

Rastersondenverfahren

VERSUCH ZUM FORTGESCHRITTENENPRAKTIKUM

AG Prof. Dr. U. Hartmann

Institut für Experimentalphysik, Universität des Saarlandes

Inhaltsangabe

1. Motivation

2. Grundlagen

- 2.1 Nanostrukturforschung
- 2.2 Rastersondenmikroskopie

3. Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie

- 3.1 Theorie der Tunnelmikroskopie und –spektroskopie
- 3.2 Betriebsmodi und apparative Aspekte der Tunnelmikroskopie
- 3.3 Kräfte zwischen Sonde und Probe
- 3.4 Betriebsmodi und apparative Aspekte der Kraftmikroskopie
- 3.5 Magnetokraftmikroskopie

4. Versuchsdurchführung

- 4.1 Beschreibung des Ultrahochvakuum-Rastertunnelmikroskop-Systems
- 4.2 Präparation der Probe
- 4.3 Hochauflösende Mikroskopie und Spektroskopie
- 4.4 Beschreibung des Rasterkraftmikroskops
- 4.5 Mikroskopie im Kontaktmodus
- 4.6 Lateralkraftmikroskopie
- 4.7 Dynamische Kraftmikroskopie
- 4.8 Magnetokraftmikroskopie

5. Literaturliste

6. Fragen und Aufgaben

7. Anhänge

1. Motivation

In diesem Versuch sollen die Grundlagen der Nanotechnologie auf der Basis von Raster-Sondenmessungen vermittelt werden. Es werden Messungen mit dem Raster-Tunnelmikroskop, dem Raster-Kraftmikroskop und dem Raster-Magnetkraftmikroskop in verschiedenen Betriebsmodi durchgeführt und die Ergebnisse diskutiert.

2. Grundlagen

2.1 Nanostrukturforschung

Die Nanostrukturforschung ist die Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Das Gebiet der Nanowissenschaften beinhaltet interessante Forschungsgebiete, die einen Teil ihrer Faszination daraus beziehen, dass hier drei über lange Zeiten getrennte Disziplinen – Physik, Chemie und Biologie – eng zusammenarbeiten. Dabei ist klar, dass auf diesem Feld auch Anwendungspotentiale liegen, etwa im Bereich der modernen Mikroelektronik und der Speichertechnologie, aber auch was die Untersuchung und Entwicklung biohybrider oder biomimetischer Systeme angeht, sowie in vielen Gebieten der Pharmazie und der Medizin. Ebenso spielt die Nanotechnologie heute in der ingenieurwissenschaftlichen Anwendung, etwa bei neuen Beschichtungsverfahren, eine wichtige Rolle.

Einen Zugang zur Nanowelt ermöglicht die Rastersondenmikroskopie. In dem Gebiet der Nanowissenschaften (Größe 1–100 nm) ist es auch zum ersten Mal möglich, direkt auf der Basis einzelner Atome (Größe 0.1–0.3 nm) geplante Systeme aufzubauen und zu manipulieren. Dies ist eine neue Dimension der Herstellung neuer Strukturen in Physik, Werkstoffwissenschaften, Chemie, Biologie, Pharmazie und Medizin.

Die Felder, in denen von Nanotechnologie und Nanostrukturforschung die Rede ist, sind weit gefächert. Dazu gehören Elektronik, Informatik, Robotik und Oberflächenforschung, aber auch Medizin und Biotechnologie. Durch nanostrukturierte Materialien und miniaturisierte Systeme können Werkstoffe und Geräte mit speziellen, exakt auf spezifische Anforderungen abgestimmte Eigenschaften hergestellt werden. Altbekannte Materialien erhalten durch Nanostrukturierung ganz neue, unerwartete Eigenschaften. Nanostrukturen sind die Voraussetzung für die Weiterentwicklung von Geräten in bislang nicht zugängliche Empfindlichkeitsbereiche. Informationsspeicher basierend auf DNA beispielsweise könnten enorme Datenmengen verwalten.

2.2 Rastersondenmikroskopie

Die Rastersondenmikroskopie gehört heute zu den Standardverfahren der Oberflächenanalytik. Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops durch G. Binnig und H. Rohrer 1986 [1] wurde erstmals ein direkter Zugang zu atomaren Strukturen der Materie eröffnet, und im Laufe der Jahre folgte eine ganze

Reihe von Rastersondenverfahren, die methodisch gesehen alle auf den wesentlichen apparativen Grundlagen der Tunnelmikroskopie beruhen. Neben der Rastertunnelmikroskopie (STM) sind hauptsächlich zwei Kategorien von Rastersondenverfahren zu erwähnen, die Rasterkraftmikroskopie [2] (AFM/SFM: atomic force microscopy/scanning force microscopy) mit dem Spezialfall der Magnetkraftmikroskopie (MFM: magnetic force microscopy) und die optische Rasternahfeldmikroskopie (SNOM: scanning near field optical microscopy). Allen Rastersondenverfahren liegt jedoch das gleiche Prinzip zu Grunde (Abb. 1): Eine Sonde wird durch eine piezoelektrische Positioniereinheit in hinreichend nahem Abstand (einige nm bis \AA) über die Probe gerastert, wobei die momentane Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe gemessen wird. Diese Wechselwirkung kann dabei beispielsweise im Austausch von Elektronen oder Photonen oder im Auftreten von Kräften zwischen Sonde und Probe bestehen. Mit Hilfe einer Steuerelektronik, welche die piezoelektrische Positioniereinheit in horizontaler (x-y-) Richtung ansteuert, wird eine Bewegung der Sonde ermöglicht, so dass jeder Punkt einer vorgegebenen Fläche von der Spitze erreicht werden kann. Die Bewegung in der (x, y)-Ebene entspricht dem zeilenweisen Aufbau eines Bildes. Die aufgezeichneten Signale werden an einen Computer weitergegeben und können online auf einem Bildschirm betrachtet werden.

Unabhängig von der Art der Wechselwirkung kann diese als Regelsignal verwendet werden, um die Sonde in konstantem Abstand zur Probenoberfläche zu halten. In diesem Fall (geregelter Modus) wird mit dem z-Signal des Piezos der Abstand zwischen Sonde und Probe so reguliert, dass die gemessene Wechselwirkung einen konstanten Wert beibehält. Das Messsignal, das die Informationen über die Probenbeschaffenheit enthält, ist dann das z-Signal. Im unregulierten Modus wird das z-Signal konstant gehalten und die gemessene Wechselwirkung, deren Wert jetzt mit der Position der Sonde über der Probe variiert, wird zum Messsignal.

Wichtig ist hier vor allem, dass die Rastersonden-Mikroskope nicht nur einfach Mikroskope im herkömmlichen Sinne sind, sondern eher die Bezeichnung „Nanowerkzeuge“ verdienen, da im Gegensatz zu reinen Mikroskopen auch eine gezielte Modifikation einer Probenoberfläche vorgenommen werden kann. Ein solches Beispiel ist in Abb. 2 dargestellt.

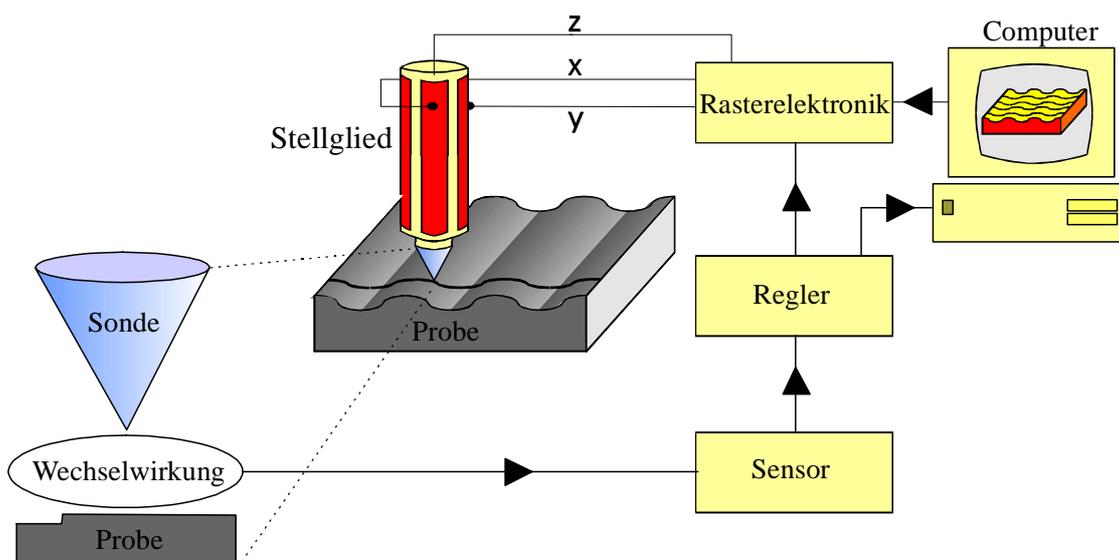


Abb. 1: Prinzipielle Arbeitsweise der Rastersondenmikroskopie.

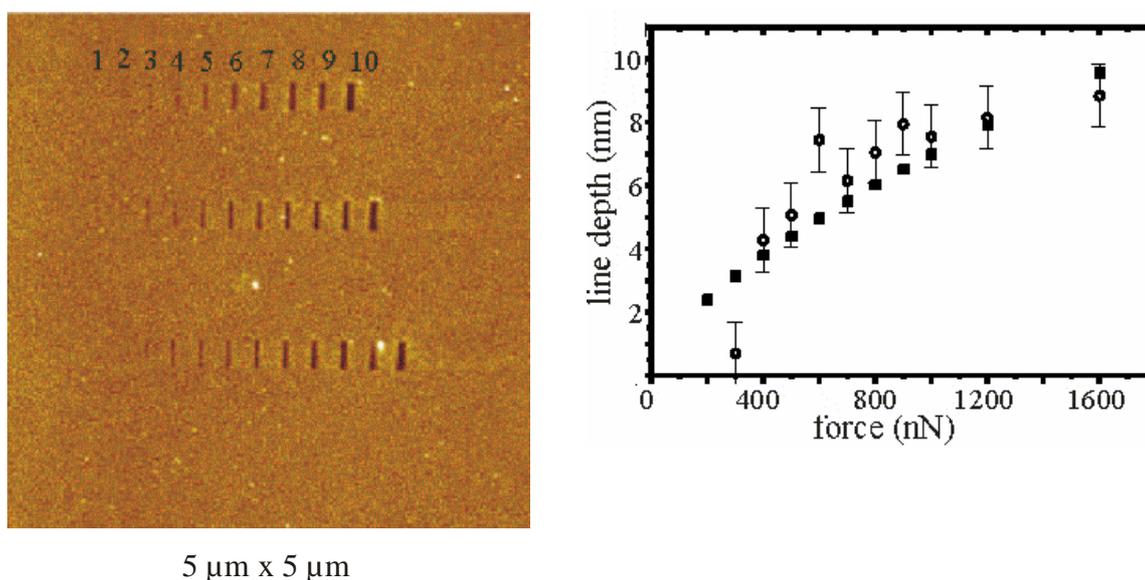


Abb. 2: Oberflächenmodifikation mittels AFM

In diesem Praktikumsversuch werden als Beispiele für Rastersondenverfahren verschiedene Anwendungen der Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie behandelt.

3. Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie

3.1 Theorie der Tunnelmikroskopie und -spektroskopie

Die physikalische Basis des Rastertunnelmikroskops (STM) ist der quantenmechanische Tunneleffekt. Dieser besagt, dass Elektronen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in für sie klassisch verbotenen Bereichen haben [3]. Das bedeutet, dass die Elektronen eine Potentialbarriere überwinden können, wenn diese hinreichend dünn ($5 - 10 \text{ \AA}$) ist. Die Tunnelwahrscheinlichkeit nimmt mit der Breite des Potentialbergs exponentiell ab. Deshalb sind Tunneleffekte nur an physikalischen Systemen

mit schmalen Potentialwall nachzuweisen. Als im Experiment nachweisbar vorhergesagt worden war der Tunneleffekt beispielsweise für Elektronen [4], für Cooper-Paare [5,6] und für den α -Zerfall [7].

Zunächst wollen wir die Ableitung des Tunnelstromes an einem eindimensionalen Modell vorstellen. Beim Vakuumtunneln übernimmt das Vakuum die Funktion der Tunnelbarriere zwischen den beiden leitenden Elektroden, d.h. der Probe und der Tunnelspitze.

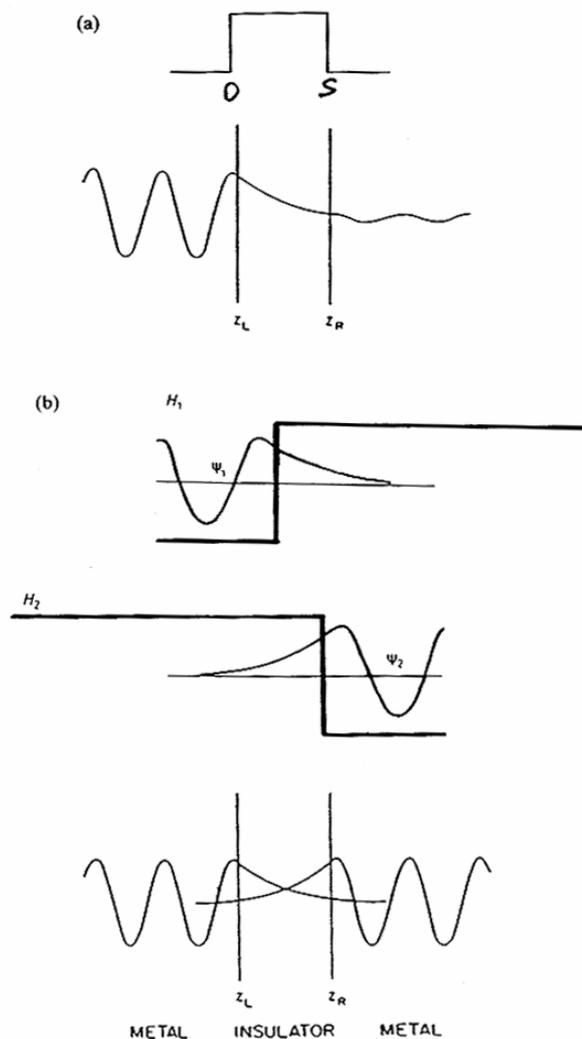


Abb. 3: Schematische Darstellung der Wellenfunktionen für eine eindimensionale Tunnelbarriere. In der "exakten" Berechnung (a) hat eine von links einfallende Welle einen exponentiellen Zerfall innerhalb der Barriere und eine gewisse Wahrscheinlichkeit, auf der rechten Seite zu erscheinen. Im Transfer-Hamilton-Formalismus (b) haben die einfallende und die resultierende Welle eine feste Beziehung zueinander.

Tunnelphänomene können theoretisch auf zwei verschiedene Weisen behandelt werden. Zum einen kann ein zeitunabhängiger Ansatz, ausgehend von der zeitunabhängigen Schrödingergleichung innerhalb und ausserhalb der Barriere, verwendet werden, oder aber ein zeitabhängiger Ansatz mittels

Störungsrechnung, ausgehend von der zeitabhängigen Schrödingergleichung und Fermi's "Goldener Regel" der zeitabhängigen Störungsrechnung 1.Ordnung.

Wir betrachten hier den zeitabhängigen Ansatz (Bardeen). Dieser hat den Vorteil, allgemein anwendbar zu sein, im besonderen ist dieser Ansatz nicht auf eindimensionale Probleme beschränkt.

Wir betrachten zunächst einen eindimensionalen, rechteckigen Potentialwall (Abb. 3 a). Wir betrachten dann ein Elektron, das ursprünglich im Zustand ψ_l ist, und berechnen den Übergang in den Zustand ψ_M . Die zeitabhängige Schrödingergleichung lautet für diesen Fall

$$H\Psi(t) = i\hbar \frac{d\Psi(t)}{dt} \quad (1)$$

mit $H = (H_l + H_r) + H_T = H_o + H_T$ und $H_o\Psi_l = E_l\Psi_l$,

wobei H_l und H_r den Hamiltonoperator für die linke bzw. rechte Elektrode angeben. Bardeen hat für dieses Problem geeignete Lösungen angegeben (Abb 3 (b)):

$$\Psi_l(z) = a \cdot e^{-kz}; z \geq 0 \quad (2)$$

$$\Psi_r(z) = b \cdot e^{-kz}; z \leq 0$$

$\psi_l(z)$ muß an die Lösung der Schrödingergleichung für $z \leq 0$ angepasst werden, muss aber im Bereich $z \geq s$ abnehmen anstelle der Schrödingergleichung zu genügen. Ebenso muss $\psi_r(z)$ im Bereich $z \geq s$ an die korrekte Lösung angepasst werden, für $z \leq 0$ aber abnehmen.

Durch Einsetzen des Ansatzes

$$\Psi(t) = c(t)\Psi_l e^{-iE_l t/\hbar} + d(t)\Psi_r e^{-iE_r t/\hbar} \quad (3)$$

in Gleichung (2) erhält man

$$M_{rl} = \int \Psi_r (H - E_l) \Psi_l dz = \int \Psi_r^* H_T \Psi dz \quad (4)$$

als effektives Matrixtunnelement. H_T ist der Transfer-Hamiltonoperator, der das Elektronentunneln von einer Elektrode zur anderen beschreibt.

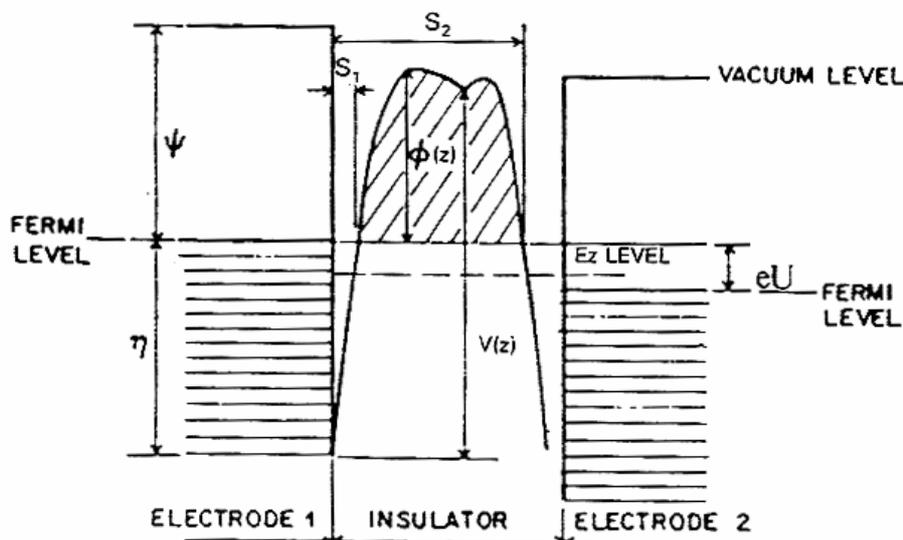


Abb. 4: Allgemeine Darstellung einer Tunnelbarriere zwischen zwei Metallelektroden.

Für stark wechselwirkende Barrieren können wir Fermi's "Goldene Regel" aus der Störungstheorie 1. Ordnung verwenden und erhalten für den Tunnelstrom den Ausdruck

$$j_t = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \frac{dN}{dE_r},$$

worin dN/dE_r die Zustandsdichte des Endzustandes angibt.

Simmons berechnete den Tunnelstrom unter Verwendung einer ebenen Metall-Isolator-Metall-Tunneljunction (Abb. 4). Wir betrachten hier ähnliche Metallelektroden, die ein Verhalten zeigen, das dem eines freien Elektron ähnelt. Der Isolator wird wie das Vakuum behandelt und es wird angenommen, dass die Tunnelektroden im thermischen Gleichgewicht sind.

Der Tunnelstrom resultiert aus dem Unterschied $\Delta N = N_1 - N_2$ zwischen der Anzahl N_1 der Elektronen, die von der linken Metallelektrode zur rechten tunneln, und der Anzahl N_2 der Elektronen, die von der rechten Seite zur linken Seite tunneln, nachdem eine Biasspannung U an den Kontakt angelegt wird.

