im UHV wurde schon bei Spannungen über 3V beschädigt.

Nebst dem Betrag der Auslenkung interessiert die Geschwindigkeit, mit welcher diese erfolgen kann. Diese bestimmt die Geschwindigkeit, mit welcher ein simultaner TOF-AFM Betrieb realisiert werden kann. Dazu wurde der Cantilever mit einer sinusförmigen Wechselspannung am Heizer mit einer mittleren Leistung von 25mW angesteuert. Bei niedrigen Frequenzen beträgt die Auslenkung des Cantilevers $60\mu\text{m}$. Gleichzeitig wurde die Auslenkung des Cantilevers unter einem optischen Mikroskop beobachtet und dessen Auslenkung als Funktion der Frequenz der Wechselspannung ausgemessen (vgl. Abbildung 6.82). Die Amplitude

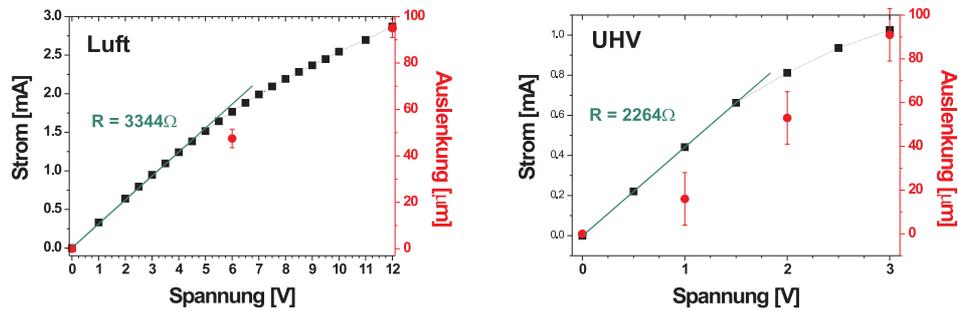


Abbildung 6.81: Links: Mit einem optischen Mikroskop abgeschätzte Auslenkung (rot) und Strom-Spannungskennlinie eines Cantilevers an Luft. Rechts: Entsprechende Messung im UHV.

bleibt bis zu einer Frequenz von 100Hz nahezu konstant und fällt anschliessend mit zunehmender Frequenz ab, da die Temperatur des Cantilevers der Wechselspannung nicht mehr folgen kann. Daraus ergibt sich eine untere Grenze der Umschaltzeit von 10ms.

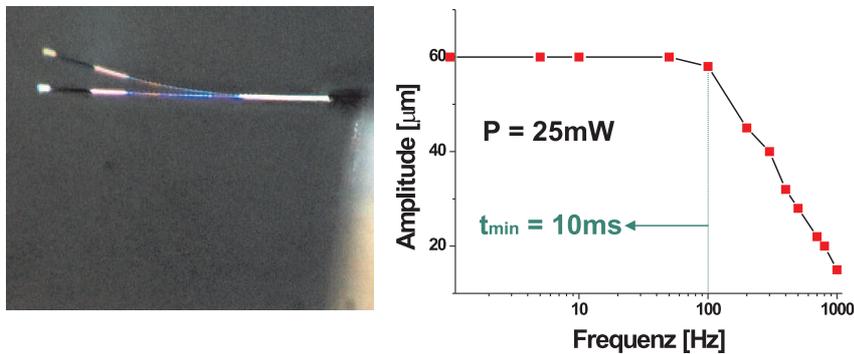


Abbildung 6.82: Links: Schwingender Cantilever unter dem Lichtmikroskop. Rechts: Amplitude als Funktion der Frequenz.

Das dynamische Verhalten der Auslenkung des Cantilevers unter UHV-Bedingungen wurde nicht gemessen, es wird jedoch von einer deutlich niedrigeren Geschwindigkeit ausgegangen, da die Abkühlung des Cantilevers im UHV wesentlich langsamer stattfindet. Entsprechend benötigt der Cantilever wesentlich mehr Zeit, um von der geheizten TOF-Position in die ursprüngliche AFM-Position zurückzukehren. Bei simultanen TOF-AFM Messungen ist mit einem weiteren Problem zu rechnen: Die Erwärmung des Cantilevers wird zwangsweise zu einem

Drift der Messung der Auslenkung führen. Bei typischen Spannungsverstärkungen von 20000 ist damit zu rechnen, dass dadurch das Signal der Auslenkungsmessung während längerer Zeit im Anschlag bleibt. Dies könnte ein automatischer Offsetabgleich des Vorverstärkers unabdingbar machen.

Kapitel 7

Rückblick und Ausblick

An dieser Stelle sei zunächst erwähnt, dass mit dieser Arbeit der experimentelle Nachweis erbracht werden konnte, dass TOF-STM und insbesondere auch TOF-AFM Experimente prinzipiell machbar sind und wo die kritischen Punkte des Experimentes sind. Aus den Messungen geht beispielsweise klar hervor, dass der unbeabsichtigte Materialtransfer von der Probe auf die Spitze eine Schwachstelle ist. Neben dieser Erkenntnis konnten im Laufe dieser Arbeit viele wertvolle Erfahrungen im Bereich der Spitzenpräparation, des TOF-Cantilevers, der Feldemission, des Flugzeit-Massenspektrometers sowie des AFMs und STMs gesammelt werden. Besonders bemerkenswert ist, dass der Einsatz des TOF-Cantilevers die zur Feldemission wie auch zur Feldevaporation erforderlichen Spannungen im Vergleich zur makroskopischen lokalen Elektrode deutlich geringer ausfallen (vgl. dazu Abbildungen 6.77 und 6.78). TOF-Messungen mit der mikrofabrizierten lokalen Elektrode konnten schon bei Spannungen von rund 1kV gemacht werden. Desweiteren konnte kürzlich gezeigt werden, dass mit dem in dieser Arbeit aufgebauten Instrument die rekonstruierte Si(111)- 7×7 -Oberfläche mit atomarer Auflösung im STM-Modus abgebildet werden konnte. Dies bedeutet, dass das Instrument bei Einsatz geeigneter Sensoren durchaus in der Lage ist, bessere Auflösung als die in dieser Arbeit genannten 10nm zu erreichen. Gewiss ist es noch ein weiter Weg, bis eine simultane chemische Analyse einer Oberfläche auf atomarer Skala Wirklichkeit ist. Dazu muss insbesondere an folgenden Punkten noch gearbeitet werden:

- Die Signalqualität der TOF-Cantilever muss deutlich verbessert werden. Zudem sollte die Streuung der Widerstandswerte der TOF-Cantilever deutlich verringert werden. Die Streuung stellt für den Nullabgleich der Verstärkerschaltung ein schwer zu lösendes Problem dar.
- Für einen simultanen TOF-AFM-Betrieb muss das Problem gelöst werden, dass einerseits fürs AFM ein hochempfindlicher Verstärker verwendet wird, welcher während der TOF-Analyse gleichzeitig auf Spannungen von rund

1kV hochgelegt werden kann und zudem den Hochspannungspuls „überlebt“. Diese Angelegenheit bereitete während der gesamten Arbeit grosse Probleme, insbesondere weil auch kein Experte eine Lösung nennen konnte. Entweder das Problem wird durch einen an Luft betriebenen Vorverstärker und einer Umschaltung mit Hochspannungsrelais gelöst oder es wird ein erdfreier Vorverstärker ins Drehgelenk implementiert, welcher durch potentialfreie Operationsverstärker¹ und DC-DC-Wandler angesteuert wird. Dieser Aufbau dürfte höchste Ansprüche an die Elektronik und an die Verkabelung im UHV stellen.

- Implementierung der TOF-Software in die Scanita-Software, so dass Scanita nicht nur die Steuerung des Cantilevers übernimmt, sondern auch das gesamte TOF-Experiment steuert. Zu diesem Zweck muss die Einlesung der TOF-Daten über eine sehr schnelle Schnittstelle erfolgen. Das in dieser Arbeit eingesetzte Oszilloskop mit einer Datenübertragung über die RS232-Schnittstelle stellt in diesem Zusammenhang einen der limitierenden Faktoren dar. Nebst einer Schnittstelle zur Einlesung der Daten muss die von Scanita gesteuerte Elektronik für einen TOF-Betrieb mindestens zwei weitere Analogeingänge, zwei Analogausgänge und zwei Digitalausgänge zur Verfügung stellen.

Nebst diesen weiteren Entwicklungsmöglichkeiten ist gewiss die Dämpfung des Systems zu verbessern. Dies ist zur Zeit einer der Schwachpunkte, welches die dringend benötigte Stabilität beim Scannen einschränkt. Im ungünstigsten Fall mag schon ein sanfter Tritt auf dem Boden eine Veränderung der Spitze hervorrufen. Diesem Missstand Abhilfe zu verschaffen, stellt ein grösserer Arbeitsaufwand dar. Ist ein stabilerer Scanvorgang einmal gewährleistet und kann atomare Auflösung einer Probenoberfläche einigermaßen reproduzierbar erreicht werden, ist eine detailliertere Untersuchung des Materialtransfers von der Probe zur Spitze gewiss wünschenswert. Eine stabile atomare Auflösung ist Voraussetzung dafür, dass auch einzelne Atome auf kontrollierte Art und Weise auf die Spitze transferiert werden können.

Schliesslich bleibt noch die bisher ungenutzte Möglichkeit zu nennen, die neue MCP als Detektor für FEM bzw. FIM Bilder der Spitze einzusetzen. Auf diese Weise könnte die Spitze nicht nur chemisch, sondern auch kristallographisch vor- und nach dem Scannen charakterisiert werden. Bei modernen Rasterkraftmikroskopen trifft man immer häufiger auf die Kombination mit einem FIM um die exakte Beschaffenheit einer Spitze vor dem Scannen zu kennen. Um ein FIM erfolgreich in Betrieb zu nehmen, bedarf es allerdings eine Versorgung der UHV-Kammer mit hochreinem Abbildungsgas. Helium kann beispielsweise mittels Diffusion durch einen heissen Glaskolben gereinigt werden.

¹Zum Beispiel der ISO122 von Burr-Brown.

Durch die soeben beschriebenen Erweiterungen lässt sich das Instrument für vielseitige und detaillierte Oberflächenanalysen einsetzen. Einerseits erlaubt es -im Gegensatz zum „konventionellen“ UHV-AFM- eine vorgängige Charakterisierung der Spitze vor dem Abbilden einer Oberfläche, andererseits lässt sich die chemische Beschaffenheit der Probenoberfläche analysieren.