Wir führen zunächst folgende Größen ein:

- | | |
|--------------|--|
| v_z | z -Komponente der Elektronengeschwindigkeit |
| $n(v_z)dv_z$ | Anzahl der Eletronen pro Einheitsvolumen mit einer z -Komponente der Geschwindigkeit zwischen v_z und $v_z + dv_z$ |
| $D(E_z)$ | Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, mit der Energiekomponente $E_z = (mv_z^2)/2$, durch die Barriere $V(z)$ zu tunneln |
| $f(E)$ | Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion |

Und

$$E_p = 1/2mv_p^2 = 1/2m(v_x^2 + v_y^2)$$

Wir erhalten dann

$$N_1 = \int_0^{v_{z,\max}} v_z n(v_z) D(E_z) dv_z = \frac{1}{m} \int_0^{E_{\max}} n(v_z) D(E_z) dE_z = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_{\max}} D(E_z) dE_z \int_0^\infty f(E + eU) dE_z \quad (5)$$

und ähnlich dazu

$$N_2 = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_{\max}} D(E_z) dE_z \int_0^\infty f(E + eU) dE_z \quad . \quad (6)$$

Deshalb gilt

$$\Delta N = \int_0^{E_{\max}} D(E_z) dE_z \left\{ \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty (f(E) - f(E + eU)) dE_p \right\} \quad (7)$$

worin e die Elementarladung darstellt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron in eine eindimensionale Potentialbarriere $V(z)$ beliebiger Form eindringen kann, kann mit der WKB-Näherung erhalten werden:

$$D(E_z) = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} [2m(V(z) - E_z)]^{1/2} dz\right\} = \exp\left\{-\frac{2 \cdot (2m)^{1/2}}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} [E_{F_1} + \phi(z) - E_z]^{1/2} dz\right\} \quad (8)$$

Hierin wurde verwendet, dass

$$V(z) = E_{F_1} + \phi(z) \quad (9)$$

Nach Simmons führen wir eine Potentialbarrierehöhe ϕ oberhalb des Ferminiveaus E_{F_1} ein (negative Elektrode):

$$\bar{\phi} = \frac{1}{\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} \phi(z) dz \quad (10)$$

mit $\Delta s = s_2 - s_1$. Damit erhalten wir für die Tunnelstromdichte J bei 0 K:

$$J = \frac{e}{4\pi^2\hbar(\Delta s)^2} \cdot \left\{ \bar{\phi} \exp(-A\bar{\phi}^{1/2}\Delta s) - (\phi + eU) \exp(-A(\bar{\phi} - eU)^{1/2}\Delta s) \right\} \quad (11)$$

mit $A = 2 \cdot (2m)^{1/2} / \hbar$. Der erste Term in Gleichung (11) kann als Stromdichte, die von der linken zur rechten Metallelektrode fließt, angesehen werden. Der zweite Term beschreibt eine Stromdichte, die von der rechten zur linken Metallelektrode fließt. Die Differenz zwischen beiden Resultaten ist die Nettostromdichte J . Ist keine Biasspannung angelegt ($U = 0$), so ist die Stromdichte, die in beide Richtungen fließt dieselbe, und die Nettostromdichte verschwindet. Im Bereich kleiner Biasspannungen ($U \approx 0$, d.h. $eU \ll \phi$) gilt:

$$J = \frac{e^2}{4\pi^2\hbar^2} \cdot \frac{(2m\bar{\phi})^{1/2}}{\Delta s} \cdot U \exp(-A\bar{\phi}^{1/2}\Delta s) = \frac{e^2}{8\pi^2\hbar} \cdot \frac{A\bar{\phi}^{1/2}}{\Delta s} \cdot U \exp(-A\bar{\phi}^{1/2}\Delta s) \quad (12)$$

Die Gleichung (12) für die Tunnelstromdichte J (beziehungsweise für den Tunnelstrom I_t) lässt zwei Folgerungen zu: Einerseits verhält sich der Tunnelstrom I_t in der low-voltage-Näherung ohmsch ($I_t \sim U$). Andererseits stellt seine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand d ein sehr empfindliches Maß für Änderungen der Oberflächeneigenschaften dar: Ändert sich nämlich der Abstand der beiden Elektroden um 1 \AA , so führt dies zu einer Änderung des Stromes um etwa den Faktor 10! Daraus folgt insbesondere eine subatomare Empfindlichkeit des STM in vertikaler (z -) Richtung. Die starke Empfindlichkeit des Tunnelstroms in Bezug auf den Elektrodenabstand bewirkt neben der sehr guten vertikalen Empfindlichkeit des STM auch eine hohe laterale Auflösung, die im wesentlichen durch die starke Lokalisierung von I_t im Apex der Tunnelspitze erreicht wird.

Für den dreidimensionalen Fall, der zur Beschreibung des STM betrachtet werden muss, kann der Bardeen'sche Transfer-Hamiltonoperator-Ansatz noch verwendet werden und ermöglicht sowohl einen geeigneten Einblick in die Physik des Tunnelprozesses als auch eine Beschreibung spezifischer Spitzen- und Oberflächenzustände.

In dieser Näherung erhält man für den Tunnelstrom I (zeitabhängige Störungsrechnung erster Ordnung)

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \left\{ f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] - f(E_\nu + eU)[1 - f(E_\mu)] \right\} \cdot |M_{\nu,\mu}|^2 \delta(E_\nu - E_\mu) \quad (13)$$

Hierin ist $f(E)$ die Fermifunktion, U die angelegte Biasspannung, $M_{\nu,\mu}$ das Tunnelmatrizelement zwischen den ungestörten Elektronenzuständen Ψ_μ der Tunnelspitze und den Zuständen Ψ_ν der Probenoberfläche, und E_μ (E_ν) ist die Energie des Zustands Ψ_μ (Ψ_ν) ohne Elektronentunneln. Die

Deltafunktion beschreibt die Energieerhaltung in Falle des elastischen Tunnelns. Das eigentliche Problem ist die Berechnung des Tunnelmatrixelements, das nach Bardeen gegeben ist durch

$$M_{\mu,v} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int dS \cdot (\Psi_\mu \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu) \quad (14)$$

Das Integral muss über alle Oberflächen innerhalb der Vakuumbarriere ausgewertet werden. Um das Matrixelement mit Gleichung (14) berechnen zu können, sind explizite Ausdrücke für die Wellenfunktionen Ψ_μ , Ψ_ν der Spitze und der Probenoberfläche notwendig.

Tersoff und Hamann, die zum ersten Mal die Transfer-Hamiltonoperator-Näherung auf das STM angewendet haben, berechneten das Tunnelmatrixelement mit einer s-Wellenfunktion für die Spitze, wobei Beiträge der Tunnelspitzen-Wellenfunktion mit einer Winkelabhängigkeit (orbitale Quantenzahl $l \neq 0$) vernachlässigt wurden.

Tersoff und Hamann betrachteten zunächst die Grenzfälle tiefer Temperatur und kleiner angelegter Biasspannung. Der Tunnelstrom berechnet sich jetzt zu

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \cdot \delta(E_\mu - E_F) \quad (15)$$

Worin E_F die Fermienergie beschreibt. Innerhalb der s-Wellen-Näherung für die Tunnelspitze ergibt sich

$$I \propto U \cdot n_t(E_F) \cdot \exp(2\kappa R) \cdot \sum_\nu |\Psi_\nu(r_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad (16)$$

Hierin ist $\kappa = (2m\phi)/\hbar$ die Zerfallsrate und ϕ die effektive Potentialbarrierenhöhe, $n_t(E_F)$ die Zustandsdichte am Fermienergie der Spitze, R ist der effektive Spitzenradius, und r_0 ist der Kreismittelpunkt zu R an der Spitze.

Der Betrag

$$n_s(E_F, r_0) = \sum_\nu |\Psi_\nu(r_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad (17)$$

beschreibt die lokale Oberflächenzustandsdichte (LDOS – surface local density of states) am Fermienergie E_F . STM-Bilder, die mit niedriger Biasspannung aufgenommen wurden, sind deshalb Konturkarten der Oberflächenzustandsdichte bei E_F , berechnet zum Kreismittelpunkt der Spitze, sofern die s-Wellen-Näherung für die Spitze gilt. Da die Wellenfunktionen in der z-Richtung (senkrecht zur Oberfläche) exponentiell abnehmen

$$\Psi_v(\mathbf{r}) \propto \exp(-\kappa z) \quad (18)$$

erhalten wir

$$|\Psi_v(\mathbf{r}_0)|^2 \propto \exp[-2\kappa(s + R)] \quad (19)$$

worin s die Entfernung zwischen der Probenoberfläche und der Spitze angibt. Deshalb wird der nach Gleichung (17) berechnete Tunnelstrom wie erwartet ebenfalls exponentiell vom Abstand s abhängig:

$$I \propto \exp(-2\kappa s) \quad (20)$$

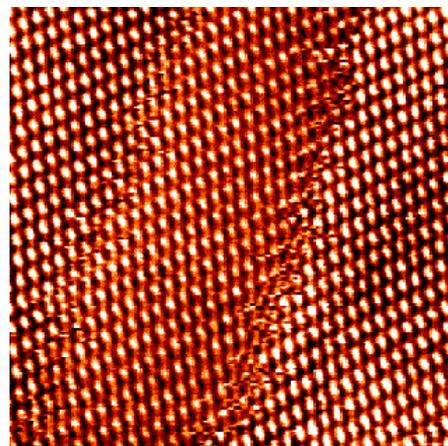


Abb. 5 (a): STM-Spitze oberhalb einer Oberfläche Abb. 5 (b): STM einer (111)-Goldoberfläche

Ein STM arbeitet durch mechanisches Rastern einer sehr scharfen elektrisch leitfähigen Spitze über eine ebenfalls leitfähige Oberfläche (Abb. 5). Dabei wird eine Spannung zwischen Spitze und Probe gelegt, welche einen Tunnelstrom gemäß Gleichung (11) zwischen beiden hervorruft.

Dieser Tunnelstrom wird nun in einer sogenannten „Feedback-Schleife“ genutzt, um den rasternden piezoelektrischen Scanner zu kontrollieren. Durch Anlegen einer Spannung bewegt sich der Scanner über die Probe und die Feedback-Schleife zeichnet mit sub-Ångström-Präzision die Oberfläche auf. Die Raumkoordinaten der Spitze werden dann in eine Karte der Oberflächentopographie übertragen.

Spektroskopie mit dem Raster-Tunnelmikroskop

Das Rastertunnelmikroskop ist nicht nur ein hervorragendes Hilfsmittel zur Bestimmung der Topographie von Festkörpern, sondern bietet ebenfalls die Möglichkeit der lokalen Spektroskopie (STS – scanning tunneling spectroscopy). Es können an jeder gewünschten Position der zu untersuchenden Probe I/U- und dI/dU-Kennlinien aufgenommen werden, indem die STM-Spitze in

konstantem Abstand zur Probenoberfläche gehalten und dann die Tunnelspannung variiert wird, wobei der Tunnelstrom gemessen wird. Die Methode der Tunnelspektroskopie wurde zuerst auf Halbleitern angewandt. Später erfolgte eine Ausdehnung auch auf Metalle.

Mit dem Tunnelmikroskop können jedoch nicht nur einzelne Spektren aufgenommen, sondern auch STM-Abbildungen erstellt werden, bei denen zu jedem aufgenommenen topographischen Punkt eine spektroskopische Messung erstellt wird. Damit können spektroskopische Karten aufgebaut werden, die zu den topographischen Daten zusätzliche spektroskopische Informationen liefern.

Die Tunnelspannung hängt vom Abstand und offensichtlich von der Stufenhöhe ab. Daneben besteht aber auch noch eine Biasabhängigkeit, die wir jetzt genauer untersuchen werden. Für ein Tunneln zwischen Metallelektroden im Low-Bias (Millivolt) Grenzfall hängt der Tunnelstrom linear von der angelegten Biasspannung ab (16). Für höhere Biasspannung im Voltbereich zeigt der Tunnelstrom – insbesondere für Halbleiterproben – nicht-ohmsches Verhalten und die mit konstanter Spannung aufgenommenen STM Bilder können kritisch vom Bias abhängen. Hochauflösende, gar atomar auflösende spektroskopische Informationen können einer detaillierten Analyse der Biasabhängigkeit entnommen werden.

Wir betrachten ein vereinfachtes eindimensionales Diagramm der potentiellen Energie bei 0K für ein System, das aus Spitze (linke Elektrode) und Probe (rechte Elektrode) besteht, welche durch einen kleinen Vakuumpalt getrennt sind (Abb. 6). Ist keine Biasspannung angelegt (Abb. 6b), so sind die Ferminiveaus von Spitze und Probe im Gleichgewicht. Wird eine Biasspannung U an die Probe gelegt, verschieben sich die Energieniveaus um eU . Ist der Probenbias positiv, so bilden Elektronen, die von besetzten Zuständen der Spitze zu unbesetzten Zuständen der Probe tunneln, den Tunnelstrom (Abb. 6c). Ist der Probenbias hingegen negativ, so tunneln Elektronen von besetzten Zuständen der Probe zu unbesetzten Zuständen der Spitze. Folglich legt die Biaspolarität fest, ob unbesetzte oder besetzte Zustände untersucht werden. Die elektronische Struktur der Spitze geht ebenfalls in diesen Prozess mit ein, wie wir der Gleichung für den Tunnelstrom entnehmen können

$$I \propto \int_0^{eU} n_t(\pm eU \mp E) n_s(E) T(E, eU) dE \quad .$$

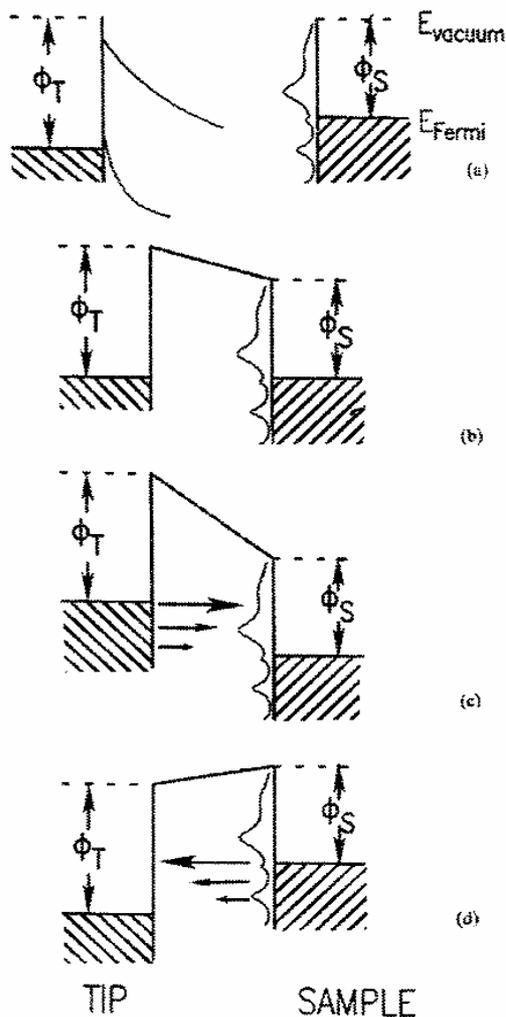


Abb. 6 Energiediagramme für Probe und Spitze.

- (a) Probe und Spitze sind unabhängig voneinander.
 (b) Probe und Spitze sind im Gleichgewicht und sind durch einen kleinen Vakuumspace getrennt.
 (c) Positiver Probenbias: Elektronen tunneln von der Spitze zur Probe.
 (d) Negativer Probenbias: Elektronen tunneln von der Probe in die Spitze.

Wird die angelegte Biasspannung variiert, können elektronische Zustände, welche zum Tunnelstrom beitragen, ausgewählt und, im Prinzip, die lokale Zustandsdichte der Elektronen gemessen werden. So nimmt der Strom stark zu, wenn die angelegte Biasspannung ein maximales Tunneln in die unbesetzten Zustände ermöglicht. Folglich zeigt die Ableitung $\frac{dI}{dU}(U)$ in erster Näherung die Elektronenzustandsdichte. Wird die Biasspannung um 1V erhöht, so steigt der Tunnelstrom typischerweise um eine Größenordnung. Da der Transmissionskoeffizient monoton mit der Biasspannung wächst, steuert er lediglich einen leicht variierenden „Hintergrund“ bei, welchem die Information über die Zustandsdichte überlagert ist.

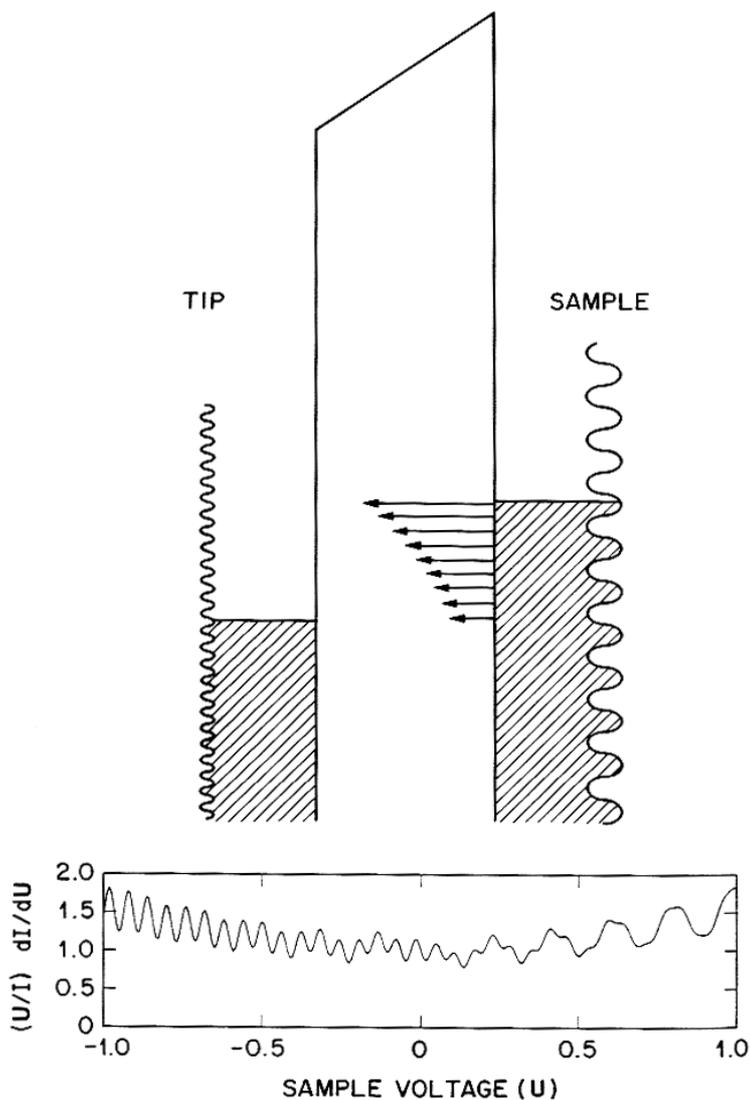


Abb. 7: Schematische Erläuterung eines spektroskopischen Tunnelexperiments. Der obere Teil der Darstellung zeigt die Energiezustände in Abhängigkeit vom Ort. Die Spitze ist links (mit einer positiven Biasspannung von 1V), die Probe ist rechts. Gestrichelte Flächen entsprechen besetzten Zuständen unterhalb der Fermienergie. Die Länge der Pfeile ist proportional zum Transmissionskoeffizienten bei einer bestimmten Energie. Die Zustandsdichten von Spitze und Probe sind durch die geschlängelten Linien dargestellt. Dieses Diagramm entspricht einem Versuch, bei dem die Zustandsdichten der Probe bei 1V unter dem Fermienergie gemessen werden sollen. Der untere Teil der Darstellung zeigt die berechnete spektroskopische Kennlinie des Systems (dargestellt als $\frac{dI}{dU} \cdot \frac{I}{U}$). Diese Kurve enthält Informationen sowohl über die Spitze (Oszillationen höherer Frequenz) als auch über die Probe (Oszillationen niedrigerer Frequenz).

Zum Tunneln tragen überwiegend Zustände nahe dem Fermi-niveau der negativen Elektrode bei. Folglich misst das Tunneln von der Spitze zur Probe (Abb. 6c) überwiegend die leeren Zustände der Probe und beeinflusst die besetzten Zustände der Spitze nur vernachlässigbar. Andererseits ist das Tunneln von der Probe zur Spitze sehr viel empfindlicher auf die Elektronenstruktur der leeren Zustände der Spitze, was häufig eine detaillierte spektroskopische RTM Untersuchung der besetzten Zustände in der Probe verhindert. Griffith und Kochanski haben eine spektroskopische $\frac{dI}{dU}(U)$ – Kurve für den hypothetischen Fall berechnet, dass Spitze und Probe gleichmäßige Zustandsdichten aufweisen. Hierbei wurde eine 10-prozentige Welligkeit für Identifikationszwecke hinzugefügt (Abb. 7). Auf Abbildung 7 ist unten deutlich zu erkennen, dass die berechnete spektroskopische $\frac{dI}{dU}(U)$ – Kurve nur für positive Biasspannung die langsamen Oszillationen zeigt, die für die Elektronendichte der Probe charakteristisch sind. Für negative Biasspannung jedoch zeigt sie die schnellen Oszillationen, die für die Elektronendichte der Spitze charakteristisch sind. Spektroskopische Informationen können aus biasabhängigen RTM Messungen auf verschiedene Arten erhalten werden, welche auf unterschiedlichen Versuchsprinzipien beruhen. Hier diskutieren wir lokale I-U-Messungen bei konstantem Abstand.

Indem an bestimmten Stellen der Feedbackkreis für eine gewisse Zeit unterbrochen wird, werden lokale I-U Kennlinien bei festem Abstand zwischen Spitze und Probe gemessen. Die Messung wird für jede Stelle wiederholt und die Ergebnisse schließlich gemittelt. Da das Feedback unterbrochen ist, während die Biasspannung variiert wird, kann der Tunnelstrom extrem klein werden. Bandlücken in Halbleitern beispielsweise können folglich problemlos gemessen werden; siehe Abbildung 8. Abbildung 9 zeigt die Strom-Spannungscharakteristik für Metall-Supraleiter-Kontakte.

Die erste Ableitung $\frac{dI}{dU}$ kann durch numerische Differenzierung aus den gemessenen I-U-Kurven gewonnen werden. Die Abhängigkeit der gemessenen spektroskopischen Daten vom Wert der Tunnelleitfähigkeit kann ausgeglichen werden, indem die differenzielle Leitfähigkeit in Bezug auf die absolute Leitfähigkeit $\frac{I}{U}$

normalisiert wird. Feenstra *et al.* zeigten, dass die normalisierte Größe $\frac{dI}{dU} / \frac{I}{U} = \frac{d \ln I}{d \ln U}$ die elektronische Zustandsdichte hinreichend genau reflektiert, indem der Einfluss des Abstandes zwischen Spitze und Probe minimiert wird. Die starke Ähnlichkeit der $\frac{d \ln I}{d \ln U} - U$ – Kurve mit der elektronischen Zustandsdichte ist im Allgemeinen auf die Lage der Höchstwerte beschränkt, wohingegen die Intensitäten der Höchstwerte erheblich abweichen können.

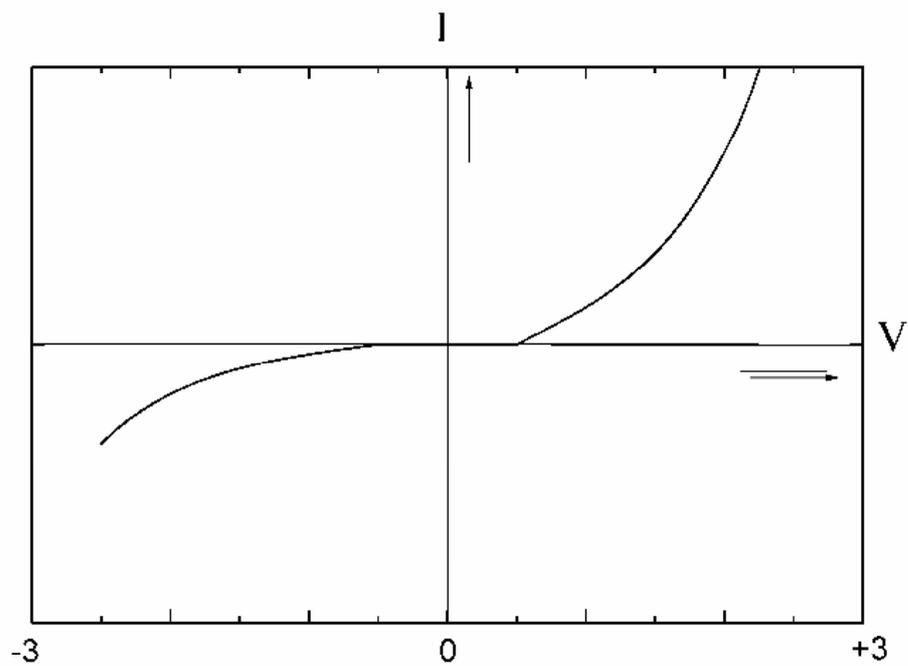


Abb. 8: Lokale I/U -Kurve an einem Halbleiter mit Bandlücke.

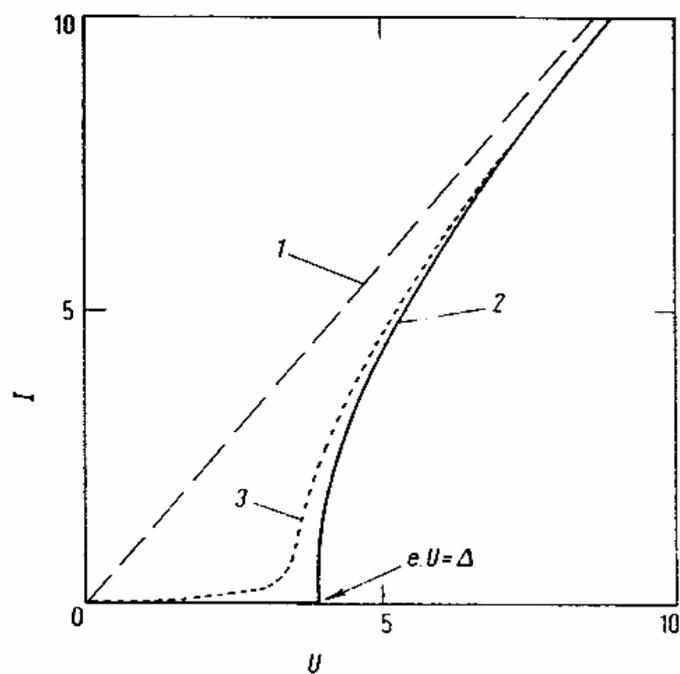


Fig. 9: Strom-Spannungs-Kennlinien für unterschiedliche Tunnelbarrieren:

(1) Metall/Metall

(2) Metall/Supraleiter bei $0K$

(3) Metall/ Supraleiter bei $0 < T \ll T_C$

3.2 Betriebsmodi und apparative Aspekte der Tunnelmikroskopie

Die dreidimensionale Positionierung der Sonde erfolgt unter Ausnutzung des inversen piezoelektrischen Effektes. Der lineare piezoelektrische Effekt tritt bei Kristallen mit polarer Achse auf. In eindimensionaler Schreibweise wird der Effekt durch die piezoelektrischen Gleichungen [10] beschrieben:

$$P = Z \cdot d_p + E \cdot \chi \quad \text{und} \quad \varepsilon = Z \cdot s + E \cdot d_p \quad (21)$$

wobei P die Polarisierung, Z die mechanische Spannung, d_p den piezoelektrischen Koeffizienten, E das elektrische Feld; χ die elektrische Suszeptibilität, ε die elastische Dehnung und s den Elastizitätskoeffizienten angibt. Der piezoelektrische Koeffizient liegt je nach Material im Bereich von 10^{-5} (Quarz) bis 10^{-7} cm/V (ferroelektrische Keramiken, z.B. Bariumtitanat). Dies hat zu Folge, dass mit leicht beherrschbaren Spannungen im Bereich bis zu 100 Volt Verfahrswege von mehreren μm erreicht werden können. Gleichzeitig bedeutet eine Spannungsstabilität von 1 mV eine Positioniergenauigkeit von 0.1 nm.

Viele Rastereinheiten bestehen aus nur einer Piezokeramik die sowohl die Rasterbewegung als auch die Vertikalbewegung der Sonde bewerkstelligt. Dazu wird ein Röhrenpiezo (Abb. 10) verwendet. bestehend einer inneren Elektrode und vier Elektroden an der Außenwand. Wird eine Spannung zwischen der inneren und allen vier Außenelektroden gemeinsam angelegt so dehnt sich der Piezo in Z-Richtung also in der Längsachse des Röhrens aus oder zieht sich zusammen. Für eine laterale Bewegung muss man erreichen, dass sich der Piezo an einer Seite zusammenzieht, während er sich auf der gegenüberliegenden Seite ausdehnt. Dazu legt man an einen Quadranten der äußeren Elektrode eine positive, an den gegenüberliegenden Quadranten eine negative Spannung in Bezug auf die Innere Elektrode an. Folglich bewegt sich der Piezo in der Achse in der sich die beiden äußeren Elektroden befinden. Ebenso verfährt man in der dazu senkrechten Richtung.

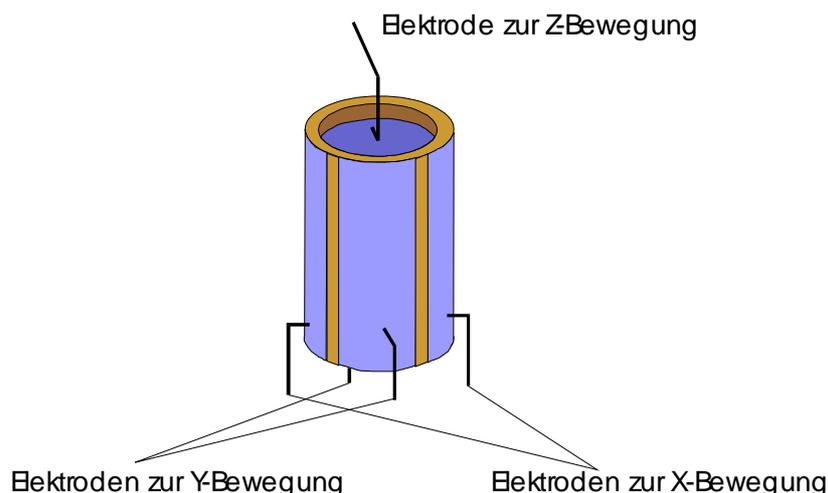


Abb. 10: X-Y-Z-Rastereinheit bestehend aus einem Vier-Quadranten-Röhrchenpiezo.

Nach Einbau von Sonde und Probe sind beide im allgemeinen weiter als der Arbeitsbereich des Piezos von einander entfernt. Es müssen Spitze und Probe zunächst mechanisch, z.B. mit einer Mikrometerschraube unter optischer Kontrolle (beispielsweise mit einer CCD-Kamera oder einem Mikroskop), bis auf einige μm angenähert werden. In diesem Abstand ist noch keine messbare Wechselwirkung zu erwarten, jedoch kann nun der Piezo durch Ausdehnung die fehlende Distanz überbrücken. Nach Einschalten des Regelkreises wird die Sonde nun weiter angenähert bis das Feedbacksignal den vorgegebenen Schwellenwert übersteigt.

Da es nicht nur eine einzige Methode gibt, verschiedene Materialeigenschaften abzubilden und ferner die Interpretation der erhaltenen Daten von dem verwendeten Modus abhängt, sollen nun einige Modi besprochen werden.

Der am häufigsten verwendete Modus des STM ist der des **konstanten Stromes** (Abb. 11). Dabei justiert eine Feedback-Schleife den Abstand zwischen Spitze und Probe während des Rasterns so, dass der Tunnelstrom konstant bleibt.

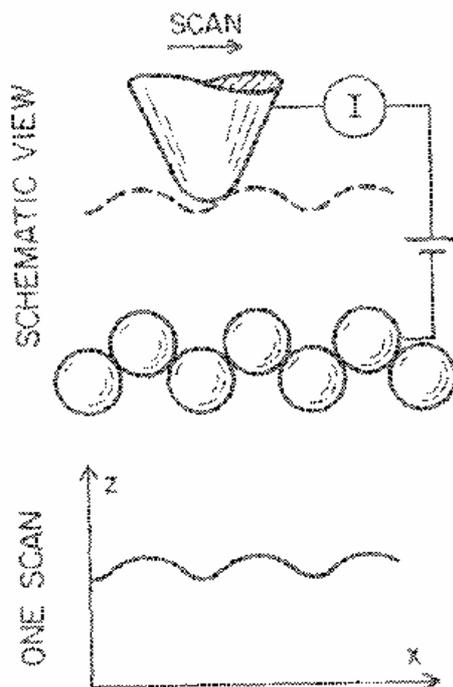


Abb. 11: Konstant-Strom-Modus

Die Interpretation der erhaltenen Kontur ist dennoch nicht immer trivial, da die verschiedenen Eigenschaften des verwendeten Systems wie z.B. bias-abhängige Änderungen, eingehen können. Die „low voltage“-Näherung, die in der Tersoff-Hamann Theorie vorausgesetzt wurde, ist in der Praxis oftmals verletzt, da viele STM-Experimente mit Biasspannungen zwischen 1 und 3 V durchgeführt werden. Unter diesen Bedingungen tragen auch Elektronen aus Zuständen bis zu 1 eV unterhalb der Fermienergie zum Tunneln bei. Hierfür muss die allgemeinere Beschreibung des Tunnelstroms nach Gleichung (13) verwendet werden.

Ein Nachteil des Konstant-Strom-Modus liegt in der endlichen Antwortzeit der Feedback-Schleife, welche die Rastergeschwindigkeit und die Datenaufnahmezeit erheblich beschränkt. Prinzipiell kann somit die Spitze schneller über die Probe gerastert werden als die Feedback-Schleife antwortet. So mittelt die Feedback-Schleife über einen durchschnittlichen Tunnelstrom und antwortet nicht auf die höheren Frequenzen, die den Tunnelstrom modulieren, und deren Ursache in der atomaren Oberflächenskala zu finden sind.

So kann das Feedback auch komplett umgangen werden und nur die Antwort des Vorverstärkers, die schneller als die Rastergeschwindigkeit ist, genutzt werden, um in einem Modus **konstanter Höhe** (Abb. 12) zu arbeiten.

Weitere Modi sind der Spektroskopie-Modus, der die Aufnahme von Spektroskopiedaten erlaubt, der CITS-Mode („current imaging tunneling spectroscopy“) und der Multivolt-Mode. Der CITS-Modus kann dazu benutzt werden, um Abbildungen von Stromfluktuationen an der Oberfläche für einen

gegebenen Biasstrom zu erhalten, wobei die Spitzenhöhe konstant gehalten wird. Im Multivolt-Modus kann eine Abbildung bei bis zu 4 verschiedenen Biasspannungen aufgenommen werden. Dies erlaubt es, gewisse Merkmale in den Abbildungen bei verschiedenen Biasspannungen zu vergleichen, und daraus Schlüsse zu ziehen.

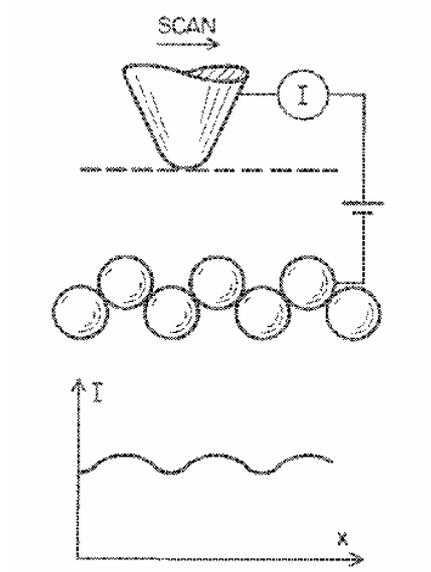


Abb. 12: Modus konstanter Höhe

3.3 Kräfte zwischen Sonde und Probe

Die fundamentale Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe sind die Kräfte. Kräfte sind zwischen zwei nahe beieinander liegenden Festkörpern immer vorhanden. Um Kräfte mit einer bestimmten räumlichen Auflösung messen zu können, muss das Rastersonden-Instrument mit einem geeigneten Kraftsensor ausgerüstet werden.

Man unterscheidet kurz- und langreichweitige Kräfte:

Van der Waals-Kräfte

Repulsive Kräfte (elastisch, plastisch)

Adhäsionskräfte

Kapillarkräfte

Elektrostatische Kräfte

Magnetische Kräfte

In Abb. 13 sind typische Wechselwirkungen und deren Größenskalen aufgeführt.

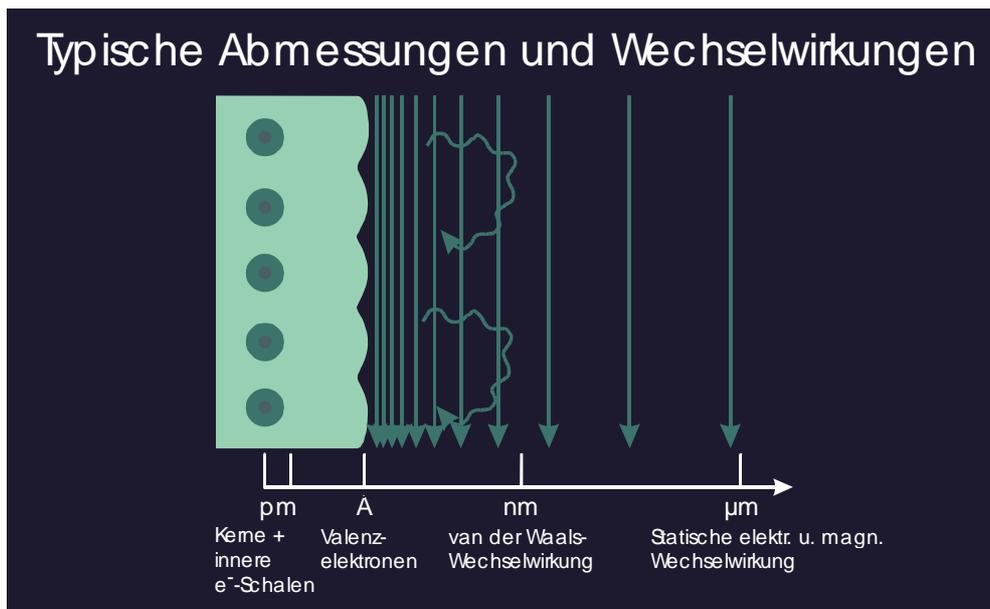


Abb. 13: Typische Abmessungen und Wechselwirkungen

Van der Waals-Kräfte

Die langreichweitigen van der Waals-Kräfte, die anziehend oder abstoßend sein können, kommen ab dem Nanometerbereich zum Tragen (d.h. von etwa 2 \AA bis mehr als 1000 \AA) und wirken zwischen jeder Art von Atomen. Die van der Waals-Kräfte beruhen auf der gegenseitigen Induktion eines spontanen Dipolmomentes. Diese Kräfte müssen daher selbstkonsistent berechnet werden [11].

Die van der Waals-Kräfte setzen sich aus drei Beiträgen zusammen: Polarisation (permanente Multipolmomente), Induktion (Induktion von Dipolmomenten in ansonsten nicht-polaren Molekülen durch die Anwesenheit von permanenten Multipolmomenten) und Dispersion (instantane Polarisation). Damit gilt $W_{\text{vdW}} = W_{\text{pol}} + W_{\text{ind}} + W_{\text{disp}}$. Im Falle zweier identischer, polarer Gasmoleküle mit Radius r gilt in erster Näherung:

$$W_{\text{vdW}} = - (1/4\pi \epsilon_0) 2 (\mu^4/3 kT + 2\mu^2 a + 3/4 a^2 \hbar \omega) 1/r^6, \quad (18)$$

wobei μ das Dipolmoment ist, T die Temperatur, a die statische Polarisierbarkeit der Moleküle, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante und $\hbar \omega$ der Grundzustand der Oszillationsenergie der Elektronen.

Ein wichtiger Parameter, der in vielen Ausdrücken zur Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen makroskopischen Körpern auftritt, ist die sogenannte Hamaker-Konstante A , definiert durch

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2. \quad (19)$$

Hierin ist $C \approx 5 \times 10^{-78} \text{ J m}^6$ der Koeffizient im Molekül-Molekülpaarpotential und $\rho_i \approx 3 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ die Moleküldichte in den beiden wechselwirkenden Medien.

Hier sollen nun drei Beispiele für van der Waals-Wechselwirkungsenergien aufgeführt werden:

- (1) Wechselwirkung zwischen zwei punktförmigen Molekülen: $W(z) = - C / z^6$
- (2) Wechselwirkung zwischen einem punktförmigen Molekül und einer ebenen Oberfläche: $W(z) = - \pi \rho C / 6 z^3$
- (3) Wechselwirkung zwischen einer Kugel (Radius R und Dichte ρ_1) und einer ebenen Oberfläche (Dichte ρ_2): $W(z) = - A R / 6z$

Repulsive Kräfte sind sehr starke, kurzreichweitige Kräfte aufgrund der elektrostatischen Kräfte zwischen Ladungen (z.B. Elektronen, die sehr nahe beieinander sind). Zur Berechnung dieser Kräfte muss die Theorie zur Deformation elastischer Körper berücksichtigt werden.

Adhäsionskräfte kommen durch die Tatsache zustande, dass Probe und Spitze elastische Kontinua darstellen, so dass deren Wechselwirkung durch makroskopische Größen wie Oberflächenenergie und elastische Konstanten beschrieben werden kann.

Kapillarkräfte sind hauptsächlich unerwünschte Kräfte, können aber durch Luftfeuchtigkeit zwischen Sonde und Probe (z.B. durch spontane Kondensation von Dämpfen oder durch das Vorhandensein eines Films auf der Probenoberfläche) auftreten. Durch Arbeiten im UHV können diese Kräfte vermieden werden.