Kapitel 8

Anhang

8.1 Tieftemperatur-Vorverstärker

Im Hinblick darauf, ein neues Tieftemperatur-Rastersondenmikroskop in Zusammenarbeit mit der Firma Omicron anzuschaffen, ist das Interesse gross, einen STM-Vorverstärker zu entwickeln, welcher unter UHV-Bedingungen bei 4K arbeitet. Das Tieftemperatur-Rastermikroskop soll zunächst als STM mit dem Omicron Strom-Spannungswandler betrieben werden. Diese Anordnung hat allerdings den Nachteil, dass der Tunnelstrom über ein rund 1m langes Koaxialkabel gemessen wird. Durch die beachtliche Kapazität des Kabels (typischerweise 100pF/m) wird die Bandbreite der Anordnung signifikant eingeschränkt. Andererseits ist eine Messanordnung mit derart langen Kabeln anfällig auf elektrische und magnetische Einkopplungen, welche zu einer Verschlechterung des Signals führen können. Daher ist ein späterer Umbau des STMs zu einem kombinierten Tieftemperatur AFM / STM mit integrierten Vorverstärkern unmittelbar bei der Spitze vorgesehen. Wegen ihren in Abschnitt 6.1.5 erwähnten Vorteilen, sollen Stimmgabelquarze als AFM-Sensoren eingesetzt werden. Dies bedingt aber, dass für eine simultane AFM / STM- Messung zwei Strom-Spannungswandler mit unterschiedlichen Anforderungen auf die Grundplatte des Mikroskops implementiert werden müssen. Im bestehenden Raumtemperatur UHV-AFM wird zur differentiellen Messung des Tunnelstroms der doppelte MOS-FET¹ Siliziumtransistor U440 erfolgreich eingesetzt. Dieses Bauteil zeichnet sich durch einen sehr geringen Gatestrom (Leckstrom) sowie geringes Rauschen aus. Beide Parameter verbessern sich deutlich, wenn der U440 bei 78K betrieben wird. Dies wurde bei Vorversuchen der nachfolgend beschriebenen Experimente festgestellt. Somit ist es durchaus eine Überlegung wert, den Vorverstärker auf 78K zu halten und die Nachteile der etwas längeren Eingangsleitungen gegen die Vorzüge der Siliziumtechnologie abzuwägen. Da bei Siliziumtransistoren die Ladungsträger bei tiefen Temperaturen „einfrieren“, kommen diese Bauteile für den Bau eines 4K-Vorverstärkers nicht in

¹Englisch: MOS-FET = **M**etal **O**xide **S**emiconductor **F**ield **E**ffect **T**ransistor.

Frage. So musste auf Ga-As III-V-Halbleiter ausgewichen werden, von denen aus ähnlichen Experimenten bekannt ist [110], dass sie bei 4K erfolgreich eingesetzt werden können. Diese exotischen Bauteile werden industriell in der Ultrahochfrequenztechnik, beispielsweise in Endstufen von Mobiltelefonen eingesetzt. Entsprechend sind diese Bauteile für unsere Anwendungen -wenn überhaupt- nur sehr ungenügend spezifiziert. Jedenfalls weisen diese Bauteile im Vergleich zum U440 bei Raumtemperatur ein viel grösseres Rauschen und für unsere Anwendung fast inakzeptabel hohe Gateströme auf. Messungen zeigten jedoch, dass der Gatestrom bei tiefen Temperaturen bis zu einem Faktor 1'000 abnimmt (vgl. Abbildung 8.6). Weil bei der Entwicklung des Tieftemperatur-Vorverstärkers auf möglichst geringe Abmessungen und geringe Anzahl erforderlichen Zuleitungen geachtet werden muss, wurden zwei verschiedene Schaltungen getestet: Eine „single-ended“ und eine differentielle Schaltung. Bei dieser Gelegenheit wurden beide Experimente mit verschiedenen FET-Typen durchgeführt: Die „single-ended“ Schaltung wurde mit dem selbstsperrenden FET vom Typ ATF 55143 realisiert, während bei der differentiellen Schaltung der selbstleitende ATF 35143 zum Einsatz kommt. Die Transistoren sind für grosse Drain-Source Ströme ausgelegt, zeigen aber eine sehr grosse elektrostatische Empfindlichkeit. Die Gate-Source Spannung muss stets unter 5V liegen, sollte ein Durchbruch der Gate-Isolation vermieden werden. Beide Schaltungen wurden auf einer gedruckten Leiterplatte aufgebaut und auf den Coldfinger eines Flusskryostaten mit etwas Wärmeleitpaste geschraubt, wie dies in Abbildung 8.1 und 8.2 zu sehen ist. Für den definitiven Aufbau müssen die Bauteile auf ein Substrat aus Aluminiumoxid montiert werden, damit die UHV-Kompatibilität der Schaltung gewährleistet ist. Um das kostbare Helium optimal

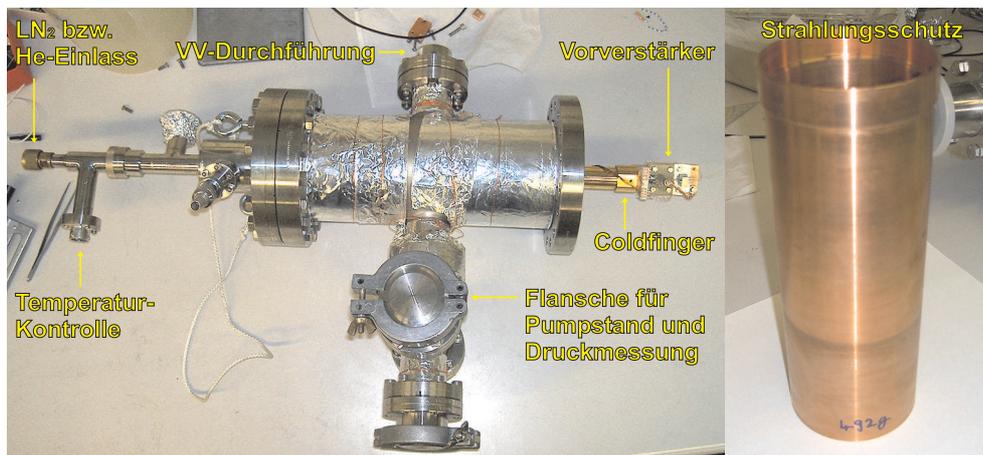


Abbildung 8.1: Links: Der Flusskryostat. Vorne auf dem Coldfinger wird die gedruckte Schaltung mit dem Tieftemperatur-Vorverstärker angeschraubt. Rechts: Der Strahlungsschutz aus Kupfer wird vor dem Einbau des Kryostaten in die Vakuumkammer über den Coldfinger geschraubt.

zu nutzen und vor allem auch auf 5K herunterkühlen zu können, musste extra für dieses Experiment ein Strahlungsschutz (radiation shield) aus Kupfer gebaut werden, wie er rechts in Abbildung 8.1 zu sehen ist. Wegen der kleinen Wärmeka-

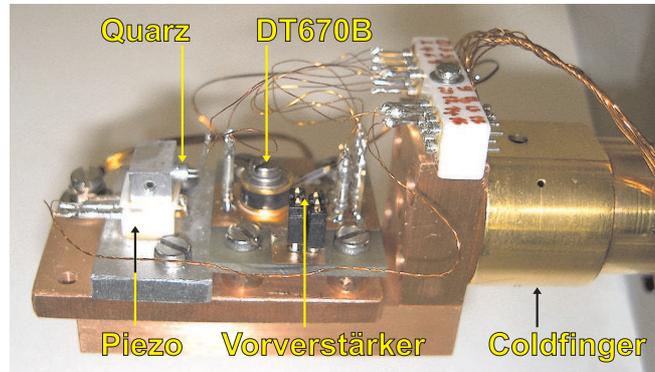


Abbildung 8.2: Detailansicht des Coldfingers: Deutlich zu sehen ist der Quarz, sowie der Temperatursensor DT670B.

pazität bei tiefen Temperaturen ist prioritär darauf zu achten, dass die Schaltung dem System möglichst wenig Energie zuführt. Zur Überprüfung wurde auf der Leiterplatte unmittelbar neben der Schaltung eine Siliziumdiode vom Typ DT670B (Lakeshore) zur lokalen Temperaturmessung angebracht. Bei beiden getesteten Schaltungen konnte durch den Betrieb der Vorverstärker bei 5K keine messbare Temperaturerhöhung festgestellt werden. Der Eingang beider Vorverstärker wurde mit einem Stimmgabelquarz verbunden, welcher zwecks mechanischer Anregung auf einem Dickenschwinger montiert ist (siehe Abbildung 8.2). Vor dem Abkühlen wurde der Kryostat auf einen Druck von 10^{-6} mbar abgepumpt. Anschliessend wurde der Kryostat während gut zwei Stunden mit flüssigem Stickstoff (LN_2) auf 77K vorgekühlt. Dann wurde der Kühlkreislauf ausgepumpt und mit gasförmigem Helium gespült. Erst jetzt konnte mit dem Transfer des flüssigen Heliums begonnen werden, welches die Temperatur innerhalb einer weiteren Stunde auf 5K absinken liess. Nach den Messungen bei 5K, wurde die Temperatur für den kontrollierten Aufwärmvorgang durch den im Coldfinger integrierten Heizer mit einem PI-Temperaturregler von Lakeshore auf einem eingestellten Sollwert konstant gehalten. Auf diese Weise konnten Frequenz, Gütefaktor und Amplitude des Schwingquarzes als Funktion der Temperatur gemessen werden.

8.1.1 Single-Ended Messschaltung

Um erste Erfahrungen zu sammeln, wurde zunächst eine „Minimalvariante“ aufgebaut. Sie kommt mit einem einzigen FET-Transistor und einem SMD-Widerstand²

²Englisch: SMD = Surface Mounted Device

aus. Da beide Bauteile in kleinen SMD-Gehäusen untergebracht sind, beansprucht die eigentliche Verstärkerschaltung eine Fläche von weit weniger als einem cm^2 . Desweiteren lässt sich die Verlustleistung der Schaltung durch eine geeignete Wahl der Drainspannung U_D und des Sourcestromes I_S auf ein Minimum reduzieren. Beide Grössen lassen sich von aussen mit entsprechenden Potentiometern einstellen, wie dies aus dem Schaltplan in Abbildung 8.3 hervorgeht. Der Ga-As

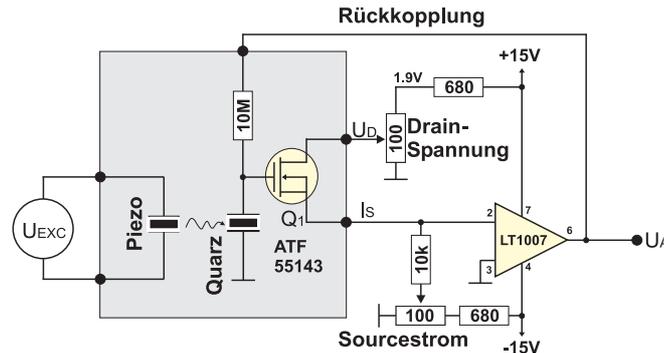


Abbildung 8.3: Schaltplan des Single-Ended Tieftemperatur-Vorverstärkers, welcher mit nur zwei Bauteilen bei 4K auskommt.

FET vom Typ ATF 55143 befindet sich als Spannungsfolger in der Rückkopplungsschleife des rauscharmen Operationsverstärkers LT1007. Dadurch stellt die Schaltung ihren Arbeitspunkt selbst ein. Der Operationsverstärker beschränkt zusammen mit dem $10\text{M}\Omega$ Rückkopplungswiderstand die Bandbreite der Anordnung auf knapp 30kHz (-3dB Punkt). Aus diesem Grund empfiehlt es sich, für die definitive Schaltung entweder einen schnelleren Operationsverstärker (etwa der AD744) oder aber ein Rückkopplungsnetzwerk vorzusehen, wie es bei der differentiellen Schaltung in Abbildung 8.5 zu sehen ist. Als Nachteile dieser Schaltung sind zu erwähnen, dass der Offset nicht abgeglichen werden kann und dass sie keine differentielle Messung gestattet. Allerdings kommt die Schaltung mit lediglich drei niederohmigen Zuleitungen (abgesehen von der Masse) aus, und ist entsprechend nicht sonderlich anfällig auf unerwünschte Einkopplungen. Mit dieser Schaltung wurde die minimale Leistung experimentell ermittelt, bei welcher die Schaltung noch funktioniert. Bei 7.8K begannen sich Verzerrungen im Ausgangssignal des Verstärkers bei einer Drainspannung von $U_{Dmin} = 66\text{mV}$ und einem Sourcestrom von $I_{Smin} = 2\mu\text{A}$ bemerkbar zu machen. Bei diesen Werten werden vom FET bei 7.8K lediglich 132nW dissipiert. Gewünscht sind nicht minimale Betriebsparameter, sondern optimale. Betrachten wir die Amplitude des Ausgangssignals als Funktion der Drainspannung und des Sourcestromes, wie sie Abbildung 8.4 zeigt, so ergeben sich daraus $U_{Dopt} = 100\text{mV}$ und $I_{Sopt} = 10\mu\text{A}$ als die optimalen Betriebsparameter (grüne Linie). In diesem Fall treten auch keine Verzerrungen des Ausgangssignals auf. Bei diesen Parametern gibt die Schaltung

eine Leistung von $1\mu\text{W}$ an die Umgebung ab. Selbst bei einer Verlustleistung von über $10\mu\text{W}$ konnte keine messbare Erhöhung der Temperatur beobachtet werden. Der grosse Offset der Ausgangsspannung von rund 500mV lässt diese

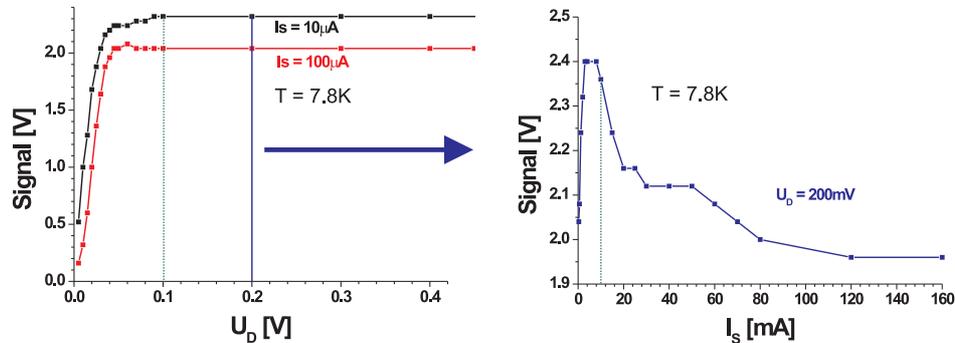


Abbildung 8.4: Links: Amplitude des Ausgangssignals als Funktion der Drainspannung bei Sourceströmen von $10\mu\text{A}$ (schwarz) und $100\mu\text{A}$ (rot). Rechts: Verhalten der Amplitude des Ausgangssignals als Funktion des Sourcestroms bei einer Drainspannung von $U_D = 200\text{mV}$.

Schaltung vor allem zur Messung der Amplitude des Stimmgabelquarzes geeignet erscheinen, denn bei einer Wechsellastspannung kann dieser Offset durch eine einfache kapazitive Kopplung des Ausgangssignals beseitigt werden. Als STM-Vorverstärker wäre dieser Offset allerdings störend. Aus diesem Grund wurde die nachfolgende, zweite Testschaltung aufgebaut.

8.1.2 Differentielle Messschaltung

Die in Abbildung 8.5 gezeigte Schaltung wurde -abgesehen von kleineren Modifikationen- von der bewährten Tunnelstrommessung des UHV-AFMs übernommen. Die Schaltung funktioniert wie ein einziger Operationsverstärker mit „ausgelagerter“ Eingangsstufe, welche durch die beiden GaAs FETs Q_1 und Q_2 gebildet wird. Mit den NPN-Transistoren Q_3 und Q_4 kann die Drainspannung beider Transistoren eingestellt werden, während der LM334 für einen konstanten Sourcestrom sorgt. Weitgehend unabhängig von der Temperatur zeigt die Schaltung das stabilste Verhalten bei einer Drainspannung zwischen 1.2 und 1.4V bei einem Sourcestrom von $I_S = 68\text{mA}$. Der Nullabgleich erfolgt über das Gate von Q_2 . Soll die Tunnelstrommessung auf Biaspotential erfolgen, so kann der Nullabgleich dazu „missbraucht“ werden, die Spitze gegenüber einer geerdeten Probe auf ein Potential U_{Bias} „hochzulegen“. Dieses Vorgehen weist allerdings den Nachteil auf, dass die Biasspannung nicht moduliert werden kann. Im Rückkopplungszweig wurde ein RC-Glied zwecks Erhöhung der Bandbreite des Verstärkers eingebaut.

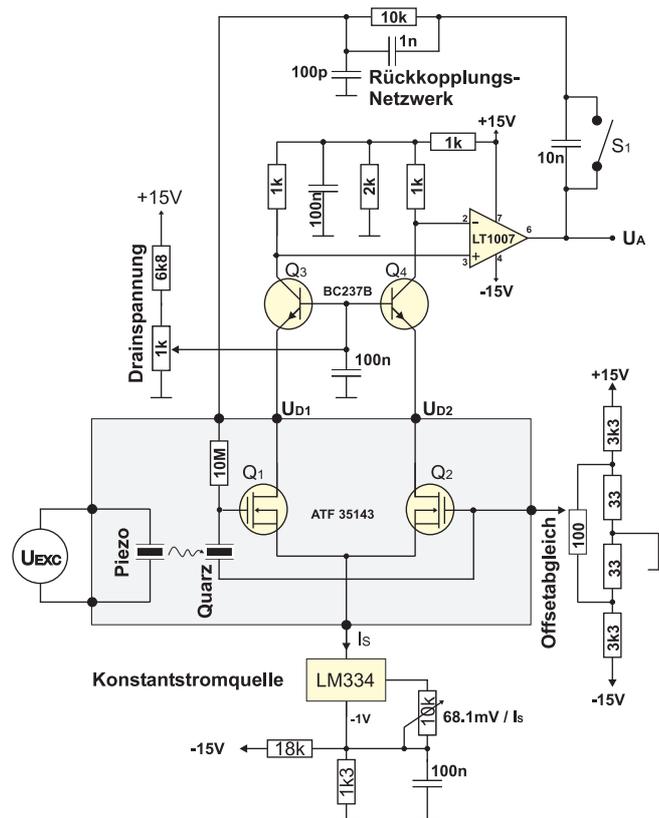


Abbildung 8.5: Schaltplan des differentiellen Tieftemperatur-Vorverstärkers. Im Gegensatz zur Schaltung aus Abbildung 8.3 benötigt diese Schaltung fünf Zuleitungen.

Grob gesagt, bewirkt das RC-Glied eine kleine Verzögerung in der Rückkopplung, wodurch die Reaktionszeit des Ausgangssignals abgesenkt wird. Die Werte der Kondensatoren C_1 und C_2 sind recht kritisch. Ihre Werte hängen unter anderem von der Kapazität des Kabels der Rückkopplung ab und müssen daher für jede Anordnung experimentell ermittelt werden. Die in Abbildung 8.5 angegebenen Werte sind daher als Richtwerte zu verstehen. Desweiteren befindet sich in der Rückkopplung ein 10nF Kondensator C_t , welcher mit dem Schalter S_1 überbrückt werden kann. Dieser Kondensator wurde ausschliesslich zur Messung des Gatestromes als Funktion der Temperatur eingesetzt: Die mechanische Anregung des Quarzes wird gestoppt und der Ausgang U_A des Operationsverstärkers wird mit dem Offsetpotentiometer auf Null getrimmt. Anschliessend wird der Schalter geöffnet, so dass die Schaltung wie ein Integrator wirkt. Aus der zeitlichen Änderung der Ausgangsspannung lässt sich der Gatestrom (Leckstrom) I_G unmittelbar aus

$$I_G = -C_t \cdot \frac{\Delta U_A}{\Delta t} \quad (8.1)$$

berechnen. Abbildung 8.6 links zeigt Driftmessungen der Ausgangsspannung U_A bei verschiedenen Temperaturen, während rechts der Gatestrom I_G als Funktion der Temperatur dargestellt ist. Damit sich der Gatestrom I_G nicht störend auf die Messung des Tunnelstromes I_t auswirkt, sollte I_G wesentlich kleiner als I_t sein. Die erfreuliche Abnahme des Gatestroms um über einen Faktor 1'000 bei 5K im

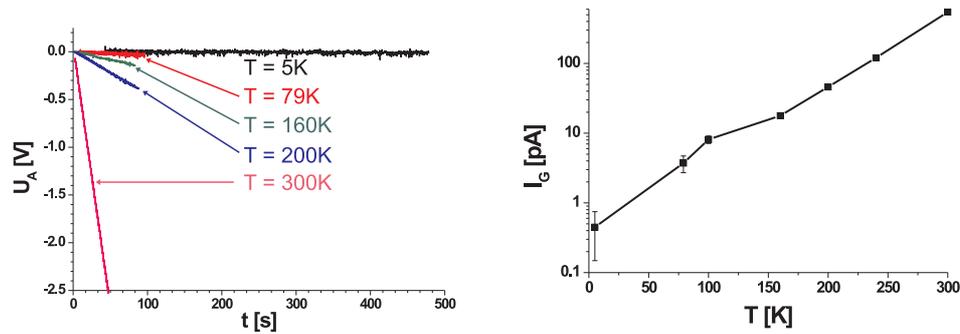


Abbildung 8.6: Links: Drift der Ausgangsspannung U_A bei offenem Schalter S_1 für verschiedene Temperaturen. Rechts: Der Gatestrom I_G kann durch die Abkühlung um über einen Faktor 1'000 verringert werden.

Vergleich zu Raumtemperatur lässt sich dadurch erklären, dass die Defektstellen im Kristall zwischen Gate und dem Drain-Source-Kanal eingefroren werden. So zeigen die FETs ein deutlich besseres Verhalten bei tiefen Temperaturen.