Elektrostatische Kräfte gehorchen dem Coulomb-Potential $W(r) = q_1 q_2 / 4\pi\epsilon r$. Diese Wechselwirkung ist sehr stark und langreichweitig; die Reichweite nimmt jedoch stark ab, wenn zwischen sich den Ladungen ein Medium mit weiteren Ladungen befindet (Abschirmung).

Magnetostatische Kräfte treten z. B. zwischen magnetischen Dipolen auf. Das Potential ist analog dem Coulomb-Potential und ergibt sich für zwei magnetische Dipole zu

$$W(r) = \mu_0 / 4\pi [\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 / r^3 - 3 (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r}) / r^5]$$

mit dem Dipolmoment $\mathbf{m} = 4\pi R^3 M / 3$ und M = Magnetisierung jeder Kugel mit Radius R .

verwendeten Hebelarme liegen zwischen 0.03 und 1.6 N/m. Der Cantilever besitzt entweder eine V- oder balkenförmige Gestalt. Am freien Ende ist entweder eine pyramidenförmige oder eine konische Spitze integriert, deren Verrundungsradius in der Größenordnung von 50 nm liegt. In Abb. 15 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Hebelarms mit integrierter Spitze gezeigt.

Die Auslenkung wird auf unterschiedliche Weise gemessen, wie z. B. durch interferometrische Detektion oder nach dem Lichtzeigerprinzip. Bei der interferometrischen Detektion wird ein Laserstrahl mittels einer Glasfaser auf der Rückseite des Biegeelementes positioniert, wobei das Interferometer durch die Rückseite des Biegeelementes und die Endfläche der Glasfaser gebildet wird. Beim Lichtzeigerprinzip wird die Ablenkung eines fokussierten Laserstrahls, der auf der Rückseite des Biegeelementes reflektiert wird, mittels einer segmentierten Photodiode zur Auslenkungsdetektion benutzt. Die vom Regelkreis ausgegebene Spannung, im weiteren als Z-Signal bezeichnet, wird auf dem Monitor des PC dargestellt.

Die hauptsächlich benutzte Auslenkungsmessung ist die optische Methode. Bei dieser Methode wird ein Laserstrahl von der Rückseite des Cantilevers reflektiert und das Signal wird mit einer Vierquadranten-Photodiode gemessen (Abb. 16). Hierzu definieren wir ein Koordinatensystem, bei dem die x-Richtung entlang der langen Achse des Cantilevers gewählt wird, die z-Richtung entlang der Achse der Messspitze und der Ursprung an der Basis des Cantilevers. Der einfallende Laserstrahl ist dann in der x-z-Ebene, und die Photodiode befindet sich in der y-z-Ebene.

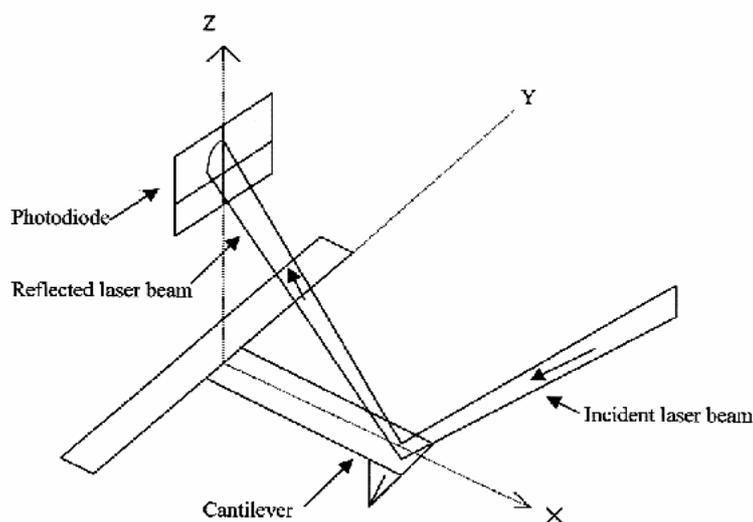


Abb. 16: Schematische Darstellung der optischen Detektionsmethode.

Für kleine Auslenkungen ist die Differenz der Photoströme zwischen den oberen und unteren Photodioden proportional zur Steigung des Cantilevers in der x-z-Ebene. Die Differenz der Photoströme ist dagegen proportional zur Verwindung des Cantilevers.

Abhängig vom Sonden-Proben-Abstand kann es sich um die unterschiedlichsten Kräfte handeln. Befindet sich die Sonde im direkten mechanischen Kontakt mit der Probe bei hinreichend kleinen Auflagekräften, so kann während der Rasterbewegung, ähnlich einer Plattenspielnadel, die Topografie der Probenoberfläche hochauflösend abgetastet werden. Dies ist die Grundlage der Rasterkraftmikroskopie im Kontakt-Modus (AFM). Zwischen Spitze und Probe tritt eine Kraft F_N in Richtung der Oberflächennormalen auf, die nach dem Hooke'schen Gesetz $F_N = -D z$ zu einer der Auflagekraft proportionalen Verbiegung des Cantilevers führt (Abb. 17). Beim Abrastern der Probe in (x, y) -Richtung verbiegt sich der Cantilever entsprechend der vorhandenen Oberflächentopographie. Die Auslenkung des Hebelarms entspricht dabei der lokalen Höhe der Probe. Dreidimensionale Darstellungen der Oberfläche erhält man durch Auftrag der lokalen Probenhöhe gegen die horizontale Position der Spitze.

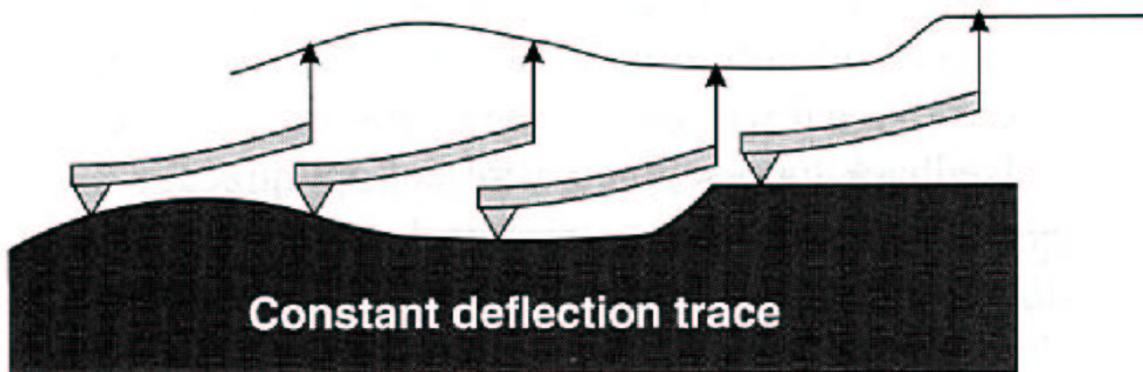


Abb. 17: Schematische Darstellung eines Hebelarms auf einer Oberfläche in Ruheposition und während des Rasterns, wobei die Spitze den Konturen der Oberfläche folgt.

Obwohl mit Auflagekräften bis hinunter in den pN-Bereich gearbeitet werden kann, ist es mit AFM im allgemeinen nicht möglich, eine wirklich atomare Auflösung zu erreichen. Die Ursache hierfür ist die Ausdehnung des Sonden-Proben-Kontaktes, die mehr als ein Atom umfasst. Da AFM jedoch in der Lage ist, routinemässig eine laterale Auflösung im nm-Bereich unabhängig von der elektrischen Leitfähigkeit der Probe zu liefern, ist die universelle Einsetzbarkeit evident. Insbesondere die Vielfalt der möglichen Betriebsmodi macht SFM/AFM zu der wohl wichtigsten Kategorie der Rastersondenverfahren. So ist es möglich, im Kontakt-Modus auch laterale Kraftkomponenten zu detektieren, welche dann einen lokalen Reibungscontrast der Probenoberfläche widerspiegeln. Die Lateralkraftmikroskopie (LFM – siehe Abschnitt 4.6) liefert dabei häufig materialspezifische Kontraste, die mittels Standard-AFM nicht zugänglich sind. Erhöht man die Auflagekraft der Sonde, so ändert sich wiederum die Randbedingung für das am einzelnen Rasterpunkt durchzuführende, in diesem Fall mechanische Experiment. Die Sonde penetriert die Probenoberfläche, wobei sich je nach Auflagekraft elastische sowie inelastische Eigenschaften lokal vermessen lassen. In der Regel charakterisiert man die entsprechenden mechanischen Eigenschaften in Form von Kraft-Abstands-

Kurven, bei denen die Sonde aus größerer Entfernung kontinuierlich an die Probe herangefahren wird und nach Penetration der Probe bis zu einem vorgewählten Maximalwert wieder von der Probenoberfläche entfernt wird.

Besteht ein Sonden-Proben-Kontakt, so dominieren kurzreichweitige repulsive Wechselwirkungen zwischen Sonde und Probe. Dies ändert sich, wenn sich die Sonde in einer hinreichend großen Entfernung von der Probenoberfläche befindet. Hinreichend groß bedeutet dabei mindestens in einem Abstand, der typischen Festkörper-Gitterkonstanten entspricht, so dass im allgemeinen attraktive Wechselwirkungen das Geschehen dominieren.

Sind elektrische Ladungen in der Sonden-Proben-Anordnung präsent oder bestehen Sonde und Probe aus ferromagnetischen Materialien, so können langreichweitige elektro- oder magnetostatische Wechselwirkungen auftreten. Diese können, wie unter speziellen Rahmenbedingungen die van der Waals-Kräfte auch, repulsiv oder attraktiv sein. Je nach Ausdehnung der verursachenden Quellen kann die Reichweite der Wechselwirkungen zwischen der atomaren und einer makroskopischen Skala liegen. Hier ist besonders zu bemerken, dass eine Besonderheit der Rastersondenverfahren darin besteht, dass sie die Detektion von Wechselwirkungen im Nahfeldbereich ermöglichen. Im Falle der elektro- und magnetostatischen Wechselwirkungen bedeutet dies, dass von der Sonde nicht nur diejenigen Terme einer Multipolentwicklung registriert werden, die im Fernfeld dominieren, sondern auch Momente signifikant sind, die globalen Messmethoden nicht nachweisbar sind. Der Spezialfall für magnetostatische Wechselwirkungen (MFM – „magnetic force microscopy“) wird im nächsten Abschnitt näher besprochen.

Ist kein mechanischer Kontakt zwischen Sonde und Probe im Rasterkraftmikroskop vorhanden, so lässt sich eine langreichweitige Wechselwirkung, insbesondere im dynamischen Betriebsmodus des Kraftmikroskops bei oszillierender Sonde, empfindlich messen. Da dabei im Allgemeinen der momentane Sonden-Proben-Abstand immer größer als ein typischer interatomarer Abstand im Festkörper ist, kann im kontaktlosen, dynamischen Betriebsmodus sicherlich keine atomare Ortsauflösung erreicht werden. Dies ist jedoch möglich unter Verwendung des „intermittent contact mode“, bei dem der minimale Sonden-Proben-Abstand während der Sondenoszillation so gering wird, dass Informationen über die atomare Beschaffenheit der Probenoberfläche erhalten werden.

Es gibt verschiedene Betriebsarten eines Rasterkraftmikroskops. Im Kontaktmodus berührt der Apex der Sonde die Probe. Der Regelkreis hält die Auslenkung des Biegeelementes und damit die Kraft der Sonde auf die Probe konstant. Das Z-Signal stellt hierbei die Topographie der Probe dar. Eine weitere Möglichkeit der Abbildung im Kontaktmodus ist die Darstellung der Auslenkung des Biegeelementes, wobei sich Sonde und Probe in Kontakt befinden. Dabei wird die Z-Auslenkung des Piezostellgliedes

während des Rastervorganges nicht verändert. In diesem Fall stellt die Auslenkung des Biegeelementes die Topographie der Probe dar. Im weiteren wird der Begriff des Kontaktmodus lediglich für den Fall verwendet, bei dem die Kraft zwischen Sonde und Probe konstant gehalten wird. Gegenüber diesen beiden Kontaktmodi gibt es kontaktlose („non-contact“) Modi. Hierbei wird das Biegeelement mittels eines weiteren Piezoaktors in einer gewissen Höhe über der Probe zu Schwingungen angeregt. Sobald die Sonde sich der Probenoberfläche nähert, ändern sich aufgrund der Kraftgradienten an der Probenoberfläche die Schwingungsfrequenz und die Phasenlage der Schwingung des Biegeelementes gegenüber dem Anregungssignal. Der Regelkreis hält diese beiden Verschiebungen konstant und das Z-Signal stellt die Ebenen konstanten Kraftgradientens dar. Ein Spezialfall eines kontaktlosen Modus ist der „*Tapping Mode*™“. Hierbei berührt der Apex der Sonde in seinem unteren Umkehrpunkt die Probenoberfläche. Der Regelkreis hält die daraus resultierende Amplitudendämpfung konstant. Das Z-Signal ergibt die Topographie der Probenoberfläche.

Statische Messung

Bei dieser Methode wird direkt die statische Verbiegung des Cantilevers und damit die Kraft gemessen. Die minimal detektierbare Kraft hängt von der Auflösung des Detektors und von der Federkonstante des Cantilevers ab. Die häufig verwendeten Detektoren, basierend auf dem Lichtzeigerprinzip oder dem Fabry-Perot-Interferometer, besitzen eine Auflösung von besser als 0,01 nm, was bei einer Federkonstante von $c = 1 \text{ N/m}$ einer Kraft von 10^{-11} N entspricht. Die theoretische Untergrenze liegt bei der thermischen Schwingung des Cantilevers, die man durch

$$\nabla_z \approx \sqrt{\frac{k_B T}{c}} \quad (20)$$

abschätzen kann. Bei einem Cantilever von $c = 1 \text{ N/m}$ entspricht dies einer Schwingungsamplitude von etwa 0,06 nm.

Dynamische Messung

Im dynamischen Betriebsmodus wird das mikrofabrizierte Biegeelement mittels eines geeigneten piezoelektrischen Aktors in eine harmonische Schwingung versetzt. Der mittlere Sonden-Proben-Abstand d_0 , die Schwingungsfrequenz ω und die Anregungsamplitude δ_0 lassen sich in einem großen Bereich variieren. Die eigentliche Sonde, welche sich am vorderen, frei schwingenden Ende des Biegeelementes befindet (Abb. 11), führt dann eine Schwingung mit der Amplitude δ aus, die in bezug auf das Ausgangssignal eine Phasenverschiebung α aufweist. Die Bewegungsgleichung der nicht mit einer Probe wechselwirkenden Sonde ist damit gegeben durch

$$\frac{\partial^2 d}{\partial t^2} + \frac{\omega_0 \partial d}{Q \partial t} + \omega_0^2 (d - d_0) = \delta_0 \omega_0 \cos(\omega t) \quad (21)$$

wobei $d(t)$ den momentanen Sonden-Proben-Abstand angibt und Q die Güte des Biegeelements beschreibt. Letztere ist durch die effektiven Masse m des Biegeelementes und durch seine Resonanzfrequenz ω_0 sowie durch den Dämpfungsfaktor γ gegeben:

$$Q = \frac{m \omega_0}{2\gamma} \quad (22)$$

γ beschreibt insbesondere die Eigenschaften des umgebenden Mediums, welches Q im wesentlichen determiniert. So kann Q für typische Sonden unter normalen Umgebungsbedingungen beispielsweise Werte von weniger als 100 annehmen, während man im UHV nicht selten Werte von mehr als 100 000 erhält. Nach dem Einschwingvorgang ist die stationäre Lösung der Schwingungsgleichung

$$d(t) = d_0 + \delta \cos(\omega t + \alpha) \quad (23)$$

Die Oszillationsamplitude der Sonde beträgt:

$$\delta = \frac{\delta_0 \omega_0^2}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + 4\gamma^2 \omega^2}} \quad (24)$$

während die Phasendifferenz zwischen Sondenoszillation und Anregungssignal

$$\alpha = \arctan \frac{2\gamma\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (25)$$

beträgt. Besteht nun eine Sonden-Proben-Wechselwirkung, die sich in einer Kraft $F(d)$ manifestiert, so ist auf der linken Seite der Schwingungsgleichung (21) der Term F/m zu ergänzen. Da a priori $F(d)$ die unterschiedlichsten, im allgemeinen hochgradig nichtlinearen Wechselwirkungen repräsentieren kann, sind die $d(t)$ -Verläufe im allgemeinen anharmonisch. Wenn jedoch $F(d)$ für genügend kleine Oszillationsamplituden der Sonde durch eine Taylor-Approximation 1. Ordnung repräsentiert werden kann, so lässt sich über die Detektion der Sonden-Oszillation der zwischen Sonde und Probe wirksame Kraftgradient $\partial F/\partial z$ registrieren. Das Biegeelement des Kraftmikroskops akquiriert dann die effektive Federkonstante

$$c_F = c - \frac{\partial F}{\partial z} \quad (26)$$

wobei c die intrinsische Federkonstante ist und z die Schwingungsachse des Biegeelementes beschreibt. Ein positiver Kraftgradient wird demzufolge das Biegeelement „weicher“ machen, während ein negativer es „härter“ macht. Entsprechend verschiebt sich die Resonanzfrequenz des Biegeelementes:

$$\omega_0 \rightarrow \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{c} \frac{\partial F}{\partial z}} = \omega'_0 \quad (27)$$

Eine Verschiebung der Resonanzfrequenz ω_0 aufgrund einer zwischen Sonde und Probe präsenten Wechselwirkung führt aber nach Gleichung (24) und (25) bei erzwungener Sondenoszillation mit der Frequenz ω zu einer Variation der Oszillationsamplitude δ und –phase α . Die Größen ω_0 , δ und α sind experimentell zugänglich und können folglich verwendet werden, um die lokale Variation des Kraftgradienten zwischen Sonde und Probe abzubilden.

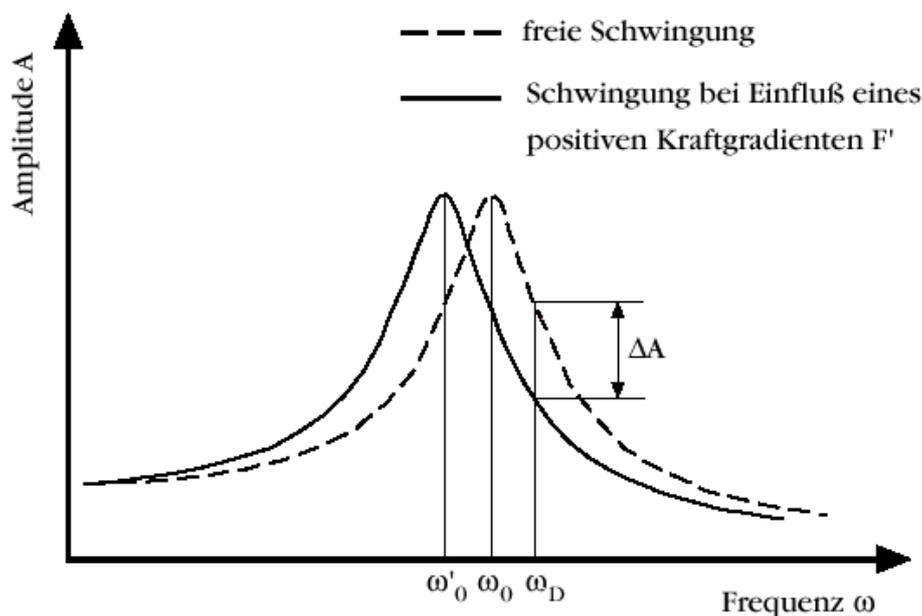


Abb. 18: Resonanzkurve eines Cantilevers ohne bzw. bei Einfluss eines Kraftgradienten. ω_D ist die Anregungsfrequenz.

Aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz folgen mehrere Möglichkeiten zur Messung des Kraftgradienten. In der Praxis wird am häufigsten die „slope detection“ verwendet. Dazu wird das Biegeelement im Bereich der Wendepunkte der Resonanzkurve $\delta(\omega)$ betrieben, d.h. leicht außerhalb seiner Resonanz. Ein lokal wirksamer Kraftgradient führt nun gemäß Gleichung (27) zu einer Modifikation der Resonanzfrequenz, was dann nach Gleichung (24) und (25) zu einer Amplituden- und Phasenvariation im Detektionssignal führt. Da aufgrund der Gültigkeit von Gleichung (26) (Näherung für kleine Oszillationsamplituden) die Sonde gemäß Gleichung (23) weiterhin harmonisch oszilliert, bietet sich zur Signaldetektion der Einsatz von lock-in-Verstärkern an. Da in letzter Konsequenz die Messempfindlichkeit durch die thermische Fluktuation des verwendeten Biegeelementes limitiert wird, ist der theoretisch auf diese Weise detektierbare minimale Kraftgradient gegeben durch

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{\min} = \frac{1}{\delta_{rms}} \sqrt{\frac{2kT\beta}{\omega_0 Q}} \quad (28)$$

wobei δ_{rms} den rms-Wert der Sondenamplitude und β die Bandbreite der Messung beschreibt. Hohe Q -Werte, wie sie im UHV erhalten werden, sind nach Gleichung (28) erstrebenswert, um eine maximale Empfindlichkeit im dynamischen AFM-Betrieb zu erhalten. Bei Verwendung der „slope-detection“ führt jedoch eine hohe Güte zu einer dramatischen Einschränkung der Bandbreite der Messung. Ändert sich der Kraftgradient während der Messung, was ja gerade die Grundlage der Kontrastentstehung ist, so wird eine Einschwingzeit von

$$\tau = \frac{2Q}{\omega_0} \quad (29)$$

benötigt, bevor ein neuer stationärer Wert der Resonanzfrequenz nach Gleichung (27) erreicht wird. Nimmt man beispielsweise $Q = 50000$ und $\omega_0 = 50$ kHz an, so lässt die Einschwingzeit nur noch eine Bandbreite von 0,5 Hz zu, was natürlich für die meisten Messungen inakzeptabel ist.

Eine Alternative zur „slope detection“ ist die Frequenzmodulations-Technik (FM). Hierbei dient das Biegeelement hoher Güte, welches stets bei seiner Resonanzfrequenz oszilliert, als frequenzbestimmende Komponente eines Oszillatorkreises. Lokale Änderungen von $\partial F/\partial z$ verursachen instantane Änderungen der Oszillatorfrequenz, welche mittels eines Demodulators detektiert werden. Mittels positiver Rückkopplung wird das Biegeelement stets in seiner Resonanzfrequenz betrieben. Die Oszillationsamplitude wird ebenfalls konstant gehalten. Die moderne Elektronik bietet verschiedene Möglichkeiten, wie z.B. digitale Frequenzzähler und PLL („phase-locked loop“)-Anordnungen, die es gestatten, die Oszillatorfrequenz mit hoher Präzision zu messen und zu regeln. Bei der FM-Detektion liegt der minimal detektierbare Kraftgradient in der Größenordnung desjenigen aus Gleichung (28). Im Gegensatz zur „slope detection“ sind aber im FM-Modus β und Q absolut unabhängige Größen, wobei Q durch die Eigenschaften des Biegeelementes und seiner Umgebung und β durch die Eigenschaften des Demodulators bestimmt wird. Maximal empfindliche Messungen können daher mit hinreichend großem Dynamikbereich durchgeführt werden.

Der Vorteil der dynamischen gegenüber der statischen Meßmethode liegt in der i. a. höheren Sensitivität. Bei Messungen unter Atmosphärenbedingungen liegt der minimale noch messbare Kraftgradient bei ca. 10^{-4} N/m. Dabei unterscheiden sich Amplituden- und Phasendetektion nur um einen Faktor 1,4. Betrachtet man eine Kraft mit einer Abstandsabhängigkeit $\sim 1/d^2$, so würde dies bei einem Messabstand von $d = 10$ nm einer Kraft von $5 \cdot 10^{-13}$ N entsprechen. Diese Kraft ist um zwei Größenordnungen kleiner als die unterste Nachweisgrenze der statischen Meßmethode.

Die Abbildung 13 zeigt schematisch eine Kraft-Vorschubs-Kurve, an Hand derer die Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe erklärt werden soll. An Punkt 1 ist die Sonde noch soweit von der Probe

entfernt, dass auf sie keine messbare Kraft ausgeübt wird. Das Biegeelement befindet sich in seiner Ruheposition. Mittels des Piezostellgliedes (Abb. 10) wird die Sonde an die Probe angenähert, bis in Punkt 2 die anziehende Kraft der Probe auf die Sonde so groß wird, dass die Sonde in den Kontakt mit der Probe springt (*snap in*).

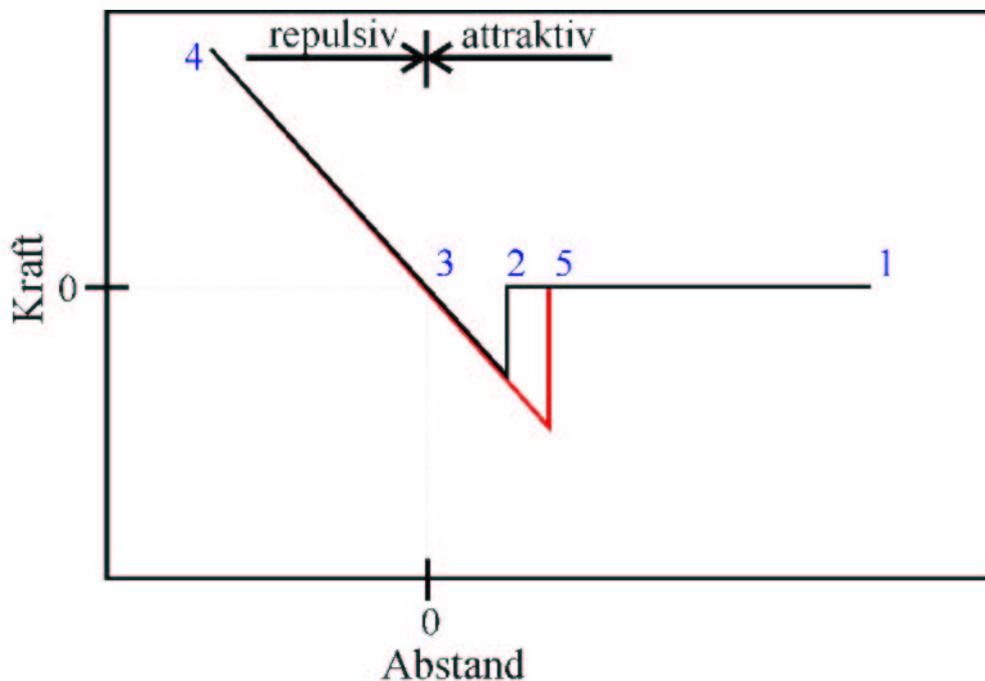


Abb. 19: Schematische Darstellung einer Kraft-Vorschubs-Kurve. Die markierten Punkte der Kurve sind im Text erläutert.

An diesem Punkt ist der Gradient der attraktiven Kraft zwischen Sonde und Probe genauso groß wie die Federkonstante des Biegeelementes. Durch weiteres Annähern wird das Biegeelement linear zurückgebogen. Dabei wird in Punkt 3 keine Kraft auf die Spitze ausgeübt, da hier das Biegeelement genau wie in Punkt 1 nicht ausgelenkt ist. Dieser Punkt wird üblicherweise als Nullpunkt der Kurve definiert. Die Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe ist zwischen den Punkten 3 und 4 repulsiv, das Biegeelement wird weiter linear zurückgebogen. Die Ursache dieser repulsiven Kräfte liegt darin, dass im Kontakt die elektronischen Zustandsdichten von Sonde und Probenoberfläche zu überlappen beginnen. Ein Austausch von Elektronen zwischen Sonde und Probenoberfläche ist nur zwischen unbesetzten Zuständen auf der einen Seite und besetzten auf der anderen möglich. Wenn sich nur noch besetzte Zustände auf beiden Seiten gegenüberstehen, können keine Elektronen mehr ausgetauscht werden. Das Resultat ist eine starke repulsive Kraft zwischen Sonde und Probenoberfläche. An Punkt 4 wird die Sonde wieder von der Probe zurückgezogen (rote Linie). Die Auslenkung des Biegeelementes als Funktion des Vorschubs ist die gleiche wie beim Annähern. Bei weiterem Zurückziehen der Sonde muss sie nicht notwendigerweise an Punkt 2 wieder von der Probe wegspringen. Aufgrund von Adhäsionskräften zwischen Sonde und Probe (z. B. van der Waals-Kräfte

oder Kapillarkräfte) kann der Kontakt zwischen Sonde und Probe bestehen bleiben. Erst wenn die Federkonstante des Biegeelementes größer wird als der Gradient der Wechselwirkungen zwischen Sonde und Probe, springt die Sonde wieder in ihre Ruheposition zurück (Punkt 5, *snap out*).

Während der Messung im Kontaktmodus wird die Probe durch die von der Sonde ausgeübten Kräfte deformiert. Die Ausdehnung dieser Deformation bei einer Auflagekraft von wenigen nN liegt in derselben Größenordnung wie die Größe des Sondenapex. Diese Reaktion der Probe auf die Anwesenheit der Sonde hängt von den mechanischen Eigenschaften des Systems Probe/Sonde einerseits und der Auflagekraft der Sonde auf die Probenoberfläche andererseits ab. Dieser Effekt ist für die Nanoindentation von Bedeutung. Sie kann definiert erzeugt werden oder unerwünscht erfolgen. Wenn sie definiert erfolgt, ist es möglich, die Probe gezielt zu modifizieren. Diese Modifikation hängt von den elastischen und inelastischen Eigenschaften der Probe ab.

Zur Durchführung der AFM-Experimente wird ein kommerzielles AFM verwendet, das im Abschnitt 4.4 näher vorgestellt wird.

Kommerziell erhältliche Kraftmikroskope bedienen sich deswegen des sogenannten „lift-off™“ (Digital Instruments) bzw. „layered imaging™“ (Topometrix). Dabei wird vor der MFM-Messung die Topographie gemessen und das Ergebnis dann zur Konstanthaltung des Abstandes verwendet. Dies kann Zeile für Zeile oder Punkt für Punkt geschehen. Beide Methoden haben ihre Vor- und Nachteile. Die „lift-off“-Methode birgt die Gefahr, dass in der Zeit zwischen Aufnahme der Topographie und der magnetischen Messung eine leichte Drift die Genauigkeit der Abstandsregelung beeinflusst. Ein weiteres Problem liegt in der Aufnahme der Topographie: Eine zu langsam eingestellte Regelung bewirkt eine verzögerte Reaktion auf topographische Unebenheiten, eine zu schnelle Regelung kann zu „Übersteuerungen“ führen. Beides führt zu Fehlern in der Abstandsregelung. Beim „layered imaging™“ führt die punktweise Messung der Topographie und das Anheben der Spitze zu sehr langen Messzeiten. Die maximale Geschwindigkeit, mit der die Spitze angehoben werden kann, ist durch den sogenannten „Creep“-Effekt beschränkt. Der Piezo erreicht seine, der angelegten Spannung entsprechende Ausdehnung erst mit einer Verzögerung.

Sonden

Das wichtigste, zur Abbildung beitragende Element aller Rasterkraftmikroskope ist der Kraftsensor, die eine scharfe Spitze, die am freien Ende eines flexiblen Cantilevers befestigt ist. Diese muss für die Anwendung im AFM/SFM einige besondere Eigenschaften besitzen.

Die zu detektierenden Kräfte liegen in den meisten Anwendungen im nN-Bereich. Um eine zur Messung noch ausreichende Verbiegung des Cantilevers zu erhalten, sollte die Federkonstante entsprechend klein sein. Andererseits führt eine zu kleine Federkonstante dazu, dass die Spitze bei kleinen Abständen zur Probe auf die Oberfläche springt („snap in“). Dies geschieht dann, wenn der

lokale Kraftgradient, der auf die Spitze wirkt, größer als die Federkonstante ist. Typische Federkonstanten von Cantilevern für Anwendungen im MFM liegen zwischen 0,1 und 10 N/m.

Des Weiteren sollte der Cantilever eine hohe Resonanzfrequenz besitzen, die weit oberhalb der typischen akustischen Schwingungen und der Resonanzen des Mikroskops liegen soll. Gute Erfahrungen wurden mit Cantilevern gemacht, deren Resonanzfrequenz zwischen 20 und 50 kHz lagen. Ein praktisches Maß für die Charakterisierung eines Cantilevers ist seine Güte, d. h. das Verhältnis zwischen der Schwingungsenergie (multipliziert mit ω_p) und dem Energieverlust während einer Periode. In guter Näherung entspricht dies dem Verhältnis zwischen der Resonanzfrequenz und der Halbwertsbreite der Resonanzkurve. Je größer die Güte eines Cantilevers bei einer gegebenen Resonanzfrequenz ist, umso schärfer ist die Resonanzkurve und damit die Sensitivität von Amplitude und Phase auf äußere Kräfte. An Luft beträgt die Güte eines Cantilevers typischerweise 30 bis 50, im Ultrahochvakuum können Güten von über 10^5 erreicht werden. Diese hohen Resonanzfrequenzen bei kleinen Federkonstanten erhält man nur bei entsprechend kleiner Masse des Cantilevers.

Diese oben beschriebenen hohen mechanischen Anforderungen erfüllen insbesondere photolithographisch hergestellte Silizium- bzw. Siliziumnitrid-Cantilever. Abbildung 10 zeigt einen mikromechanisch hergestellten Cantilever mit integrierter Spitze. Aufgrund des Herstellungsverfahrens analog zu hochintegrierten Schaltkreisen der Mikroelektronik ist es möglich, gleichzeitig mehrere hundert Cantilever auf einem Si-Wafer herzustellen, deren Federkonstanten und Resonanzfrequenzen nur in einem beschränkten Maße variieren.

3.5 Magneto-Kraftmikroskopie

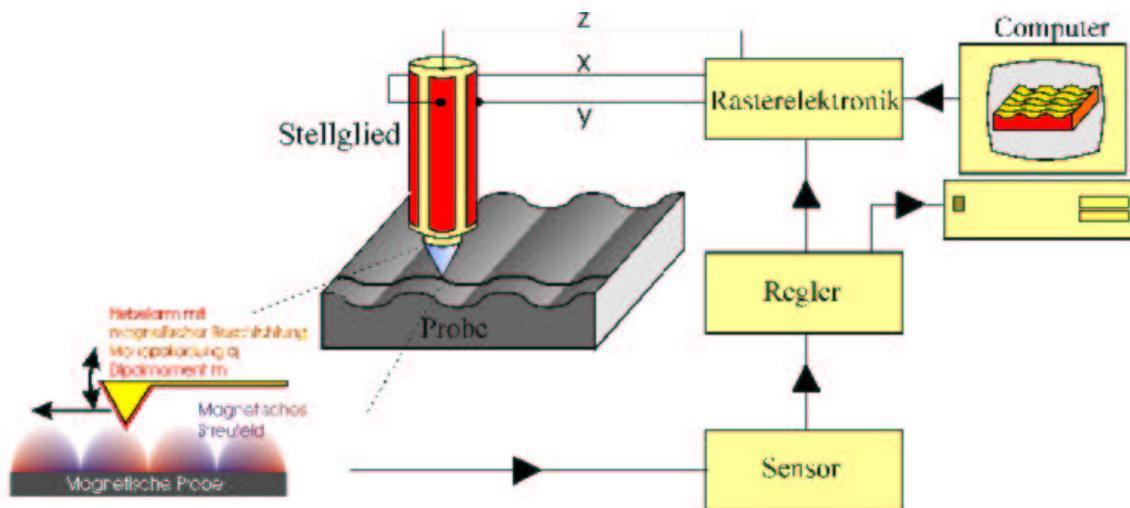


Abb. 20: Schematischer Aufbau eines MFM

Die Magnetokraftmikroskopie (MFM) stellt eine Methode dar, magnetische Bereichsstrukturen mit hoher Auflösung zu detektieren. MFM ist damit eine spezielle Variante von SFM. Im Gegensatz zur Rasterkraftmikroskopie wird bei der Magnetokraftmikroskopie die Spitze der Sonde mit einem magnetischen Material beschichtet. Die Sonde reagiert folglich auf magnetische Streufelder der Probe, deren magnetische Eigenschaften untersucht werden können. Die vergleichsweise langreichweitige magnetostatische Kopplung ist dabei nicht direkt durch die Geometrie der Sonde bestimmt, sondern vielmehr durch ihre magnetische Bereichsstruktur, die gleichwohl durch die Sondengeometrie, aber auch durch andere Faktoren determiniert wird. Dieser Sachverhalt kann die Kontrastinterpretation durchaus zu einem komplexen Problem machen, wie im folgenden gezeigt wird.

Es ist instruktiv, die Sonde zunächst einmal als ferromagnetische Nadel zu betrachten. Eine solche ferromagnetische Nadel weist im allgemeinen in der Nähe ihrer Spitze eine mehr oder weniger komplizierte Bereichsstruktur auf, die jedoch stark geprägt ist durch eine beträchtliche Formanisotropie, welche sicherlich die Magnetisierung der Sonde parallel zur Sondenachse ausrichtet. Andererseits wird die Sonde, genügend weit entfernt von der Spitze, eine Domänenanordnung aufweisen, wie man sie für einen ferromagnetischen Draht erwartet. Eine solche Domänenstruktur hängt natürlich von den Materialeigenschaften, die repräsentiert werden durch die Austauschwechselwirkung, die magnetokristalline Anisotropie und durch die Magnetostriktion, ab. Materialdefekte, Spannungsfelder und die Oberflächentopologie haben einen weiteren Einfluss auf die Bereichsstruktur. Dies lässt es schwierig erscheinen, die Bereichsstruktur der Sonde beispielsweise auf der Basis von ab-initio-Berechnungen vorauszusagen. Es ist daher sinnvoll, hinreichend einfache Modelle zur Beschreibung der experimentell beobachteten Sonden-Proben-Wechselwirkung zu verwenden.

Ein Modell, welches sich sehr bewährt hat, besteht darin, das unbekannte Magnetisierungs-Vektorfeld nahe der Sondenspitze mit all seinen Oberflächen- und Volumenladungen durch dasjenige eines homogen magnetisierten langgestreckten Ellipsoids passender Dimension zu beschreiben. Der Wechselwirkungsbeitrag von Sondenbereichen außerhalb dieser fiktiven ellipsoidalen Domäne wird komplett vernachlässigt. Die zweite vereinfachende Annahme besteht darin, dass die homogene Magnetisierung der ellipsoidalen Domäne sowie auch ihre Ausdehnung als fixiert angenommen werden, d.h. als unabhängig vom magnetischen Streufeld, welches durch die Probe produziert wird. Auf der Basis dieser Modellvorstellungen wird das prinzipiell mikromagnetische Problem der Sonden-Proben-Wechselwirkung auf ein magnetostatisches Problem reduziert.

Das magnetostatische Potential, welches durch eine ferromagnetische Probe hervorgerufen wird, ist gegeben durch

$$\phi_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \left(\int \frac{d^2 \mathbf{s}' \cdot \mathbf{M}_s(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\nabla \cdot \mathbf{M}_s(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \quad (30)$$

wobei $\mathbf{M}_s(\mathbf{r}')$ die ortsabhängige Probenmagnetisierung beschreibt und \mathbf{s}' der nach aussen gerichtete Normalenvektor auf der Probenoberfläche ist. Das Oberflächenintegral beinhaltet den Beitrag aller Oberflächenladungen, die durch Magnetisierungskomponenten senkrecht zur Probenoberfläche hervorgerufen werden. Das Volumenintegral hingegen beinhaltet den Beitrag von Divergenzen des Magnetisierungs-Vektorfeldes im Inneren der Probe. Das resultierende Probenstreufeld ist dann $\mathbf{H}_s(\mathbf{r}) = -\nabla \phi_s(\mathbf{r})$. Die magnetostatische Energie der Sonde unter dem Einfluss des Probenstreufeldes ist gegeben durch

$$\psi(r) = \mu_0 \left(\int d^2 \mathbf{s}' \cdot \mathbf{M}_p(\mathbf{r}') \phi_s(\mathbf{r}') + \int d^3 \mathbf{r}' \nabla_{r'} \cdot [\phi_s(\mathbf{r}') \mathbf{M}_p(\mathbf{r}')] \right) \quad (31)$$

wobei $\phi_s(\mathbf{r}')$ das Potential aus Gleichung (30) und $\mathbf{M}_p(\mathbf{r}')$ die Sondenmagnetisierung beschreibt. Die resultierende Kraft ist dann gegeben durch $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla \psi(\mathbf{r})$. Das Oberflächenintegral, welches über die komplette Sondenhöhe ausgeführt wird, beschreibt die Wechselwirkung des Probenstreufeldes mit den Oberflächenladungen der Sonde, während das Volumenintegral den Beitrag von Divergenzen der Sondenmagnetisierung sowie der Dipolwechselwirkung beschreibt. Die Gleichungen (30) und (31) sind ohne Einschränkung für jede Sonden-Proben-Anordnung gültig und beinhalten keinerlei vereinfachende Annahmen. Das zuvor eingeführte vereinfachende Modell einer ausschließlich wirksamen, ellipsoidalen Sondendomäne führt nun dazu, dass die Sondenmagnetisierung divergenzfrei ist und damit das Volumenintegral in Gleichung (31) auf den Dipolanteil der Wechselwirkung reduziert wird.