Bei den Tieftemperaturversuchen wurde Resonanzfrequenz, Gütefaktor und Amplitude des Stimmgabelquarzes als Funktion der Temperatur während dem Aufwärmvorgang gemessen. Bei der Amplitudenmessung muss dabei beachtet werden, dass die piezomechanische Konstante des Dickenschwingers ebenfalls temperaturabhängig ist. Aus diesem Grund ist das Amplitudensignal nicht von grosser Aussagekraft. Dies hat jedoch auf die Frequenz- und Gütefaktorbestimmung keinen Einfluss. Der Gütefaktor wurde mit der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Zerfallsmethode durch Messung von $A(t)$ bestimmt. Abbildung 8.7 zeigt die Resonanzkurven bei verschiedenen Temperaturen. Bei allen Messungen war der Druck stets unterhalb von 10^{-6} mbar. Entgegen Vermutungen nimmt die Resonanzfrequenz der Stimmgabelquarze mit der Temperatur ab. Die Grundfrequenz eines schwingenden, homogenen Balkens ist proportional zu $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$, wobei E für den Elastizitätsmodul und ρ für die Dichte des Materials steht. Um eine Frequenzabnahme mit der Temperatur damit erklären zu können, müsste der Elastizitätsmodul mit der Temperatur abnehmen. Üblicherweise werden Stoffe bei tiefen Temperaturen "steifer", also deren Elastizitätsmodul nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Entsprechend erhöht sich bei Siliziumcantilevern die Frequenz mit abnehmender Temperatur [?], wie dies intuitiv zu erwarten ist. Im Gegensatz zu

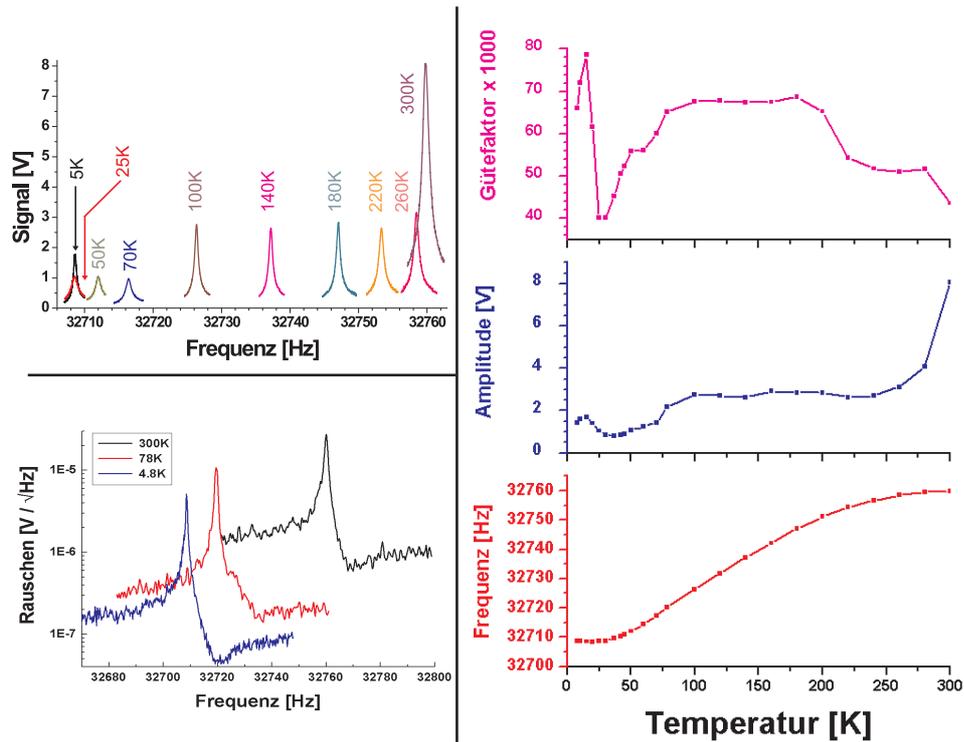


Abbildung 8.7: Links oben: Rohdaten der Resonanzkurven eines mechanisch angeregten Stimmgabelquarzes als Funktion der Temperatur. Links unten: Thermisches Rauschen bei 300K, 78K und 4K. rechts: Gütefaktor, Amplitude und Frequenz als Funktion der Temperatur.

Siliziumcantilevern sind Stimmgabelquarze mit einer Aluminiumschicht bedeckt, welche als Elektroden dienen. Beim Abkühlen treten zwischen Aluminium und Quarz erhebliche mechanische Spannungen auf, welche das Resonanzverhalten des Materials entsprechend verändern könnten. Aus dem Frequenzgang rechts unten in Abbildung 8.7 geht klar hervor, dass die Frequenz in einer Umgebung der Raumtemperatur nahezu von dieser unabhängig wird. Daher ist Quarz ein besonders geeignetes Material zur Herstellung von stabilen Oszillatoren. Links unten in Abbildung 8.7 sind thermische Rauschspektren eines Stimmgabelquarzes gemessen. Dazu wurde die Anregung des Stimmgabelquarzes gestoppt und den Ausgang der in Abbildung 8.5 skizzierte Schaltung in den Spektrumanalysator HP 3589A eingespielt. Diese Messungen sind deshalb problematisch, weil angenommen werden muss, dass der Stimmgabelquarz während der Messung weder mechanisch noch elektrisch angeregt wird. Aus diesem Grund wurde während dieser Messungen die Turbomolekularpumpe durch Schließen eines Schieberventils vom System abgehängt und heruntergefahren. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahme kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Stimmgabelquarz nicht angeregt

wird. Ein Indiz, dass tatsächlich thermisches Rauschen (wenn auch nicht ausschliesslich) des Stimmgabelquarzes gemessen wird, ist die Tatsache, dass die Amplitude des Rauschens mit der Quadratwurzel der Temperatur skaliert. Die Fläche unter der Resonanzkurve entspricht dabei der thermischen Energie. Die Gegenläufigkeit des Amplitudensignals und des Gütefaktors im Temperaturbereich zwischen 200K und 300K rechts oben in Abbildung 8.7 ist auf den ersten Blick nicht verständlich. Bei einer konstanten Anregung, wie sie für das gesamte Experiment verwendet wurde erwartet man eine zum Gütefaktor proportionale Erhöhung der Amplitude. Die Gegenläufigkeit beider Signale lässt sich dadurch erklären, dass die mechanische Amplitude des Dickenschwingers bei konstanter elektrischer Anregung zwischen 300K und 250K stark abfällt. Entsprechend wird der aus dem Gütefaktor zu erwartende Amplitudenanstieg überkompensiert. Der Anstieg des Gütefaktors zeigt, dass die Dissipationsverluste (innere Reibung) des Schwingquarzes mit fallender Temperatur stark abnehmen. Der Abfall des Gütefaktors im Temperaturbereich zwischen 100K und 30K könnte durch das kondensieren und Erstarren von Restgas auf der Oberfläche des Stimmgabelquarzes erklärt werden. Die meisten Gase, welche im Restgas zu erwarten sind, erstarren in diesem Temperaturbereich, wie aus Tabelle 8.1 zu entnehmen ist [111].

Gas	Schmelztemperatur [K]	Siedetemperatur [K]
H ₂	14	20
N ₂	20	77
O ₂	54	90
CO	68	81
Ar	84	87

Tabelle 8.1: Schmelz- und Siedepunkte einiger Gase, welche als Restgas in der Vakuumkammer zu erwarten sind.

Dieser Abschnitt über den Tieftemperaturverstärker soll mit einer weiteren, interessanten Beobachtung abgerundet werden. Eine genaue Betrachtung der Form des Resonanzpeaks bei 78K enthüllt, dass dieser zwei Maxima aufweist, wie dies in Abbildung 8.8 links zu sehen ist. Beide peaks zeigen einen Abstand von $\Delta f = 0.325\text{Hz}$, liegen also recht nahe beieinander. Diese Erscheinung ist nur in einer Umgebung von 78K zu beobachten. Ursache könnte ein unterschiedlicher Frequenzgang beider Arme des Stimmgabelquarzes sein. Jeder dieser Peaks entspricht dann der Eigenfrequenz eines Armes der Stimmgabel. Rechts in Abbildung 8.8 wurde die Stimmgabel bei 4.8K mit dem Spektrumanalyser HP 3589A angeregt, so dass gleichzeitig Amplitude und Phase gemessen werden konnten. Bemerkenswert an dieser Messung ist die Tatsache, dass der Resonanzpeak der Amplitude beim erneuten Anstieg der Phase gemessen wird. Das Amplitudensignal zeigt bei der abfallenden Flanke der Phase ein Minimum. Es konnte keine Erklärung für dieses Verhalten gefunden werden. Die Schwinger auf der rechten Seite des Amplitudensignals und der Phase sind ein Artefakt der Messung,

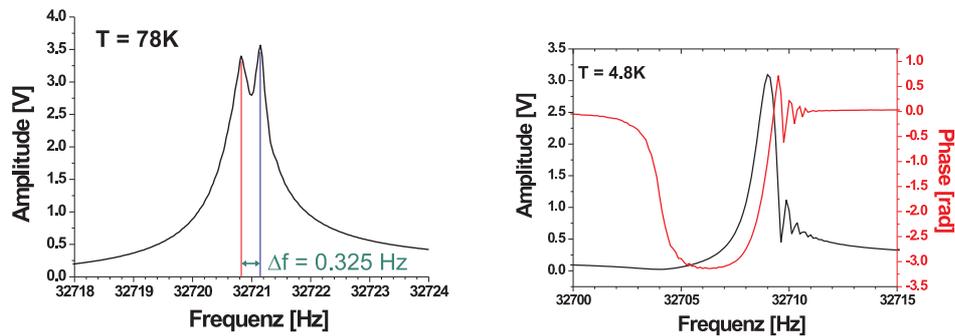


Abbildung 8.8: Links: In einer Umgebung von 78K bildet sich ein Doppelpeak in der Resonanzkurve des Stimmgabelquarzes aus. Rechts: Phase und Amplitude des Stimmgabelquarzes bei 4.8K.

welcher in Anbetracht des hohen Gütefaktors eine Folge der zu raschen Frequenzvariation sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich beide Verstärkerschaltungen bestens bewährt haben. Diese Experimente gaben Einblick in viele interessante Details über das Verhalten der Stimmgabelquarze. Auch wenn bei weitem nicht alle Beobachtungen verstanden werden konnten, so sollen die hier gezeigten Messungen als Anregung dienen, diese Arbeit zu vertiefen. Als letztes Projekt in diesem Zusammenhang wurde in enger Zusammenarbeit mit der Firma Omicron zusammen mit unseren Elektronikexperten H.R. Hidber und M. Steinacher ein detaillierter Verkabelungsplan erarbeitet, welche Omicron bei der Lieferung des neuen Tieftemperatur-STMs implementieren wird, damit der nachträgliche Umbau zu einem kombinierten Stimmgabel AFM / STM effizient vorgenommen werden kann.

Danksagung

Zur Entstehung und Durchführung dieser Arbeit haben vor allem meine Betreuer Prof. Ernst Meyer und Prof. Roland Bennewitz mit ihren stets wertvollen Anregungen und Ideen beigetragen. Ohne sie wäre diese Arbeit gar nicht erst möglich gewesen. Entsprechend richtet sich mein Dank in erster Linie an sie. An dieser Stelle sei auch Prof. H.-J. Güntherodt einen grossen Dank für seine Bereitschaft ausgesprochen, das Korreferat dieser Arbeit zu übernehmen.