In vielen Fällen der praktischen Kontrastinterpretation zeigt es sich, dass selbst weitergehende Vereinfachungen im Wechselwirkungsmodell zu befriedigenden Resultaten führen. Eine sicherlich drastische Vereinfachung besteht darin, die effektiven Monopol- und Dipolmomente der Sonde, welche aus einer Multipolentwicklung von Gleichung (31) resultieren, als ausschliessliche Charakteristika einer punktförmigen Sonde im adäquaten Abstand von der Probenoberfläche zu verwenden. Die a priori unbekannt magnetischen Momente, wie auch der effektive Sonden-Proben-Abstand werden dann als freie Parameter innerhalb der „Punktsonden-Approximation“ durch Anpassen des Modells an die experimentellen Daten ermittelt. Im Rahmen dieser Approximation ist die aus der magnetostatischen Wechselwirkung resultierende Kraft gegeben durch

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mu_0 (q + \mathbf{m} \cdot \nabla) \mathbf{H} \quad (32)$$

welches implizit die Bedingung $\nabla \cdot \mathbf{H} = 0$ involviert. q und \mathbf{m} bezeichnen das effektive Monopol- und Dipolmoment der Sonde. Im allgemeinen wird dabei mittels MFM nicht der Vektor der Kraft gemäß Gleichung (32) detektiert, sondern seine Vertikalkomponente, welche die gemessene Auslenkung des Biegeelements verursacht. Demzufolge ist die detektierte Kraftkomponente gegeben durch $F_d = \mathbf{n} \cdot \mathbf{F}$, wobei \mathbf{n} den nach auswärts orientierten Normalenvektor auf die Oberfläche des Biegeelementes bezeichnet. Unterschiedliche Orientierungen \mathbf{n} der Sonde im Bezug auf die Probenoberfläche erlauben dann sukzessive die Detektion von Tangential- und Normalkomponenten des Probenstreufeldes. In Komponentenform führt Gleichung (32) zu

$$F_d(\mathbf{r}) = \mu_0 \sum_{j=1}^3 n_j \left(q H_j + \sum_{k=1}^3 m_k \frac{\partial H_k}{\partial x_j} \right) \quad (33)$$

was nun als Basis der Kontrastinterpretation im statischen MFM-Modus verwendet werden kann. Wie bereits erwähnt, ist es jedoch sinnvoller, im dynamischen Modus zu arbeiten, wobei die Sonden-Proben-Distanz periodisch mit einer gewissen Oszillationsamplitude moduliert wird. Die in diesem Fall detektierte Grösse ist $F'_d = (\mathbf{n} \cdot \nabla) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{F})$ mit \mathbf{F} aus Gleichung (32). In Komponentenform erhält man damit:

$$F'_d(\mathbf{r}) = \mu_0 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 n_i n_j \left[\left(\frac{\partial q}{\partial x_i} + q \frac{\partial}{\partial x_i} \right) H_j(\mathbf{r}) + \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\partial m_k}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} + m_k \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \right) H_k(\mathbf{r}) \right] \quad (34)$$

Neben den Monopol- und Dipolkomponenten sind hier „Pseudopotentiale“ $\Phi_j^p = \partial q / \partial x_j$ und „Pseudoladungen“ $q_{ki}^p = \partial m_k / \partial x_i$ enthalten. $\nabla \cdot \mathbf{q} = \mathbf{I}$ kann auch mit einem „Pseudostrom“ und $\nabla \cdot \mathbf{m} = \mathbf{V}$ mit einer „Pseudodivergenz“ innerhalb des Sondenvolumens assoziiert werden. Allerdings ist es im Rahmen der Komponentendarstellung in Gleichung (34) instruktiver, von Potentialen und Ladungen zu sprechen. Diese „Pseudobeiträge“ resultieren aus der Tatsache, dass die effektiven magnetischen

Momente einer Sonde endlicher Geometrie während einer Oszillationsperiode von der momentanen Sondenposition in bezug auf die Probenoberfläche abhängen. Dieser wichtige Aspekt wird vielfach im Rahmen der Kontrastmodellierung vernachlässigt. Dabei führt gerade die Berücksichtigung der „Pseudobeiträge“ zu der bedeutsamen Tatsache, dass MFM im dynamischen Modus nicht einfach die zweiten Ableitungen der Streufeldkomponenten detektiert, sondern vielmehr nach Gleichung (34) auch Beiträge der ersten Ableitungen und Beiträge des Streufeldes selbst beinhaltet. Die Anzahl der Ableitungsterme in Gleichung (33) und (34) wird reduziert durch die Bedingung $\nabla \times \mathbf{H} = 0$, welche zu

$$\frac{\partial H_j}{\partial x_i} = \frac{\partial H_i}{\partial x_j}, \quad \frac{\partial^2 H_j}{\partial x_i^2} = \frac{\partial^2 H_i}{\partial x_i \partial x_j} \quad (35)$$

führt.

Eine in der Praxis sehr nachteilige Einschränkung der „Punktsonden“-Approximation besteht darin, dass keinerlei Aussagen über die erreichbare laterale Auflösung gemacht werden können, da die Realgeometrie der Probe nicht berücksichtigt wird. Das örtlich mittelnde Verhalten der Sonde lässt sich simulieren durch eine geeignete Tiefpass-Transformation des Probenstreufeldes

$$H_{x,y,z}(\mathbf{r}, d) \rightarrow \frac{4}{\pi \Delta^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\Delta/2} d\rho' \rho' H_{x,y,z}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}', d) \quad (36)$$

wobei $\mathbf{r} = (\boldsymbol{\rho}, d)$ das geometrische Zentrum der Sonde definiert, welches sich in einer Distanz d von der Probenoberfläche befindet. $\boldsymbol{\rho}$ ist ein radialer Vektor innerhalb des jeweiligen Sondenquerschnitts, dessen Wertebereich durch einen effektiven Sondendurchmesser festgelegt wird.

Die Wechselwirkung zwischen magnetischer Spitze $\mathbf{m}_{\text{Sonde}}$ und dem Streufeld der Probe $\mathbf{H}_{\text{Probe}}$ ist für eine punktförmige Sonde gegeben durch

$$F = -\nabla \cdot (\bar{m}_{\text{Sonde}} \cdot \vec{H}_{\text{Probe}}). \quad (37)$$

Diese Beschreibung stellt eine Idealisierung der magnetischen Spitze dar, die reale Spitzen nicht erfüllen. Jedoch ist durch Gleichung (37) dann eine gute Näherung gegeben, wenn der Dipol der magnetischen Spitze in seiner Ausdehnung so klein, also nahezu punktförmig ist, dass sich das Streufeld der Probe auf diesem Maßstab kaum ändert und als konstant angesehen werden darf.

Spitzen, die gleichmäßig mit magnetischem Material bedampft sind, erfüllen diese Bedingung nicht. Ein ausgedehnter magnetischer Dipol ist so beschaffen, dass sich ein Pol im Wechselwirkungsbereich des Probenstreufeldes befindet, während der andere Pol kaum noch dem Einfluss des Streufeldes ausgesetzt ist (Monopolnäherung). Die Kraft ist hier direkt durch das Streufeld gegeben, während im Fall einer punktförmigen Spitze (Dipolnäherung) die Kraft durch den Feldgradienten bestimmt wird.

In einer häufig verwandten Näherung werden effektive Monopol- und Dipolmomente der Sonde benutzt, um die Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe zu beschreiben. Die resultierende Kraft ist in dieser „Punktsonden-Approximation“ gegeben durch

$$\vec{F} = (q_{\text{effektiv}} - \vec{m}_{\text{effektiv}} \cdot \nabla) \vec{H}_{\text{Probe}} \quad (38)$$

dabei bezeichnen q_{effektiv} und $\vec{m}_{\text{effektiv}}$ das effektive Monopolmoment und Dipolmoment der Sonde.

Die Magnetkraftmikroskopie ist eine Methode zur Bestimmung magnetischer Bereichsstrukturen mit sehr hohem Auflösungsvermögen, welche die begrenzten Möglichkeiten optischer Verfahren zur Bestimmung magnetischer Strukturen überschreitet und darüber hinaus detaillierte Untersuchungen feiner magnetischer Strukturen erlaubt.

Üblicherweise werden die hergestellten magnetisch beschichteten Spitzen vor ihrer Verwendung an Proben mit bekannten magnetischen Bereichsstrukturen getestet. Gut geeignet für diese Testmessungen sind Computerfestplatten mit ihren definierten magnetischen Bits. Abbildung 21 zeigt eine solche Festplatte mit einer Teststruktur aus Spuren mit zwei unterschiedlichen Bitlängen. Die Magnetisierung der einzelnen Bits verläuft in der Schichtebene und ihre Orientierung alterniert, so dass das Streufeld zwischen den Bits aus der Probe austritt bzw. in die Probe eintritt. Diese Bereiche erscheinen in den MFM-Abbildungen als weiße bzw. schwarze Linien und markieren den Magnetisierungswechsel der magnetischen Schicht. Die Spuren mit den magnetisch gespeicherten Informationen sind dadurch leicht zu identifizieren.

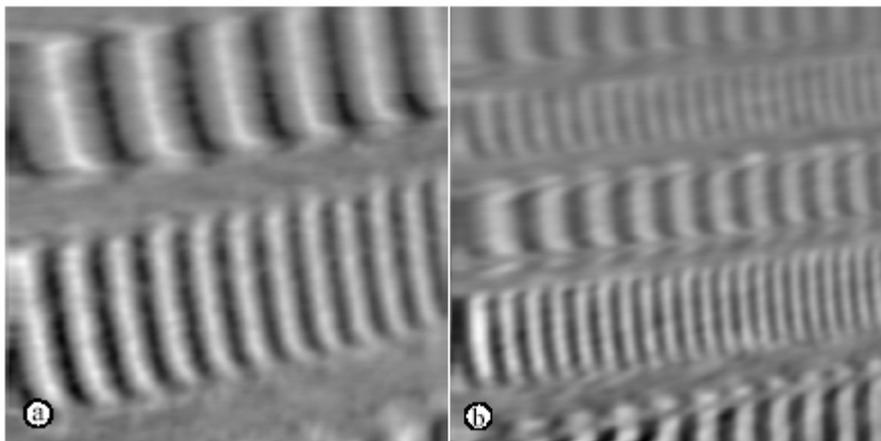


Abb. 21 : MFM-Abbildungen einer Festplattenteststruktur (a) $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ und (b) $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$. Die Bitlänge der beiden magnetischen Spuren beträgt $0,5 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$.

Die laterale Auflösung einer MFM-Aufnahme hängt vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Aufgrund der geringeren lateralen Ausdehnung des Spitzenstreufeldes vergrößert sich die Auflösung,

wenn der Abstand verkleinert wird. Des weiteren vergrößert sich auch die Kraft zwischen Spitze und Probe bei geringerem Abstand. Bei vielen Anwendungen ist also ein geringer Spitzen-Proben-Abstand von Vorteil. Dabei ergeben sich zwei Probleme: Eine Kontraständerung im MFM-Bild kann eine Änderung der Oberflächenmagnetisierung oder des Spitzen-Proben-Abstandes bedeuten. Kennt man die Topographie nicht, so ist eine Unterscheidung *a priori* nicht möglich. Des weiteren besteht besonders bei weichen Cantilevern und bei großen Schwingungsamplituden die Gefahr, dass die Spitze auf die Probe aufschlägt, was zur Beschädigung der Spitze führen kann.

Herstellung der MFM-Sonden

Zum Einsatz im MFM muss die Spitze magnetisch sein. Dies erreicht man zumeist durch Deposition eines ferromagnetischen Films auf einem Si- bzw. Si_3N_4 -Cantilever (siehe Abb. 15). Eine weitere Möglichkeit besteht in der Anwendung elektrochemisch geätzter und gebogener ferromagnetischer Materialien, wie Drähte oder Einkristalle (z. B. Eisenwhisker).

Massivsonden

Als Massivsonden werden vor allem Nickeldrähte mit einem Durchmesser von 25 μm oder weniger verwendet. Der Vorteil gegenüber anderen ferromagnetischen Materialien liegt in den guten Ätzeigenschaften und der Korrosionsfestigkeit von Ni. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften kann der Draht im ersten Schritt auf wenige Mikrometer Durchmesser verjüngt werden. Der eigentliche Ätzprozeß zur Herstellung der Spitze geschieht in einer Säurelamelle, die sich in einer Ringelektrode bildet. Als Säure wird vorwiegend Chromphosphorsäure (H_3PO_4 gesättigt mit CrO_3) verwendet. Zwischen Draht und Ringelektrode wird eine Spannung von 1 – 2 V angelegt und der Draht unter optischer Kontrolle durchgeätzt. Um einen Cantilever zu erhalten, wird der Draht danach kurz hinter der so entstandenen Spitze mit zwei Rasierklingen umgebogen. Bei Drahtlängen von einigen Millimetern Länge lassen sich Federkonstanten um 1 N/m erreichen. Dabei liegt allerdings die Resonanzfrequenz nur bei wenigen kHz.

Aufgrund der Geometrie der Spitze und der Formanisotropie der Magnetisierung nimmt man an, dass sich im vorderen Apexbereich eine Frontdomäne ausbildet, deren Magnetisierung parallel zur Spitzenachse verläuft. Abbildungen von Spitzenstrefefeldern mit Hilfe von Lorentzmikroskopie (Abb. 22) und Elektronenholographie lassen auf Domänengrößen von einigen Mikrometern schließen.



Abb. 22: Lorentz-TEM-Aufnahme einer geätzten Ni-Spitze.

Dünnschichtsonden haben gegenüber den Massivsonden einige wesentliche Vorteile. Neben den mechanischen Eigenschaften und der Möglichkeit, mehrere Spitzen gleichzeitig zu beschichten, lassen sich auch die magnetischen Parameter, wie z.B. magnetisches Moment und die Richtung der Magnetisierung durch geeignete Wahl des Materials und der Schichtdicke wählen. Generell besitzen Dünnschichtsonden ein deutlich geringeres Streufeld als Massivsonden. Dies ist besonders vorteilhaft bei der Abbildung weichmagnetischer Proben, wie z.B. Permalloy oder YSmBiGaFe-Filme (Granat), deren magnetische Struktur durch das Streufeld der Spitze drastisch beeinflusst werden kann. Durch Verwendung von Materialien mit hoher Koerzitivfeldstärke lassen sich die Sonden auch senkrecht zur Spitzenachse magnetisieren. Damit werden auch die Komponenten des Probenstreufeldes parallel zur Probenoberfläche messbar.

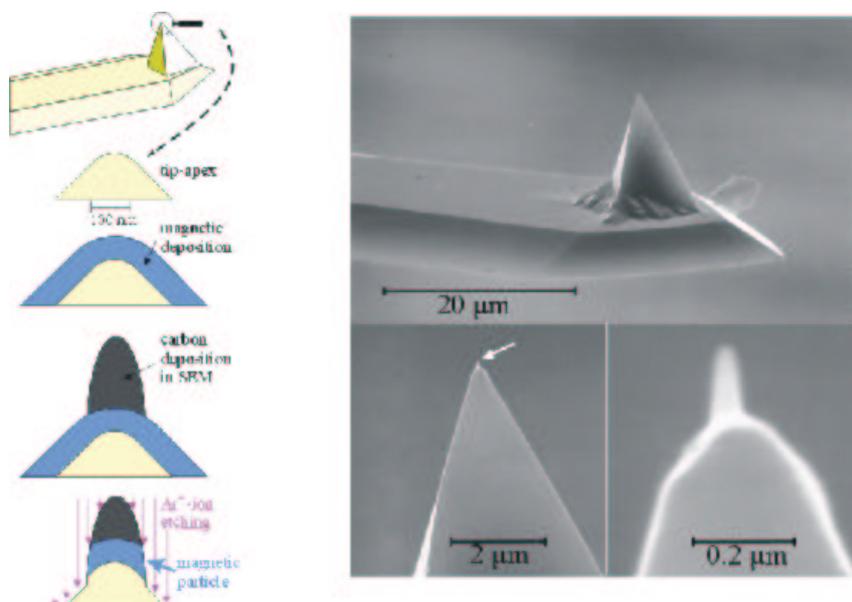


Abb. 23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer EBL-MFM-Spitze und die verschiedenen Prozessschritte. Das linke untere Bild zeigt die EBL-Sonde im Vergleich zur Spitze des Biegeelementes. Das untere rechte Bild zeigt die Konfiguration vor dem Ionenätzen. Die helle oberflächennahe Kontur zeigt das Arrangement der magnetischen Beschichtung.

Mit Hilfe elektronenstrahlolithographischer Methoden lässt sich das magnetische Moment der Spitze weiter verkleinern und somit die Auflösung steigern (sogenannten EBD-Sonden). Dabei wird eine magnetisch beschichtete Spitze unter dem Elektronenmikroskop mit Kohlenstoffverbindungen lokal kontaminiert. Restgasmoleküle, insbesondere Kohlenwasserstoffe, brechen unter dem fokussierten Elektronenstrahl auf und lagern sich an der Spitze an. Das nicht auf diese Weise maskierte Material wird bei dem darauffolgenden Ätzen entfernt. Es bleibt ein kleines magnetisches Partikel am Ende der Spitze übrig, das durch die Kohlenstoffschicht auch während der Messung geschützt wird (Abb. 23, 24).

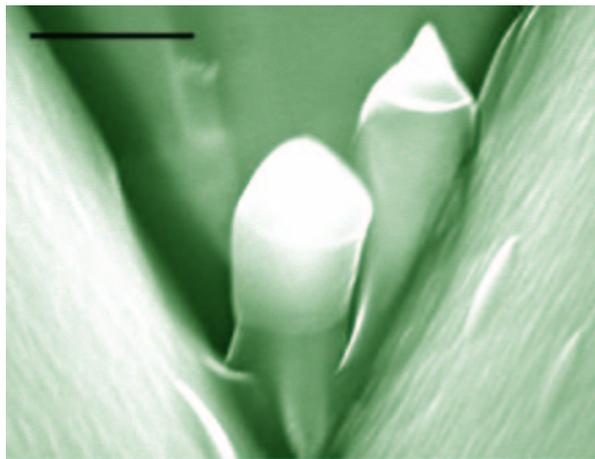


Abb. 24: Kohlenstoffnadeln erzeugt mit der EBD-Technik; der Massstab entspricht 1 μm .

4. Versuchsdurchführung

4.1 Aufbau der im Versuch verwendeten UHV-Kammer

Die weiter unten vorgestellten Versuche werden mit dem „Variable Temperature Scanning Probe Microscope“ (VT-SPM) der Firma Omicron durchgeführt. Das Rastersondenmikroskop ist in eine Ultrahochvakuumkammer (UHV-Kammer) integriert. Dies erlaubt die Untersuchung reaktiver Probenoberflächen, da die Proben vor der Einwirkung von Gasen, insbesondere vor Sauerstoff, geschützt werden. Das UHV-System besteht aus einer Präparations- und einer Analysekammer, in der das Tunnelmikroskop untergebracht ist (Abb. 25). In der Präparationskammer können die Proben auf verschiedene Art und Weise (Heizen, Bedampfen, u.ä.) behandelt werden.