Zu gelingen der Arbeit in dieser Form haben desweiteren eine ganze Menge von Leuten mehr oder weniger stark beigetragen. Insbesondere möchte ich folgenden Mitarbeitern für ihre Arbeit danken:

- Dong-Weon Lee, Peter Vettiger, Michel Despont, Ute Drechsler und Christoph Gerber von der IBM Rüschlikon für die Entwicklung und Aufbau des mikrofabrizierten TOF-Cantilevers. Ohne ihre Kollaboration sowie der Infrastruktur der IBM wäre ein derartiges Projekt nicht denkbar gewesen.
- Den mechanischen Werkstätten, insbesondere Paul Cattin, Sascha Martin, Peter Wunderli, Achim Ammon, Dominik Ess, Daniel Michel, Lukas und Stefan Schnell, Werner Roth, Sulejmani Muamedali, sowie Heinz Breitenstein, Sylvester Jakob und Stephan Messmer für ihre genialen Ideen, Geduld und insbesondere für die effiziente Ausführung vieler Arbeiten mit beeindruckender Präzision. Dazu sei an dieser Stelle ein kleines Beispiel gegeben: Die Lagerringe, welche auf das Drehgelenk gesteckt werden (vgl. Abbildung 5.17) wurden derart präzise gefertigt, dass die Lagerringe ohne Schrauben, einzig durch thermische Ausdehnung auf der Walze verspannt werden konnten. Für diese und sämtliche weiteren Glanzleistungen, die in der Arbeit zu sehen sind, ein ganz herzliches Dankeschön! An diese Leute geht ebenfalls ein grosses Dankeschön für all die Momente, wo sie mir bei der Lösung von Problemen auch in Zeiten mit viel Arbeit mit viel Enthusiasmus ausnahmslos immer unterstützend und tatkräftig zur Seite standen.
- Den Elektronikwerkstätten von Hans-Rudolf Hidber, Andreas Tonin, Roberto Maffiolini und Christoph Wehrle sowie dem Team von Michael Steinauer, Werner Erni und Bernd Heimann für ihre Unterstützung bei der Entwicklung und Umsetzung all der in dieser Arbeit eingesetzten Elektronikschaltungen. Auch sie haben sich ausnahmslos mit grossem Engagement

bereitwillig und mit viel Geduld meinen Problemen angenommen und diese jeweils auf eine sehr professionelle Art gelöst.

- Verena Thommen für das Aufwachsen der Kohlenstoff-Nanoröhrchen sowie für die vielen SEM-Bilder.
- Der Tieftemperatur-NMR-AFM Gruppe von Ernst Meyer unter der Leitung von Oberst (oder sonst was...) Simon Rast, Giorgio Moresi, Urs Gysin und Rahim Hamid für ihre wertvolle Unterstützung bei der Durchführung der Tieftemperatur-Experimente.
- Nicht zuletzt möchte ich den Leuten der „eigenen“ Forschungsgruppe, nebst Ernst Meyer und Roland Bennewitz insbesondere bei Oliver Pfeiffer, Laurent Nony, Anisoara Socoliuc, Sabine Maier, Dominique Schär und Enrico Gnecco ganz herzlich für ihre Ideen, Unterstützung und Hilfe von der ersten bis zur letzten Minute (und vielleicht auch darüber hinaus...) bedanken. Laurent Nony hat mir (nebst vielem Anderem) die Programmierung mit Labview auf verständliche Weise beigebracht, so dass selbst ich Spass am Programmieren gefunden habe. Dominique Schär verdanke ich insbesondere die Instruktion und Weiterentwicklung der Software Scanita, ohne die eine derartige Arbeit undenkbar gewesen wäre. An Anisoara Socoliuc geht mein Dank vor allem für die tolle Zusammenarbeit mit den Stimmgabelquarzen. Bei Enrico Gnecco möchte ich mich für die Simulationen des elektrischen Feldes bedanken. Nebst unzähligen unvergesslichen Erlebnissen, möchte ich mich nicht zuletzt bei Sabine Maier, Oliver Pfeiffer und Roland Bennewitz vor allem für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. Während den gesamten vier Jahren hatten wir ein ausserordentlich gutes Arbeitsklima, welches (in einer nicht selbstverständlichen Art und Weise) von gegenseitiger Hilfe, Verständnis und Toleranz geprägt war.
- Schliesslich möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, welche ich vergessen habe zu erwähnen und in irgend einer Weise einen Beitrag zu meiner Arbeit geleistet haben.

Ein Dank geht auch an die Geldgeber TOPNANO21 sowie Nationalfonds, welche dieses Projekt erst ermöglicht haben.

Basel, Schweiz
3. Dezember 2004

Adrian Wetzol

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AES	engl. Auger Electron Spectroscopy
AFM	engl. Atomic Force Microscope
AP	engl. Atom Probe (FIM + TOF)
Ar	Argon
a.u.	engl. arbitrary unit
bsp.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
CVD	engl. Chemical Vapor Deposition
d.h.	das heisst
FET	engl. Field Effect Transistor
FIM	engl. Field Ion Microscope
H ₂	Wasserstoff
HoPG	engl. Highly oriented Pyrolytic Graphite
MCP	engl. Multi Channel Plate (Ionendetektor)
MHV	engl. Medium High Voltage
MOS-FET	engl. Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
O ₂	Sauerstoff
PCB	engl. Printed Circuit Board
PEEM	Photo Electron Emission Microscope
PLL	engl. Phase-Locked Loop
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMS2DC	engl. Root-Mean-Square to Direct Current
SAP	engl. Scanning Atom Probe

SEM	engl. Scanning Electron Microscope
SHV	engl. Safe High Voltage
Si	Silizium
SMD	engl. Surface Mounted Device
SOI	engl. Silicon-On-Insulator
STM	engl. Scanning Tunnelling Microscope
Ta	Tantal
TOF	engl. Time-of-flight
u.a.	unter anderem
UHV	engl. Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
VCO	engl. Voltage Controlled Oszillator
vgl.	vergleiche
XPS	engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip des TOF-AFMs.	7
1.2	Prinzip des TOF-Cantilevers.	8
2.1	Energiediagramm des Tunnelprozesses.	12
2.2	Prinzip des STMs.	15
2.3	Skizze und Dimensionen eines Scanpiezos.	16
2.4	Reaktion eines PI-Reglers auf eine sprunghafte Stromänderung.	16
2.5	Detektionsmethoden der Auslenkung eines Cantilevers.	19
2.6	Mechanisches Modell eines Cantilevers.	21
2.7	$A(\omega)$ und $\phi(\omega)$ für verschiedene Q-Faktoren.	22
2.8	Bestimmungsmöglichkeiten des Gütefaktors.	23
2.9	Wechselwirkungskräfte beim AFM.	25
2.10	Prinzip der Amplitudenregelung.	26
2.11	Prinzip des dynamischen AFMs mit Frequenzdetektion.	28
3.1	Energiediagramm der Photoemission und der thermionischen Emission.	32
3.2	Energiediagramm der Feldemission.	33
3.3	Abschätzung der Tunnelwahrscheinlichkeit mittels WKB-Methode.	35
3.4	Verlauf der Äquipotentiallinien an einer Vorwölbung.	38
3.5	Versuchsaufbau der Feldemission.	40
3.6	Strom-Spannungscharakteristik von stumpfen und scharfen Spitzen.	41
3.7	Emissionsverhalten einer Spitze als Funktion des Abstandes zur lokalen Elektrode.	42
3.8	SK-Chart.	43
4.1	Funktionsweise des FEMs und des FIMs.	46
4.2	Prinzip des Ionisationsvorganges auf einer FIM-Spitze.	48
4.3	Potentialverlauf eines Elektrons des Heliumatoms.	49
4.4	Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron des Heliumatoms in die Spitze tunnelt.	50
4.5	Schematische Seitenansicht einer MCP.	52

4.6	Verstärkung als Funktion der an einer Chevron-MCP anliegenden Spannung.	53
4.7	Beschaltung der MCP mit Phosphorschirm.	54
4.8	Zeitlicher Spannungsverlauf eines für TOF-Massenspektrometer idealen Pulses.	55
4.9	Prinzip des Pulsers mit Koaxialen Ladekabeln.	56
4.10	Schema des Blümlein-Pulsers.	57
4.11	Foto des Blümlein-Pulsers.	57
4.12	Pulse, welche mit der Blümlein-Schaltung generiert wurden.	58
4.13	Schema des Behlke MOSFET Pulsers.	59
4.14	Pulsformen des Behlke-Pulsers.	59
4.15	Prinzip des TOF-Massenspektrometers.	61
4.16	Simulation des Potentialverlaufs einer 50nm Spitze.	62
4.17	Fit der Pulsform.	64
4.18	Orts- und Geschwindigkeitsfunktion eines Ions.	65
4.19	natürliche Isotopenverteilung von Wolfram.	66
4.20	Beispiel zur Kalibration des TOF-Massenspektrometers.	68
5.1	Foto der UHV-Kammer.	72
5.2	Foto des Park-AFM.	73
5.3	Drehbarer Park-AFM Spitzenhalter.	74
5.4	Der Flugzeit-Restgasanalysator.	75
5.5	Aufbau der Vorversuche.	76
5.6	Konzept TOF-AFM: Variante 1.	77
5.7	Konzept TOF-AFM: Variante 2.	78
5.8	Konzept TOF-AFM: Variante 3.	79
5.9	Konzept TOF-AFM: Variante 4.	80
5.10	Erste Serie von Spitzen- und Probenhaltern.	83
5.11	Kontaktierung und Transfer der Spitzen- und Probenhalter.	83
5.12	Heizbare Spitzen- und Probenhalter.	84
5.13	Schlitten des TOF-AFM.	85
5.14	Das kühlbare Drehgelenk besteht aus zwei seitlich angebrachten Innenringe eines Nadelkugellagers, welche die kühlbare Kupfertrommel tragen.	86
5.15	1. Version des Drehgelenks.	86
5.16	2. Version des Drehgelenks.	88
5.17	Bestandteile der 2. Version des Drehgelenks mit integriertem Vorverstärker.	89
5.18	Skizze der lokalen Elektrode.	91
5.19	Aufbau der Halterung der lokalen Elektrode.	92
5.20	Skizze der Grundplatte des TOF-AFM.	93
5.21	Foto der Grundplatte des TOF-AFM.	94
5.22	Seitenansicht des TOF-AFM.	95

5.23	Montage des Mikroskops auf einen CF160 Flansch.	95
5.24	Einbau des Mikroskops in die UHV-Kammer.	99
5.25	Einbau des TOF-AFM in die bestehende UHV-Kammer.	99
5.26	Skizze des Heizers.	100
5.27	Foto des Heizers.	100
5.28	Zeitlicher Temperaturverlauf des Heizers während dem Abkühlen.	101
5.29	Die Gabel des Wobblesticks.	101
5.30	Verkabelungsplan der einzelnen Funktionsgruppen des TOF-AFM.	102
6.1	Einfachste Methode zur Herstellung von Wolframspitzen.	104
6.2	Oberer und unterer Teil einer AC-geätzten Spitze.	105
6.3	Deformationen an Spitzen durch mechanische Erschütterungen oder durch thermische Belastung.	107
6.4	2. Methode: DC Ätzen.	107
6.5	Zeitlicher Verlauf des Ätzstromes eines 1mm tief eingetauchten Wolframdrahtes.	108
6.6	Aufbau zum kontrollierten Eintauchen des Wolframdrahtes ins Ätzbad.	109
6.7	SEM-Bilder einer mit der Labview-Abschalt elektronik geätzten Spitze.	110
6.8	Spitzenradius als Funktion der Abschaltzeit des Ätzvorganges [83].	111
6.9	Schaltungsvorschlag einer Ätzschaltung vom Typ 2.	112
6.10	Das Dual-Lamellae Ätzverfahren.	113
6.11	SEM-Bild einer mit dem Duallamellae Ätzverfahren hergestellten Spitze.	114
6.12	Feldemission bei erhöhten Strömen als Präparationsmethode.	116
6.13	Präparation von Wolframspitzen durch Ausglühen I.	117
6.14	Präparation von Wolframspitzen durch Ausglühen II.	118
6.15	SEM-Bilder von Wolframspitzen.	118
6.16	Feldemissionsmessungen vor- und nach 40 TOF-Pulsen.	119
6.17	SEM-Bilder von elektrochemisch geätzten Wolframspitzen (a) und (b) vor dem CVD-Prozess. (c) und (d) zeigen die gleichen Spitzen nach dem CVD-Prozess.	122
6.18	Die gleiche Spitze vor (a) und nach dem CVD-Prozess. im Gegensatz zu den Spitzen aus Abbildung 6.17 zeigte diese Spitze keine mechanischen Deformationserscheinungen.	123
6.19	Vergleich des Feldemissionsverhalten einer Spitze vor- und nach einem CVD-Prozess.	124
6.20	links: unkalibrierte TOF-Messungen der in Abbildung 6.18 rechts gezeigten Wolframspitze. Rechts: SEM-Bild nach der TOF-Analyse	125
6.21	Mögliche Auslenkungsmechanismen des TOF-Cantilevers.	127
6.22	Schaltplan des analogen PI-Leistungsreglers zur Steuerung des Aktuators.	129

6.23	Schaltplan des Verstärkers zur Messung der Auslenkung des Cantilevers.	130
6.24	Messung des Rauschens des TOF-Cantilever-Signals.	131
6.25	Die lokale Elektrode des TOF-Cantilevers.	133
6.26	Links: Skizze der Grundplatte des TOF-Cantilevers: Die Aussparung links dient zur Aufnahme des Moduls der lokalen Elektrode. In der Vertiefung wird das Cantilever-Modul eingesetzt. Foto einer Grundplatte: Der Heizwendel dient zum Aushärten des Klebstoffes.	134
6.27	Schema des Cantilever-Moduls.	135
6.28	Schema des Cantilevers.	135
6.29	Ein erfolgreich ausgerichteter TOF-Cantilever.	136
6.30	Schlecht ausgerichtete TOF-Cantilever.	136
6.31	Montage des TOF-Cantilevers auf einen PCB-Chip.	137
6.32	Eine mit Polymid gefüllte V-Kerbe.	137
6.33	Schema der zweiten Serie des TOF-Cantilevers.	138
6.34	SEM-Bild eines TOF-Cantilevers der zweiten Serie.	139
6.35	SEM-Bilder der neuen Serie von TOF-Cantilevern.	139
6.36	Foto, Ersatzschaltbild und Skizze eines Stimmgabelquarzes.	141
6.37	Plot der Impedanz eines Stimmgabelquarzes.	143
6.38	Resonanzkurven eines Stimmgabelquarzes an Luft und im UHV.	144
6.39	Resonanzkurven eines Stimmgabelquarzes bei elektrischer und mechanischer Anregung.	145
6.40	Stimmgabelquarz mit Spitze aus 0.1mm dickem Wolframdraht.	146
6.41	Skizze und Resonanzverhalten eines QPlus Sensors.	146
6.42	Frequenzverschiebung eines Stimmgabelquarzes.	147
6.43	Feldemissionsmessungen der Spitze, mit welcher auf Graphit gescannt wurde.	150
6.44	TOF-Analyse der Spitze vor Scannen auf Graphit.	150
6.45	Erste sechs Pulse ohne Durchschläge nach dem Versuch, auf Graphit zu scannen.	152
6.46	Massenspektrum mit Wasserstoff.	152
6.47	Vergleich der Massenspektren.	153
6.48	Feldemission einer STM-Spitze, mit welcher auf Gold gescannt wurde.	154
6.49	TOF-Massenspektrum der Spitze vor dem Scannen auf Gold.	155
6.50	Manipulation einer Goldoberfläche mit einer STM-Spitze.	156
6.51	Resonanzkurven des Stimmgabelquarzes mit angeklebter Spitze.	158
6.52	AFM-Messungen mit einem Stimmgabelquarz auf Gold.	159
6.53	Abbildung der Goldoberfläche auf kleiner Skala mit AFM.	160
6.54	Feldemission nach dem Scannen auf Gold.	161
6.55	Abbildung des TGX01 Si-Kalibrationsgitters.	161
6.56	Resonanzverhalten einer Stimmgabel mit angeklebter Spitze.	162
6.57	Feldemissionsmessungen im Laufe eines TOF-AFM Experiments.	163

6.58	Erste TOF-Analyse nach Feldemissionsmessung.	164
6.59	Abbildung eines Kalibrationsgitter aus Silizium	165
6.60	TOF-Analyse nach dem Abbilden des Kalibrationsgitters.	166
6.61	Siliziumprobe beim Ausglühen im Probenheizer.	167
6.62	Rohdaten der Feldemission.	168
6.63	Topographie der Siliziumoberfläche.	169
6.64	Auswahl von TOF-Pulsen vor und nach dem Scannen der Siliziumoberfläche.	170
6.65	Feldemissionsmessungen der Spitze eines Stimmgabelquarzes.	171
6.66	TOF-Analyse nach dem Scannen auf KBr mit einem Stimmgabelquarz.	171
6.67	Resonanzkurve und Spektroskopiemessungen eines Stimmgabelquarzes, mit welchem auf Graphit gescannt wurde.	172
6.68	Abbildung einer Graphitoberfläche, welche eine rechteckförmige Insel aufweist.	172
6.69	Mechanische Resonanz eines TOF-Cantilevers unter einem optischen Mikroskop.	174
6.70	Resonanzverhalten der TOF-Cantilever unter UHV-Bedingungen.	175
6.71	Dynamische AFM-Messung eines Kalibrationsgitters aus Silizium an Luft.	176
6.72	Mit dem TOF-Cantilever abgebildete Graphitoberfläche unter UHV-Bedingungen.	176
6.73	Amplitudensignal der Messung aus Abbildung 6.72.	177
6.74	Dämpfung des Cantilevers aus Abbildung 6.72.	177
6.75	Frequenzverschiebung des Cantilevers aus Abbildung 6.72.	178
6.76	Abbildung einer unpräparierten Si-Oberfläche mit dem TOF-Cantilever im UHV.	178
6.77	Feldemissionsmessungen von TOF-Cantilevern mit und ohne platinbeschichteter Spitze.	179
6.78	Massenspektrum mit dem TOF-Cantilever und der integrierten lokalen Elektrode.	180
6.79	TOF-Messung unter Verwendung der integrierten lokalen Elektrode.	181
6.80	Verbiegung des TOF-Cantilevers bei einer Heizleistung von 40mW.	182
6.81	Abschätzung der Auslenkung eines TOF-Cantilevers an Luft und im UHV.	183
6.82	Amplitude des TOF-Cantilevers als Funktion der Frequenz.	183
8.1	Der Flusskryostat mit „radiation shield“.	190
8.2	Detailansicht des Coldfingers.	191
8.3	Schaltplan des Single-Ended Tieftemperatur-Vorverstärkers.	192
8.4	Messungen der Drainspannung und des Sourcestromes bei 4K.	193
8.5	Schaltplan des differentiellen Tieftemperatur-Vorverstärkers.	194
8.6	Gatestrom eines GaAs-FETs als Funktion der Temperatur.	195

8.7	Resonanzverhalten eines Stimmgabelquarzes als Funktion der Temperatur.	196
8.8	Doppelpeak in der Resonanzkurve eines Stimmgabelquarzes. . . .	198

Tabellenverzeichnis

4.1	Feldionisationstabelle einiger Elemente.	67
4.2	Abschätzung der Messungenauigkeit der fehlerbehafteten Grössen in Gleichung 4.13.	69
6.1	Kenngrössen der in dieser Arbeit verwendeten 2.4mm langen Stimm- gabelquarze.	142
6.2	Zusammenstellung der Fowler-Nordheim Ergebnisse aus Abbildung 6.57. Der Radius von 25nm nach der AFM Messung ist offensicht- lich falsch, da mit grösster Wahrscheinlichkeit die Adsorbate die Austrittsarbeit der Spitze absenken.	163
8.1	Schmelz- und Siedepunkte einiger Gase, welche als Restgas in der Vakuumkammer zu erwarten sind.	197

Literaturverzeichnis

- [1] E.W. Müller. *Zeitschrift für Physik*, 131:136–142, 1951.
- [2] E.W. Müller. *J. Appl. Phys.*, 27:474, 1956.
- [3] L.H. Pan, T.E. Sullivan, J. Peridier, P.H. Cutler, and N.M. Miskovsky. Three-dimensional electrostatic potential, and potential-energy barrier, near a tip-base junction. *Appl. Phys. Lett.*, 65(17):2151–2153, 1994.
- [4] A. Cerezo, T.J. Godfrey, S.J. Sijbrandij, G.D.W. Smith, and P.J. Warren. Performance of an energy-compensated three-dimensional atom probe. *Rev. Sci. Instr.*, 69:49–58, January 1998.
- [5] K. Hono, R. Okano, T.Saeda, and T.Sakurai. The performance of the IMR three-dimensional atom probe. *Applied Surface Science*, 87/88:453–459, 1995.
- [6] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J.M. Sarrau, M. Bouet, and A. Menand. The tomographic atom-probe: A quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale. *Rev. Sci. Instr.*, 64(10):2911–2919
- [7] E. Engel, H.E. Gaub, and D.J. Müller. Atomic force microscopy: A forceful way with single molecules. *Current Biology*, 9:R133, 2000.
- [8] C. Loppacher, M. Guggisberg, O. Pfeiffer, E. Meyer, M. Bammerlin, R. Lüthi, R. Schlittler, J.K. Gimzewski, H. Tang, and C. Joachim. Direct determination of the energy required to operate a single molecule switch. *Phys. Rev. Lett.*, 90:066107, 2003.
- [9] J.K. Gimzewski, T.A. Jung, M.T. Cuberes, and R.R. Schlittler. Scanning tunneling microscopy of individual molecules: beyond imaging. *Surface Science*, 386:101–114, 1997.
- [10] L. Nony, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, E. Gnecco, A. Baratoff, E. Meyer, T. Eguchi, A. Gourdon, and C. Joachim. Cu-TBPP and PTCDA molecules on insulating surfaces studied by ultra-high-vacuum non-contact AFM. *Nanotechnology*, 15:91–96, 2004.