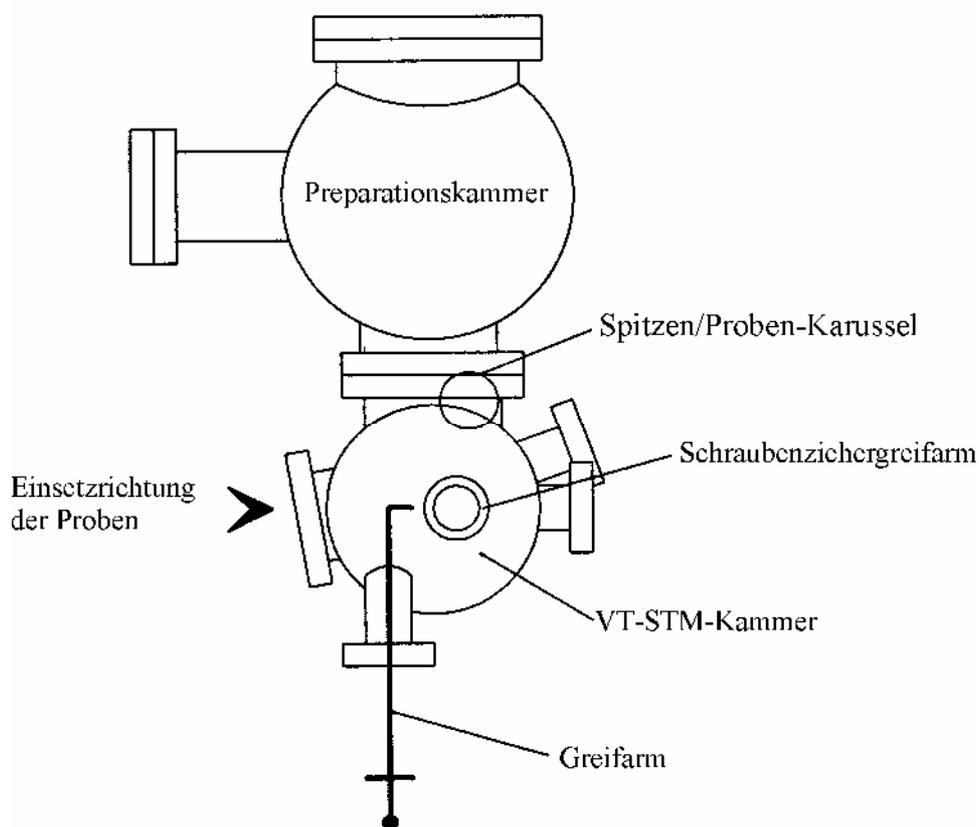


Abb. 25: Skizze der UHV-Kammer

Zur Kontrolle des Vakuums steht außer einer Druckmessröhre ein Quadrupolmassenspektrometer zur Verfügung. Das Massenspektrometer dient der Restgasanalyse und kann gegebenenfalls bei einer Lecksuche hilfreich sein. Eine Schleusenkammer, die an die Präparationskammer angeflanscht ist und sowohl ein Ventil zur Präparationskammer als auch eine separate Turbomolekularpumpe besitzt, erlaubt das Ein- und Ausschleusen der Proben, ohne dass das UHV der Hauptkammern gebrochen wird. Den Transport der Proben in die Präparationskammer übernimmt ein Magnetstab, in den die Probenhalter eingeklemmt werden können. Zum Transport zur STM-Kammer steht ein sogenannter

Manipulator zur Verfügung, auf dem sich die Proben auch während der oben genannten Präparationsarten befinden. Desweiteren können die Proben mit Greifarmen („wobble sticks“) vom Manipulator in das STM oder ein der Zwischenlagerung dienendes Karussell eingesetzt werden.

Das UHV-System besitzt eine Turbomolekularpumpe, eine Ionenpumpe und eine Titansublimationspumpe. Die Turbopumpe sorgt für ein Vakuum unterhalb 10^{-8} mbar, die Ionenpumpe verbessert dieses auf unter 10^{-9} mbar; mit Ausheizen des Systems und Zuhilfenahme der Titansublimationspumpe erreicht man schließlich einen Enddruck von 10^{-10} mbar. Während der Messungen müssen die Turbomolekularpumpen wegen der erschütterungsempfindlichen Rastersondenmikroskope abgeschaltet werden.

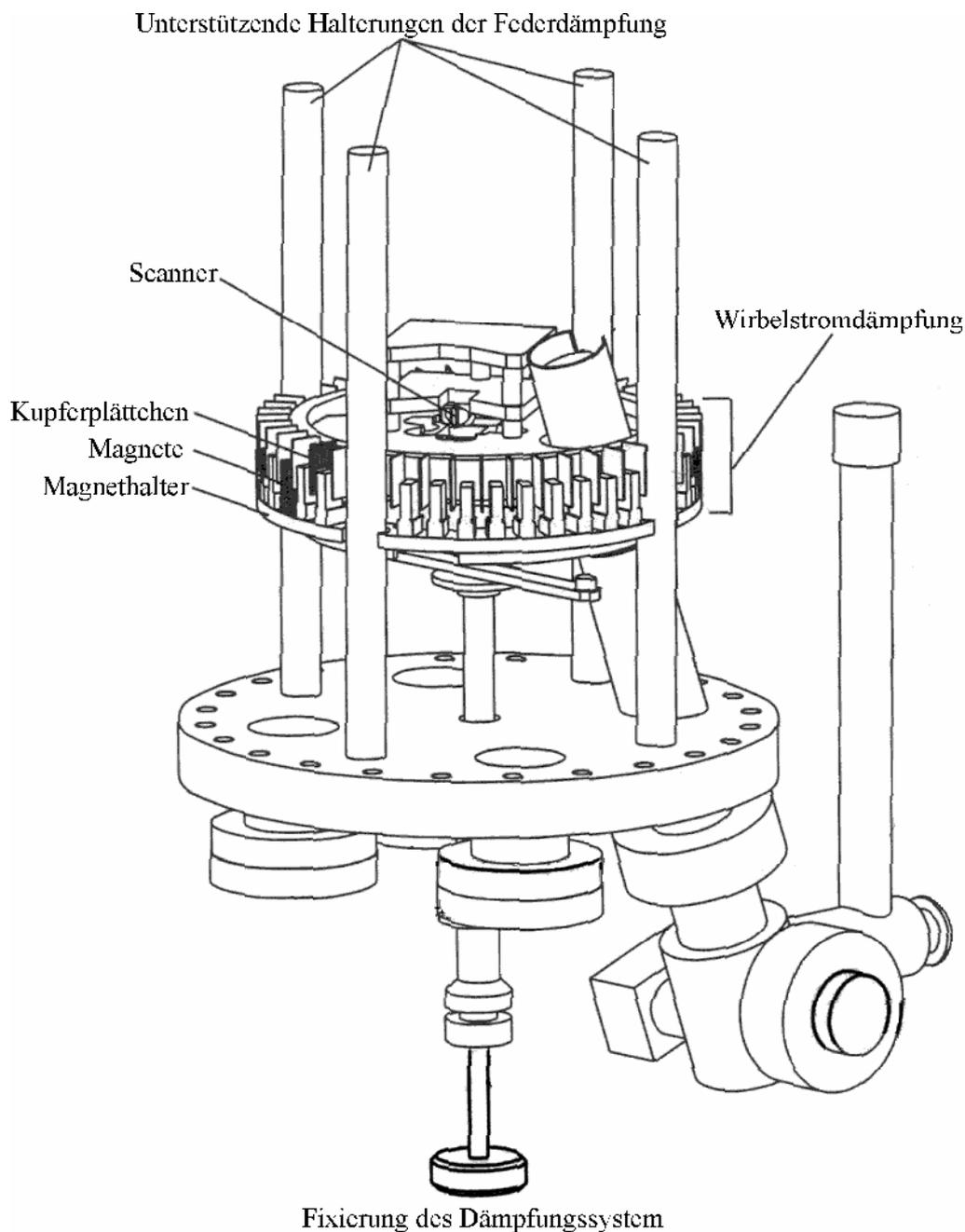


Abb. 26: Skizze des Dämpfungssystem des VT-STM (Seitenansicht)

Zum Schutz vor Erschütterungen ist das VT-STM mit einem Dämpfungssystem geschützt. Dieses Dämpfungssystem besteht aus 4 weichen Federn, an die das STM aufgehängt ist. Der Aufbau ist in Abb. 26 skizziert. Die Resonanzfrequenz des Dämpfungssystems liegt bei etwa 2 Hz. Schwingungen des Dämpfungssystems werden durch die Verwendung eines Wirbelstromdämpfungssystems abgefangen. Dafür ist das VT-STM von einem Ring aus Kupferplatten umgeben, die sich zwischen Permanentmagneten befinden. Das Dämpfungssystem kann blockiert werden, um das Wechseln der Spitze bzw. der Probe zu gestatten.

Die Realisierung des Rastersondenmikroskopes ist in Abbildung 27 skizziert. Die Meßsonde ist auf einem Röhrenpiezo als Stellglied befestigt, mit dem die Rasterbewegung realisiert und der Proben-Sonden-Abstand eingestellt werden kann. Die Probe selbst wird im Rastersondenmikroskop mit dem Schraubenziehgreifarm fixiert

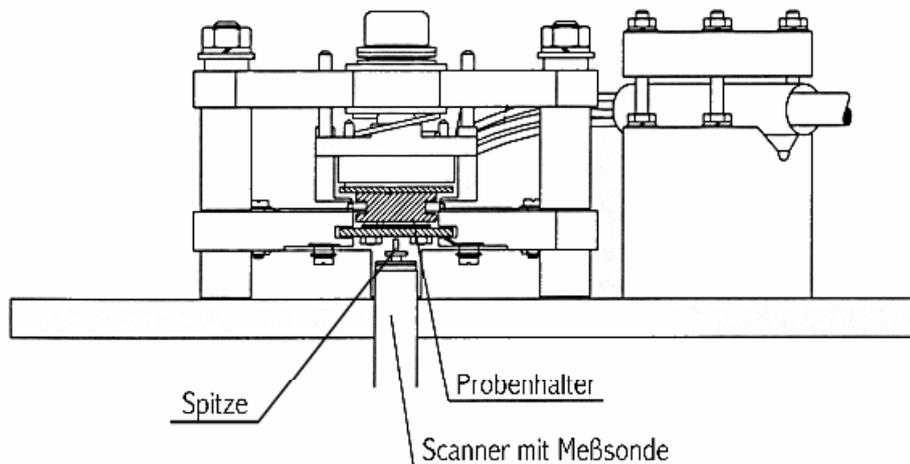


Abb. 27: Skizze des VT-STM's. Der Probenhalter mit der zu untersuchenden Probe wird in der Halterung verschraubt. Der Scanner selbst besteht aus einem Röhrenpiezo mit oben aufgesetzter Meßsonde

4.2 Präparation der Proben

a.) Sputterdeponierter Goldfilm auf Graphit für die STM-Versuche

Für die STM-Versuche in der UHV-Apparatur verwenden wir einen dünnen Goldfilm auf Graphit (HOPG = 'highly oriented pyrolytic graphite'). Solche dünnen Goldfilme auf Graphit werden durch Ar^+ -Sputtern hergestellt. Die Probe für $t = 5$ s wurde bei einer Energie von $E = 1,2$ keV besputtert. Die erzielte Oberflächenstruktur hängt nun stark von dieser Sputterzeit ab; in Abbildung 28 sind drei STM-Topographiebilder für verschiedene Sputterzeiten $t = 1$ s (a), 10 s (b) und 30 s (c) dargestellt. In allen drei Fällen sind Au-Inseln zu sehen, deren

Abmessungen mit den Sputterzeiten korrelieren. Die Grösse der Inseln variiert zwischen 2 – 8 nm (1 s), 6 – 19 nm (10 s); hierbei wurden die grossen Aufwürfe nicht berücksichtigt und 7 – 15 nm (30 s). Aus der Literatur ist bekannt, dass in einem Sputterprozess auf HOPG Defekte im Substrat selbst induziert werden. Beim Goldsputtern sind die hochenergetischen Au-Atome mit $E_{\text{Au}} > 180$ eV für die Erzeugung von Oberflächendefekten verantwortlich, an denen dann die Nukleation des Au-Films geschieht. Auf diese Weise wird die um mehrere Grössenordnungen höhere Dichte von Nukleationskeimen gegenüber mit Elektronenstrahlverdampfung aufgebrachten Au-Filmen erklärt. Die Sättigungsdichte von Nukleationskeimen unter Elektronenstrahlbedampfung beträgt 10^6 cm⁻². Der direkte Nachweis der Defektstellen gelingt nun mittels STM.

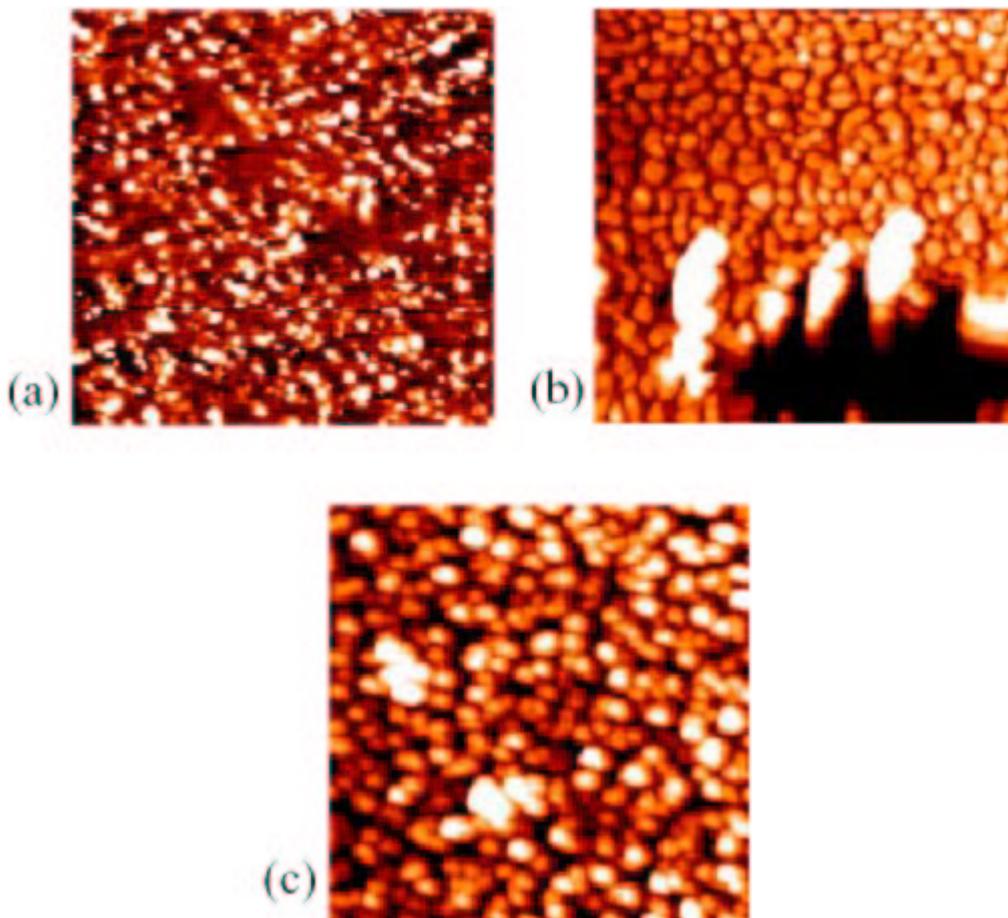


Abb. 28: STM-Topographien aufgesputterter dünner Goldfilme auf Graphit. Die Sputterzeiten betragen (a) 1 s (Bildgrösse 75 nm × 75 nm), (b) 10 s (Bildgrösse 226 × 226 nm) und (c) 30 s (Bildgrösse 188 × 188 nm).

In Abb. 29 sind vier typische Kennlinien für das Gold-Graphit-System gezeigt. Ausgehend vom dünnsten Film können zunächst nur selten Peaks beobachtet werden. Meist findet man Stufen in den Kennlinien – ähnlich der Coulomb-Treppe – mit Stufenbreiten von

typischerweise 100 ± 10 mV. Seltener werden Stufenbreiten von 50 – 60 mV gefunden. Mit steigender Schichtdicke steigt die Zahl der Peaks deutlich an. Zunächst werden die Stufen ausgeprägter bzw. gehen bereits in Peaks über. Auch die Anzahl der Peaks nimmt mit steigender Schichtdicke zu, so werden z.B. im 30 s besputterten Film typischerweise bis zu 5 Peaks gefunden. Meist sind die Kurven auf den dickeren Filmen symmetrisch, was die Lage der Peaks angeht; im Gegensatz dazu sind die Kurven für die dünneren Filme meist asymmetrisch und die Peak- bzw. Stufenstruktur ist nur im positiven bzw. negativen Potentialbereich deutlich ausgeprägt.

Im Falle einer geringen Schichtdicke des Goldfilmes können sowohl STS-Messungen auf den Au-Inseln als auch auf dem Graphitgitter durchgeführt werden.

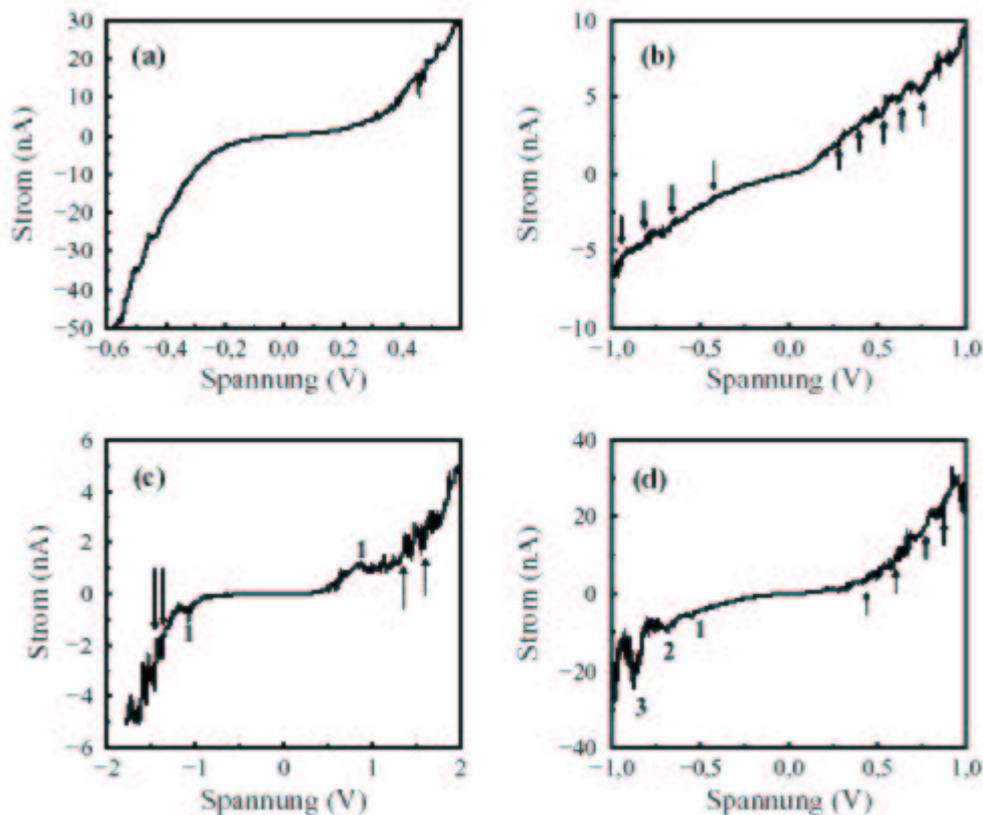


Abb. 29: Typische $I(V)$ -Kennlinien auf aufgesputterten Au-Filmen. (a) ist eine Messung direkt auf dem Graphitgitter, (b) eine Messung auf einer Au-Insel einer für 1 s gesputterten Probe, (c) eine Messung auf einer Au-Insel einer für 10 s gesputterten Probe und (d) eine Messung auf einer Goldinsel einer 30 s gesputterten Probe. Die Peaks in den I/V -Kennlinien sind deutlich zu sehen.

Zur Interpretation dieser Ergebnisse fassen wir noch einmal alle Befunde zusammen:

Gold und HOPG zeigen in der Tunnelspektroskopie bei Raumtemperatur ein Verhalten, das sich mit der DOS dieser Materialien korrelieren lässt; dabei zeigt Gold ein ohmsches Verhalten und HOPG im wesentlichen ein Minimum bei $V = 0$ V in der logarithmischen Ableitung der $I(V)$ -Kennlinie, was mit dem Minimum in der Zustandsdichte von Graphit bei $E = E_F$ korreliert ist. Das auf Nanometerskala kombinierte System Au/HOPG zeigt – abhängig vom Herstellungsprozess – ein völlig neues, bisher an Metall/(Halb-)Metallsystemen noch nicht beobachtetes Verhalten: Es sind Stufen bzw. Peaks in den I/V -Kennlinien zu beobachten, die in den meisten Fällen äquidistant sind und deren Abstände von 50 mV bis 260 mV reichen. Betrachtet man die logarithmische Ableitung der I/V -Kennlinie von HOPG und auf einer Goldinsel derselben Probe (Abb. 30), so ist zunächst eine Übereinstimmung der Periodizität der Oszillation (50 mV) festzustellen. Weiterhin fällt die Verschiebung des Minimums in der Kennlinie auf der Au-Isel um 0,25 V auf. Dies ist ein signifikanter Hinweis auf eine Änderung der elektronischen Struktur der Probe.

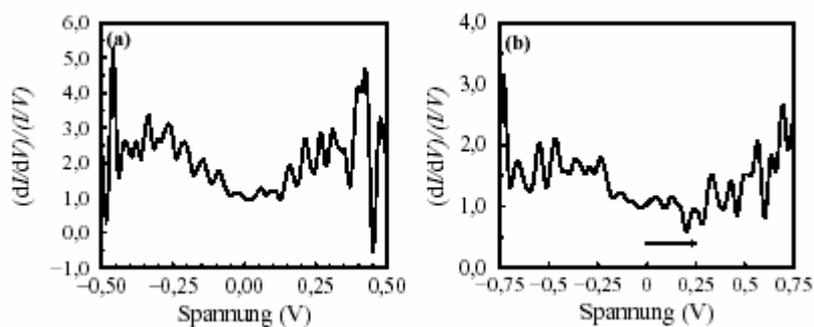


Abb. 30: Logarithmische Ableitung der $I(V)$ -Kennlinien an (a) der Graphitgitterstruktur im sputterdeponierten Au-Film ($t = 1$ s) und (b) einer Au-Isel auf der gleichen Probe.