- [11] J.C.H. Spence, U. Weierstall, and W. Lo. Atomic species identification in scanning tunneling microscopy by time-of-flight spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14(3):1587–1590, 1996
- [12] U. Weierstall and J.C.H. Spence. Atomic species identification in STM using an imaging atom-probe technique. *Surface Science*, 398:267–279, 1998
- [13] T. Shimizu and H. Tokumoto. Single silicon atom detection on a tungsten tip. *Jap. J. Appl. Phys.*, 38(6B):3860–3862, June 1999.
- [14] A. Fian, Ch. Ernst, and M. Leisch. Combined atom probe and STM study of tip-substrate interactions. *Fresenius J Anal Chem.*, 365:38–42, 1999.
- [15] O. Nishikawa, M. Kimoto, M. Iwatsuki, and Y. Ishikawa. Development of a scanning atom probe. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13(2):599–602, 1995.
- [16] O. Nishikawa, M. Watanabe, Y. Ohtani, K. Maeda, K. Tanaka, and T. Sekine. Atom-by-atom analysis of microtip emitter surfaces by the scanning atom probe. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17(2):608–612, 1999.
- [17] O. Nishikawa, Y. Ohtani, K. Maeda, M. Watanabe, and K. Tanaka. Atom-by-atom analysis of diamond, graphite, and vitreous carbon by the scanning atom probe. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(2):653–660, 2000.
- [18] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Helv. Phys. Acta*, 55:726–735, 1982.
- [19] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. 7x7 reconstruction on Si(111) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.*, 50(2):120–123, 1986.
- [20] A. Baratoff. Theory of scanning tunneling microscopy - Methods and approximations. 127:143, 1984.
- [21] F. Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer Verlag, 1993.
- [22] R. Eisberg and R. Resnik. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*. John Wiley & Sons, 1974.
- [23] O. Pfeiffer. *Quantitative dynamische kraft- und dissipationsmikroskopie auf molekularer skala*. Dissertation, Universität Basel, 2004.
- [24] E. Meyer, H.J. Hug, and R. Bennewitz. *Scanning Probe Microscopy*. Springer, 2004.
- [25] M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. *Nature*, 363:524, 1993.
- [26] M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler. *Science*, 262:218, 1993.

-
- [27] T. Shimizu, J.-T. Kim, and H. Tokumoto. Tungsten silicide formation on a STM tip during atom probe manipulation. *Applied Physics A*, 66:771–775, 1998.
- [28] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–933, 1986.
- [29] L. Nony. *Analyse de la microscopie de force dynamique: application à l'étude de l'A.D.N.* Dissertation, Université Bordeaux I, 2000.
- [30] O. Pfeiffer, C. Loppacher, C. Wattering, M. Bammerlin, U. Gysin, M. Guggisberg, R. Bennewitz, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Using higher flexural modes in non-contact force microscopy. *Applied Surface Science*, 157:337, 2000.
- [31] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1985.
- [32] F.J. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, 56(24), 1997.
- [33] A.I. Livshits and A.L. Shluger. Model of noncontact scanning force microscopy on ionic surfaces. *Phys. Rev. B*, 59(3):2436, 1999.
- [34] U. Dürig. Extracting interaction forces and complementary observables in dynamic probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 76(9):1203, 2000.
- [35] T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys.*, 69:668, 1991.
- [36] Roland Best. *Theorie und Anwendungen des Phase-Locked Loops*. Argauer Tagblatt Verlag, Aarau, 1993.
- [37] U. Tietze and Ch. Schenk. *Halbleiter Schaltungstechnik*. Springer, 2002.
- [38] P. Horowitz and W. Hill. *The Art of Electronics*. Cambridge University Press, 1989.
- [39] Ch. Loppacher. *Entwicklung einer Digitalelektronik für die Nichtkontakt-Raster-Kraftmikroskopie basierend auf PLL-Technik*. Diplomarbeit, Universität Basel, 1995.
- [40] Ch. Loppacher. *Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie mit digitalem Phasenreglerkreis*. Dissertation, Universität Basel, 2000.

- [41] L. Bartels, G. Meyer, and K.-H. Rieder. Basic steps of lateral manipulation of single atoms and diatomic clusters with a scanning tunneling microscope tip *Phys. Rev. Lett.*, 79(4):697, 1997.
- [42] R. Bennewitz, J.N. Crain, A. Kirakosia, J.-L. Lin, J.L. Mc Chesney, D.Y. Petrovykh, and F.J. Himpsel. Atomic scale memory at a silicon surface. *Nanotechnology*, 13:495, 2002.
- [43] H. Uchida, D. Huang, F. Grey, and M. Aono. Site-specific measurement of adatom binding energy differences by atom extraction with the STM. *Phys. Rev. Lett.*, 70(13):2040–2045, 1993.
- [44] U.J. Quaade, K. Stokbro, R. Lin, and F Grey. Single-atom reversible recording at room temperature. *Nanotechnology*, 12:265–272, 2001.
- [45] T. Habermann. *Rastermikroskopische Untersuchungen der Feldemission von Metall- und Diamantkathoden*. Dissertation, Universität Wuppertal, 1999.
- [46] N. de Jonge, Y. Lamy, K. Schoots, and T.H. Oosterkamp. High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube. *Nature*, 420:393–395, November 2002.
- [47] L.W. Nordheim.
- [48] K.L. Jensen and E.G. Zaidman. Analytic expressions for emission characteristics as a function of experimental parameters in sharp field emitter devices. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 77(7):3569–3571, April 1995.
- [49] D. Nicolaescu. The physical basis for applying the fowler-nordheim J-E relationship to experimental I-V data. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 11(2):392–395, 1993.
- [50] R.G. Forbes. Use of a spreadsheet for Fowler-Nordheim equation calculations. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17(2):534–541, 1999.
- [51] K. Yuasa, A. Shimoi, I. Ohba, and C. Oshima. Modified Fowler-Nordheim field emission formulae from a nonplanar emitter model. *Surface Science*, 520:18–28, 2002.
- [52] C.J. Edgcombe. Fowler-Nordheim theory for a spherical emitting surface. *Ultramicroscopy*, 95:49–56, 2003.
- [53] J. He, P.H. Cutler, and N.M. Miskovsky. Generalization of Fowler Nordheim field emission theory for nonplanar metal emitters. *Appl. Phys. Lett.*, 59(13):1644–1646, September 1991.

-
- [54] L.W. Swanson and L.C. Crouser. The effect of polyatomic adsorbates on the total energy distribution of field emitted electrons. *Surface Science*, 23(1):1–29, 1970.
- [55] M.J. Gilkes, Nicolaescu, and P.R. Wilshaw. Residual gas effects on the emission characteristics of silicon field emitter arrays. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(2):948–951, 2000.
- [56] T. Matsukawa, S. Kanemaru, H. Yokoyama M. Nagao, and J. Itoh. Emission-uniformity improvement and work-function reduction of Si emitter tips by ethylene gas exposure. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19(5):1911–1914, 2001.
- [57] Y. Gotoh, H. Tsuji, and J. Ishikawa. Relationship between work function and current fluctuation of field emitters: Use of SK-chart for evaluation of work function. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19(3):992–994, 2001.
- [58] R. Gomer. *Field Emission And Field Ionization*. Cambridge: Harvard University Press, 1961.
- [59] T. T. Tsong. *Atom Probe Field Ion Microscopy*. Cambridge University Press, 1990.
- [60] H.N. Southworth. FIM contrast from lattice defects in ordered alloys. *Surface Science*, 23(1):160–176, 1970.
- [61] P.J. Birdseye and D.A. Smith. The electric field and the stress on a field-ion specimen. *Surface Science*, 23(1):198–210, 1970.
- [62] O. Nishikawa, M. Watanabe, Y. Ohtani, K. Maeda, and K. Tanaka. Atomic level analysis of silicon emitters utilizing the scanning atom probe. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(2):942–947, 2000.
- [63] S.S. Bajikar, T.F. Kelly, and P.P. Camus. Electrostatic analysis of local-electrode atom probes. *Applied Surface Science*, 94/95:464–471, 1996.
- [64] T.F. Kelly, P.P. Camus, D.J. Larson, L.M. Holzman, and S.S. Bajikar. On the many advantages of local-electrode atom probes. *Ultramicroscopy*, 62:29–42, 1996.
- [65] D.J. Larson, P.P. Camus, and T.F. Kelly. Optimal field pulsing for atom probes with counter electrodes. *Applied Surface Science*, 94/95:434–441, 1996.
- [66] J.A. Panitz. Imaging atom-probe mass spectroscopy. *Progress in Surface Science*, 8:219–262, 1978.

- [67] A.R. Waugh. A nanosecond kilovolt pulse generator using microstrip charging lines. *Rev. Sci. Instr.*, 14:615–617, 1981.
- [68] W. Walter. *Gewöhnliche Differentialgleichungen*. Springer Verlag, 2000.
- [69] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, and G.D.W. Smith. *Atom Probe Field Ion Microscopy*. Oxford Science Publications, 1996.
- [70] M.K. Miller and G.D.W. Smith. *Atom Probe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems*. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, US, 1989.
- [71] D.N. Zurlev and R.G. Forbes. Field ion emission: the effect of electrostatic field energy on the prediction of evaporation field and charge state. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36:L74-L78, 2003.
- [72] W.C. Wiley and I.H. McLaren. Time-of-Flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev. Sci. Instr.*, 26:1150–1157, 1955.
- [73] M. Huang, R.A.D Mackenzie, and G.D.W. Smith. Development of a FEM, FIM-AP system for studying gridded vacuum microelectronic devices. *Applied Surface Science*, 87/88:421–427, 1995.
- [74] A. Cerezo, T. J. Godfrey, M. Huang, , and G. D. W. Smith. Design of a scanning atom probe with improved mass resolution. *Rev. Sci. Instr.*, 71(8):3016–3023, August 2000.
- [75] M. Kaufmann. *Aufbau eines Massenspektrometers zum Nachweis der Feld-Desorption von SPM-Spitzen*. Universität Basel, 2000.
- [76] T. Bachel, R. Schäfer, H.-J. Güntherodt. Dependence of Formation Energies of Tin Nanoclusters on their Size and Shape. *Phys. Rev. Lett.*, 84(21):4890–4893, 2000.
- [77] T. Bachel, H.-J. Güntherodt. Melting of Isolated Tin Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 85(6):1250–1253, 2000.
- [78] O. Nishikawa, M. Iwatsuki, S. Aoki, Y. Ishikawa. Performance of the trial scanning atom probe: New approach to evaluate the microtip apex. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14(3):2110–2113, 1996.
- [79] O. Nishikawa, T. Sekine, Y. Ohtani, M. Maeda, Y. Numada, M. Watanabe, M. Iwatsuki, S. Aoki, J. Itoh, and K. Yamanaka. Development of a scanning atom probe and atom-by-atom mass analysis of diamonds. *Applied Physics A*, 66:12–16, 1998.

-
- [80] M. Fotino. Tip sharpening by normal and reverse electrochemical etching. *Rev. Sci. Instr.*, 64(1):159–167, 1993.
- [81] M. Nagai, M. Tomitori, and O. Nishikawa. Sharpening process of scanning tunneling microscopy / tunneling spectroscopy tips by thermal field treatment. *Jap. J. Appl. Phys.*, 36:3844–3849, 1997.
- [82] M. Kulawik, M. Nowicki, G. Thielsch, L. Cramer, H.-P. Rust, and H.-J. Freund. A double lamellae dropoff etching procedure for tungsten tips attached to tuning fork atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy sensors. *Rev. Sci. Instr.*, 74(2):1027–1030, February 2003.
- [83] Y. Nakamura, Y. Mera, and K. Maeda. A reproducible method to fabricate atomically sharp tips for scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Instr.*, 70(8):3373–3376, August 1999.
- [84] G.J. de Raad, P.M. Koenraad, and J.H. Wolter. Use of the Schiller decapitation process for the manufacture of high quality tungsten scanning tunneling microscopy tips. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17(5):1946–1953, 1999.
- [85] D.J. Larson and K.F. Russell. Sharpening of field-ion specimens and positioning of features of interest by ion-beam milling. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(1):328–333, 2000.
- [86] Y.C. Kim, C.J. Yu, and D.N. Seidman. Effects of low-energy (1–1.5 kV) nitrogen-ion bombardment on sharply pointed tips: Sputtering, implantation, and metal-nitride formation. *J. Appl. Phys.*, 81(2):944–950, 1997.
- [87] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Di, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, and C. Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386:474, 1997.
- [88] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, and C. Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 386:474, 1997.
- [89] J.L. Kwo, C.C. Tsou, M. Yokoyama, I.N. Lin, C.C. Lee, W.C. Wang, and F.Y. Chuang. Field emission characteristics of carbon nanotube emitters synthesized by arc discharge. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19(1):23–26, 2001.
- [90] V. Barwich, M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Bennewitz, M. Guggisberg, C. Loppacher, O. Pfeiffer, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, J.P. Salvetat, J.M. Bonard, and L. Forro. Carbon nanotubes as tips in non-contact SFM. *Applied Surface Science*, 157:269, 2000.
- [91] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, and R.E. Smalley. Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy. *Nature*, 384:147, 1996.

- [92] T. Shimizu, H. Tokumoto, S. Akita, and Y. Nakayama. Stable atomic imaging of Si(111)-7x7 surface by scanning tunneling microscope with carbon nanotube tip. *Surface Science Letters*, 486(3):455–460, July 2001.
- [93] S. Bajikar, T.F. Kelly, C.M. Teng, and P.P. Camus. Microfabrication of extraction electrodes for local-electrode atom probes. *Applied Surface Science*, 87/88:438–445, 1995.
- [94] T. Ebefors, J. Ulfstedt-Mattsson, E. Kaelvesten, and G. Stemme. 3D micro-machined devices based on polyimide joint technology. *SPIE*, 3892:118–132
- [95] P. Guenther, U.Ch. Fischer, and K. Dransfeld. Scanning near-field acoustic microscopy. *Applied Physics B*, 48:89–92, 1989.
- [96] J. Rychen. *Combined Low Temperature Scanning Probe Microscopy and Magneto-Transport Experiments for the Local Investigation of Mesoscopic Systems*. ETH, Dissertation Nr. 14119, 2001.
- [97] J. Rychen, T. Ihn, P. Studerus, A. Herrmann, and K. Ensslin. A low-temperature dynamic mode scanning force microscope operating in high magnetic fields. *Rev. Sci. Instr.*, 70(6):1695–1697, June 1999.
- [98] F.J. Giessibl. Atomic resolution on Si(111)-(7x7). by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork. *Appl. Phys. Lett.*, 76(11):1470–1472, March 2000.
- [99] J. Rychen, T. Ihn, P. Studerus, A. Herrmann, K. Ensslin, H.J. Hug, P. van Schendel, and H.J. Guntherodt. Force-distance studies with piezoelectric tuning forks below 4.2 K. *Applied Surface Science*, 157:290–294, 2000.
- [100] J. Rychen, T. Ihn, P. Studerus, A. Herrmann, K. Ensslin, H.J. Hug, P. van Schendel, and H.J. Guntherodt. Operation characteristics of piezoelectric quartz tuning forks in high magnetic fields at liquid helium temperatures. *Rev. Sci. Instr.*, 71(4):1695–1697, April 2000.
- [101] W.H.J. Rensen, N.F. van Hulst, A.G.T. Ruiter, and P. E. West. Atomic steps with tuning-fork-based noncontact atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 75(11):1640–1642, September 1999.
- [102] F.J. Giessibl. High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork. *Appl. Phys. Lett.*, 73(26), 1998.
- [103] S. Hembacher, F.J. Giessibl, and J. Mannhart. Evaluation of a force sensor based on a quartz tuning fork for operation at low temperatures and ultrahigh vacuum. *Applied Surface Science*, 188:445–449, 2001.

-
- [104] O. Pfeiffer, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, and P. Grutter. Lateral force measurements in dynamic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 65:161403, 2002.
- [105] G. Dujardin, A. Mayne, O. Robert, F. Rose, C. Joachim, and H. Tang. Vertical Manipulation of Individual Atoms by a Direct STM Tip-Surface Contact on Ge(111). *Phys. Rev. Lett.*, 80(14):3085–3088, 1998.
- [106] T.A. Jung, R.R. Schlittler, J.K. Gimzewski, H. Tang, and C. Joachim. Controlled Room-Temperature Positioning of Individual Molecules: Molecular Flexure and Motion. *Science*, 271(5246):181–184, 1996.
- [107] A. Cerezo. private communication.
- [108] F.W. Röllgen and H.D. Beckey. Surface reactions induced by field ionization of organic molecules. *Surface Science*, 23(1):69–87, 1970.
- [109] E.W. Müller, S.V. Krishnaswamy, and S.B. McLane. Atom-probe FIM analysis of the interaction of the imaging gas with the surface. *Surface Science*, 23(1):112–129, 1970.
- [110] N.G. Patil and J. Levy. Low-noise variable-temperature preamplifier for piezoelectric tuning fork force sensors. *Rev. Sci. Instr.*, 73(2), 2002.
- [111] H. Kuchling. *Taschenbuch der Physik*. Verlag Harri Deutsch, 1989.

Publikationsliste

Publikationen

- Switchable cantilever fabrication for a novel time-of-flight scanning force microscope. D.W. Lee, M. Despont, U. Drechsler, A. Wetzel, P. Vettiger, Ch. Gerber, A. Wetzel, R. Bennewitz, E. Meyer. *Microelectronic-Engineering*, 67-68: 635-643, 2003.
- Switchable cantilever for a time-of-flight scanning force microscope. D.W. Lee, A. Wetzel, R. Bennewitz, E. Meyer, M. Despont, U. Drechsler, P. Vettiger, Ch. Gerber. *Appl. Phys. Lett.* 84(9): 1558-1560, 2004.

Vorträge

- Combination of a scanning force microscope with a time-of-flight mass spectrometer. A. Wetzel, D.W. Lee, R. Bennewitz, E. Meyer, M. Despont, P. Vettiger, Ch. Gerber. *IVMC and IFES 2002: 15th International Vacuum Microelectronics Conference and 48th International Field Emission Symposium* 7-11 Juli 2002, Lyon.
- Time-of-flight scanning probe microscopy: A chemically sensitive atomic force microscope. A. Wetzel, D.W. Lee, R. Bennewitz, E. Meyer, M. Despont, P. Vettiger, Ch. Gerber. *Annual Meeting of the SPS EPFL*: 2 - 3. Mai 2003, Lausanne.
- Combined scanning force microscope and mass spectrometer. A. Wetzel, D.W. Lee, R. Bennewitz, E. Meyer, M. Despont, P. Vettiger, Ch. Gerber. *AVS International Symposium and Exhibition* 2 - 7. November 2003, Baltimore.

Poster

- Combination of a scanning probe microscope with a mass spectrometer. A. Wetzel, E. Gnecco, M. Kaufmann, A. Meister, R. Bennewitz, E. Meyer. *Annual Meeting of the SPS EMPA*: 2 - 3. Mai 2001, Dübendorf.
- Combination of a scanning probe microscope with a mass spectrometer. A. Wetzel, E. Gnecco, M. Kaufmann, A. Meister, R. Bennewitz, E. Meyer. *STM01*: 15 - 20 Juli 2001, Vancouver.
- Time-of-Flight Scanning Force Microscopy (TOF-SFM). A. Wetzel and D.W. Lee and R. Bennewitz and E. Meyer and M. Despont and P. Vettiger and Ch. Gerber. *Nanofair 03 OLMA*: 11 - 13. September 2003, St. Gallen.

Lebenslauf

Adrian Wetzel
 Bechburgerstrasse 12
 CH-4052 Basel

26.11.1974	Geboren in Basel, als Sohn von Roger und Beatrix Wetzel-Geiser.
1980 - 1983	Besuch der Primarschule von Santiago de Puriscal (Costa Rica).
1983 - 1987	Besuch der Humboldt Schule in San José (Costa Rica).
1988 - 1994	Besuch des Gymnasiums am Kohlenberg mit Maturabschluss (Typus D).
1994 - 2001	Teilzeitarbeit bei der Firma Markasub AG.
Oktober 1994	Beginn des Grundstudiums Physik an der Universität Basel.
22.10.1996	Vordiplom in Physik.
22.03.1999	Diplom in Physik.
April - Dezember 1999	Diplomarbeit auf dem Gebiet der Rastertunnelmikroskopie in der Gruppe von Dr. B. Hermann am Institut für Physik der Universität Basel.
Seit August 2000	Arbeit als Teilzeitlehrkraft in Mathematik und Physik am Gymnasium Leonhard (max. 4 Lektionen pro Woche).
Seit November 2000	Doktorand und Forschungsassistent in der Gruppe von Prof. Dr. E. Meyer.

Folgenden DozentInnen verdanke ich meine Ausbildung:

N. A'Campo, D. Kotschick, J. Escher, D. Masser, H. Rudin, E. Meyer, L. Tauscher, I. Sick, D. Trautmann, F. Thielemann, H. -J. Güntherodt, Ch. Schönenberger, H.-J. Hug, H. Mühry, P. Oelhafen, J. Jourdan, G.R. Plattner, D. Loss, F. Elmer, Ch. Ullrich, S. Graeser, M. Frey, S. Schmid, A. Wetzel³, R. Hänny.

³...das ist kein Witz, gemeint ist Prof. Andreas Wetzel vom Institut für Erdwissenschaften.