Ein solches Verhalten lässt sich nur verstehen, wenn man annimmt, dass sich bei der Präparation reproduzierbar eine neue Struktur bildet, die dann negativen differentiellen Widerstand zeigt. Negativer differentieller Widerstand kann verschiedene Ursachen haben; hier betrachten wir hauptsächlich den Einfluss einer modifizierten Grenzfläche, die hier durch den Sputterprozess erzeugt wurde.

Zur Erklärung der Verschiebung wird das sog. Rigid-band -Modell benutzt, wonach sich bei Interkalation die Bandstruktur des Graphits nicht ändert, sondern sich – bei Donator- bzw. Akzeptor-Interkalation – durch das Überangebot bzw. Unterangebot von Elektronen nur verschiebt (siehe Abb. 31).

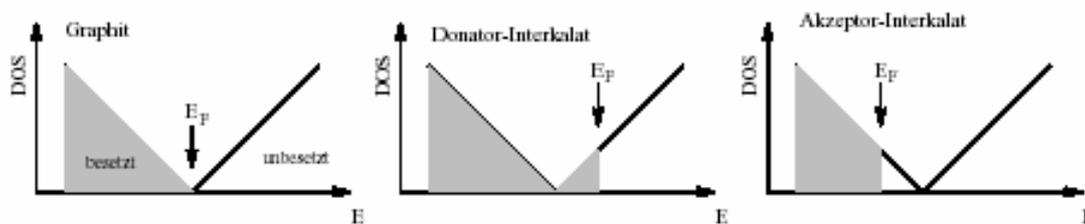


Abb. 31: Verschiebung der Fermienergie in Graphit bei Interkalation im Rahmen des rigid-band-Modells.

Mit Hilfe von weiteren Untersuchungen ist das folgende Modell für das Gold-Graphitsystem entwickelt worden. In Abb. 32 ist modellhaft angedeutet, wie die mikroskopische Struktur eines lokalen Goldinterkalates aussehen könnte. Unterhalb der Goldinseln ist das Graphitgitter lokal aufgebrochen, so dass die Goldatome in das HOPG-Gitter interkalieren können, d.h. zwischen den Schichten des Schichtkristalls lokalisiert sind.

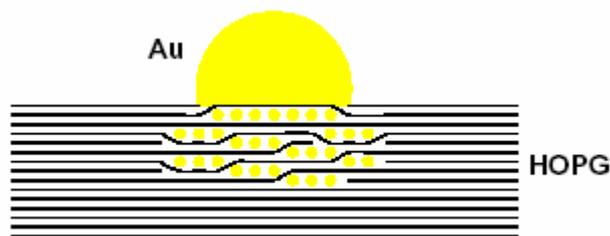


Abb. 32: Schematische Vorstellung eines Au/HOPG-Interkalates unterhalb einer Goldinsel nach Aufspütern.

Anhand dieser schematischen Vorstellung wird auch deutlich, dass eine Überstruktur lediglich lokal in der Nähe der Goldinseln auftreten kann.

b.) Schmelztexturierte YBCO-Proben

Ein besonders interessantes Material für lokale Untersuchungen ist der Hochtemperatur-Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (im folgenden als YBCO abgekürzt). Die Hochtemperatur-Supraleiter sind oxidische Materialien und gehören der Klasse der Perovskite an. YBCO liegt in einer orthorhombischen Kristallstruktur vor. Die atomare Anordnung innerhalb einer Einheitszelle ist in Abb. 33 dargestellt.

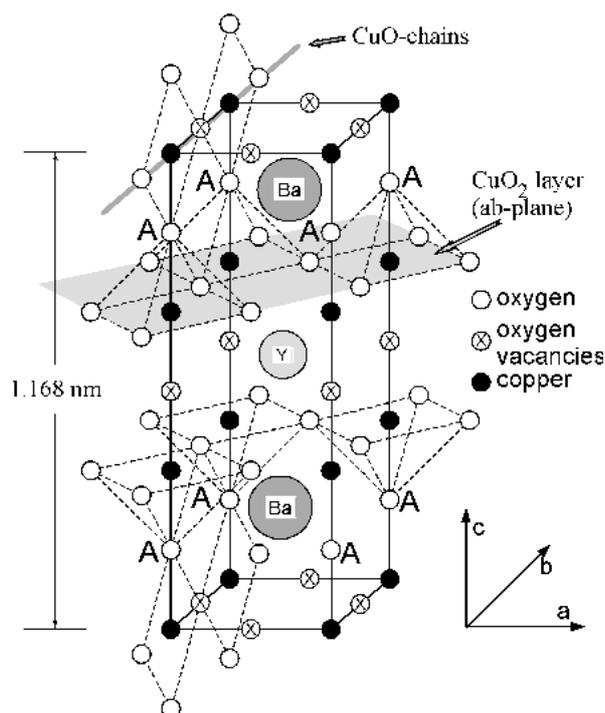


Abb. 33: Schematische Darstellung einer YBCO-Einheitszelle

Die Gitterkonstante in der c-Richtung beträgt 1,168 nm. Ein charakteristisches Merkmal dieser Struktur sind die CuO₅-Pyramiden. Die Spitzen dieser Pyramiden werden als „Apex-Sauerstoffatome“ bezeichnet, während die Basisflächen die in den ab-Ebenen liegenden CuO₂-Ebenen bilden. Als dritte Spezies liegen noch die in b-Richtung verlaufenden CuO-Ketten vor. Nimmt der Sauerstoffgehalt ab, kommt es zu weiteren Sauerstoffstellen in den CuO-Ketten, während die CuO₂-Ebenen nahezu unverändert bleiben. Dies führt bei einem Sauerstoffdefizit von $\delta = 0,65$ schließlich zu einem Phasenübergang von der orthorhombischen zur tetragonalen Phase. Einen großen Einfluß hat das Sauerstoffdefizit δ auch auf die Supraleitungs-Sprungtemperatur. Während diese für δ zwischen ca. 0 und 0,2 bei 92 K liegt, fällt sie bis $\delta = 0,3$ auf etwa 55 K, um ab einem Wert von $\delta = 0,5$ dann weiter zu fallen und bei $\delta = 0,65$ (dem Wert, bei dem auch der Übergang zur tetragonalen Phase stattfindet) auf 0 K gesunken zu sein.

In den AFM-Versuchen wird eine polierte Oberfläche einer schmelztexturierten YBCO-Probe untersucht. Schmelztexturierte Proben von Hochtemperatur-Supraleitern sind technologisch wichtig für verschiedene Anwendungen, wie z. B. Magnetlager, Rotoren in Elektromotoren, und Strombegrenzer. Solche Proben werden in 5 – 10 cm großen Pellets hergestellt; die Wachstumsrichtung der YBCO-Kristallite wird mit Hilfe eines Saatkristalls (meist SmBa₂Cu₃O_x, das einen höheren Schmelzpunkt als YBCO hat) vorgegeben. Auf diese Weise entstehen Proben mit vier Wachstumsbereichen, die nahezu einkristallin sind. Eine solche Probe ist in Abb. 34 zu sehen; in der Probenmitte ist noch der Rest des Saatkristalls zu erkennen.

Für die Anwendungen von Supraleitern ist die Stromdichte j_c die ausschlaggebende Größe. Um ein möglichst hohes j_c zu erzielen, ist es wichtig, eine möglichst große Zahl von Haftzentren, die außerdem noch eine Größenbedingung (Durchmesser $d \sim \xi$, der Kohärenzlänge des Supraleiters, die im Falle der Hochtemperatur-Supraleiter nur etwa 10 nm beträgt) erfüllen müssen, einzuführen. Hierzu nutzt man den Umstand, dass beim Aufschmelzen und Erstarren von YBCO auch noch eine weitere Phase, die nicht-supraleitende "grüne" Phase Y_2BaCuO_5 (kurz: "211") gebildet wird. Durch entsprechende Temperaturprogramme, Pulvermischungen und Teilchengrößen ist es möglich, das Wachstum der 211-Partikel gezielt zu beeinflussen, um so eine möglichst homogene Verteilung kleinster 211-Partikel zu erzeugen. Die äusserst geringe Grösse der Kohärenzlänge der Hochtemperatur-Supraleiter erfordert nun die Herstellung extrem kleiner 211-Partikel, so dass zur Messung dieser Partikel nur eine Rastersondentechnik in Frage kommt.

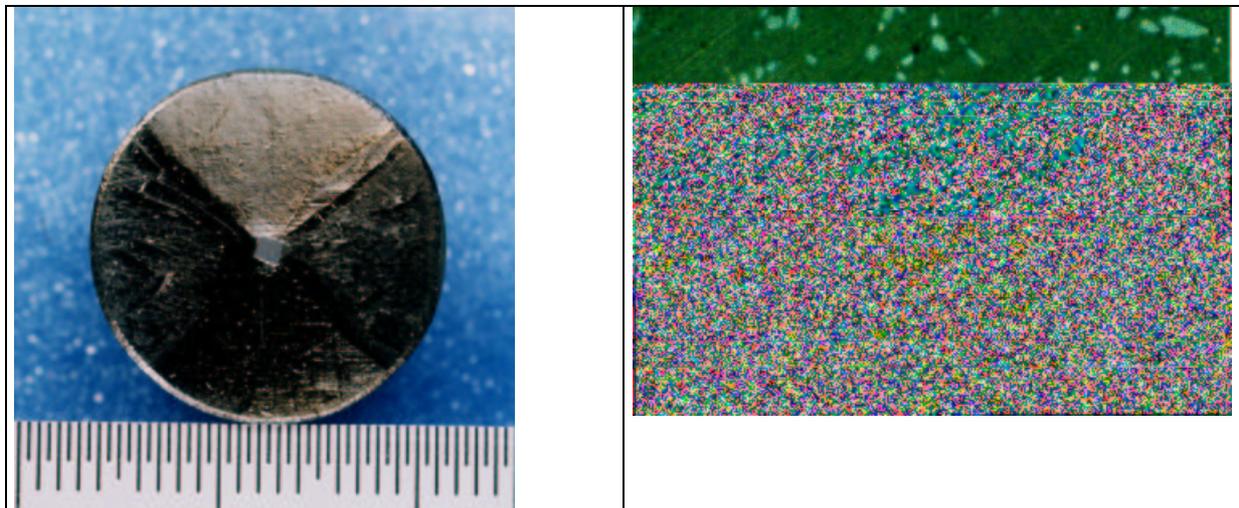


Abb. 34. Links: Schmelztexturierte YBCO-Probe mit Saatkristall; der Durchmesser der Probe ist etwa 4 cm. Rechts: Aufnahme der Mikrostruktur im Raster-Elektronenmikroskop.

Abbildung 34 zeigt eine Aufnahme der Mikrostruktur im Raster-Elektronenmikroskop. Die 211-Partikel sind dabei als helle Gebiete zu erkennen; die Grösse der Partikel schwankt zwischen einigen μm bis zu etwa 100 nm. Da die Kohärenzlänge der Hochtemperatur-Supraleiter jedoch nur etwa 2 nm beträgt, ist es noch ein langwieriger Weg, um optimale Haftzentren und Haftzentrenverteilungen herstellen zu können.

4.3 Hochauflösende Mikroskopie und Spektroskopie

Zur hochauflösenden Spektroskopie mit dem STM wird eine UHV-Anlage benutzt, um alle störenden Umwelteinflüsse zu vermeiden. Die Details der UHV-Anlage finden sich im Abschnitt 4.1; entsprechende Hinweise zum Arbeiten im UHV sind im Anhang gegeben.

4.4 Beschreibung des Rasterkraftmikroskops

Bei dem im Versuch verwendeten Kraftmikroskop handelt es sich um ein kommerzielles Gerät der Marke Veeco. Das Herzstück bildet der Controller Nanoscope IIIa der ehemaligen DI-GmbH. Es wird auf Grundlage des Handbuchs eine kurze Einweisung in die Handhabung des nur in Verbindung mit dem Betreuer zu benutzenden Gerätes gegeben.

Es handelt sich um ein beam deflektion-Aufzeichnungsgerät mit einer Vierquadranten-Photodiode und einem internen lock-in-Verstärker zum Aufzeichnen der dynamischen Kräfte im patentierten tapping-Modus.

Eine Messanleitung zur Handhabung des AFM/MFM ist im Anhang gegeben.

4.5 Mikroskopie im Kontaktmodus

Es sollen verschiedene Kraftabstandskurven für unterschiedliche Spitzen- und Probenmaterialien aufgenommen und interpretiert werden. Hierbei wird die vertikale Kraftkomponente (auch bending mode) aufgezeichnet, die sich im weitesten Sinne aus einer Verbiegung des Cantilevers ergibt.

4.6 Lateralkraftmikroskopie

Lateralkraftmikroskopie (LFM) erlaubt es, relative Differenzen in den Reibungseigenschaften der Probe zu identifizieren und zu vermessen. Speziell im Falle von verschiedenen Materialien an der Probenoberfläche kann somit eine Unterscheidung getroffen werden, auch wenn das Topographie-Bild keine Unterscheidung zulässt. Anders gesprochen, LFM ist sensitiv bezüglich der chemischen Zusammensetzung einer Probe.

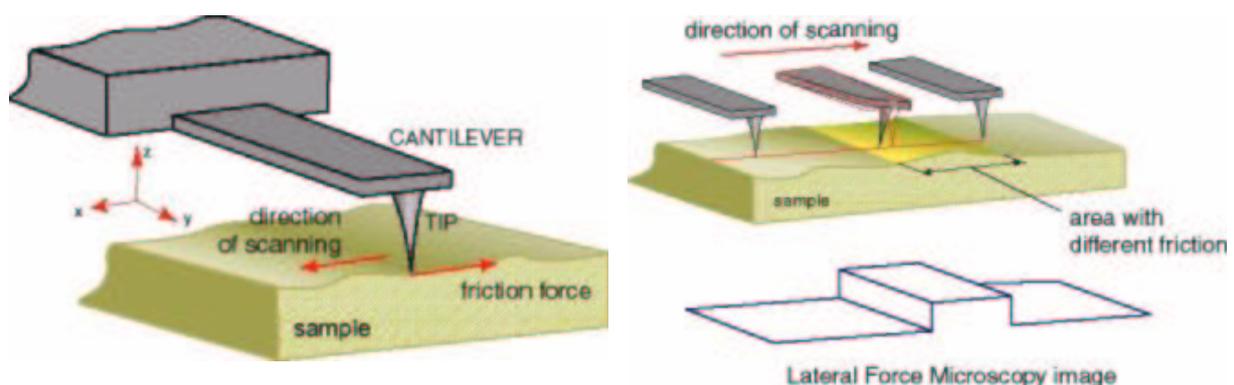


Abb. 35: Geometrie des LFM-Experimentes (links) und Entstehung eines LFM-Bildes auf einer Oberfläche mit zwei verschiedenen Materialien (rechts).

Reibungskräfte werden in der Natur beobachtet, wenn zwei in Kontakt befindliche Körper sich relativ zueinander bewegen. Während die makroskopische Reibung direkt gemessen werden kann, ist es eine Herausforderung, den atomaren Mechanismus nachzuweisen, durch welchen Reibungskräfte

entstehen. Die Reibung kann von der chemischen und atomaren Oberflächenbeschaffenheit abhängen und selbst auf Schichten einzelner absorbierter Atome sehr empfindlich reagieren. Die Lateralkraftmikroskopie (LFM – lateral force microscopy) ist eine besondere Anwendung des AFM im *contact mode* und sehr gut geeignet, um sowohl die mikroskopischen Grundlagen der Reibung zu analysieren, als auch Bilder von Oberflächen aufzunehmen, welche nur geringfügige topographische Unterschiede, aber deutliche Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche aufweisen.

Eine makroskopische Reibungskraft F_r hängt von der Mikrostruktur der Kontaktfläche zwischen den sich in direktem Kontakt befindlichen Körpern ab. Sie wächst proportional mit der Kontaktfläche

$$F_r \propto A, \quad (39)$$

wobei A die tatsächliche Kontaktfläche ist, welche sich als Summe aller Mikrokontaktflächen ergibt. Die Anzahl der Mikrokontakte wächst mit der Lastkraft, $\sim F_l$ erhalten wir

$$A \propto F_l. \quad (40)$$

Aus Gleichung (39) und Gleichung (40) folgt

$$F_r = \mu F_l, \quad (41)$$

mit μ als Reibungskoeffizienten.

Im Wesentlichen bewirken die Reibungskräfte (sie wirken in y -Richtung auf den Apex der Spitze) eine Drehung des Cantilevers. Folglich wird diese Kraft gemessen, indem die Verdrehung des Cantilevers detektiert wird, während die Spitze über die Probe vor- und zurück gerastert wird. Das komplexe Ansprechverhalten des Cantilevers macht es schwierig, absolute Kräfte zu messen. Aus der großen Zahl an Versuchen, die bisher durchgeführt wurden, lässt sich jedoch schließen, dass sie in der Größenordnung von 10^{-10} bis 10^{-9} N liegen, wenn die Lastkraft keine Störung der Oberfläche verursacht. Das Abfahren in Hin- und Rückrichtung führt zu einer Hysteresekurve (Abb. 31). Wird die Lastkraft verringert, so verringert sich auch die statische Reibung, was dazu führt, dass die Hysteresekurve eine kleinere Fläche einschließt.

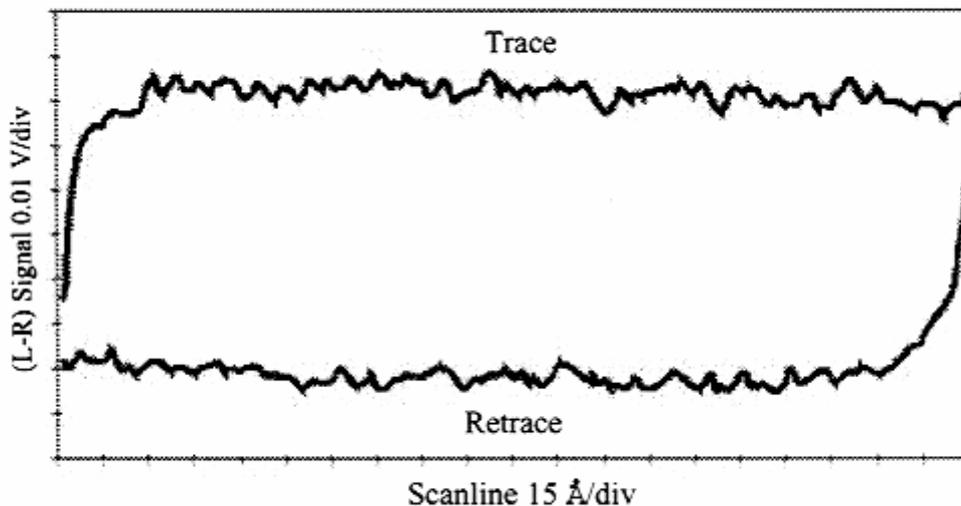


Abb. 36: Hysteresekurve, entstanden durch Abfahren der Probenoberfläche in Hin- und Rückrichtung.

Um Reibungskräfte im Kontaktmodus zu quantifizieren, sollen ebenfalls verschiedene Spitzen und Proben vermessen werden. Reibungskräfte entstehen, wenn zwei Körper sich in relativer Bewegung zueinander befinden.

Hierbei sollten weiche Cantilever Verwendung finden, um eine dann mögliche Torsion (laterale Verbiegung) aufzuzeichnen. Mit der verwendeten Vierquadrantenphotodiode ist dies ohne weitere Hilfsmittel in horizontaler und vertikaler Richtung möglich.

4.7 Dynamische Kraftmikroskopie

Die dynamische Kraftmikroskopie ist wie bereits erwähnt sensitiv auf den Gradienten der Kraft. Es ergab sich bei empfindlichen Proben die Notwendigkeit einer zerstörungsfreien Abbildung durch Übergang zum non-contact-regime.

Dabei wird oft der cantilever in Resonanz angeregt und die Modifikation aufgrund des Gradienten, die sich in einer effektiven Kraftkonstanten widerspiegelt, aufgezeichnet. Unter Verwendung von lock-in-Techniken kann sogar phasensensitiv die Verschiebung vermessen werden.

Nachteil ist der größere Arbeitsabstand Spitze-Sonde, der sich in einer größeren Mittelung und damit verringerter Auflösung widerspiegelt.

Aus diesem Grunde wurde von der DI GmbH das sogenannte tapping erfunden, bei dem die Spitze in Resonanz schwingt und bei jedem Zyklus die Probe definiert berührt. Dies resultiert in einer hohen, nicht destruktiven Auflösung.

Wir werden dieselbe Probe mit den verschiedenen Moden abbilden, um zu einer für die ausgewählte Probe und Spitze optimale Abbildungsmethode zu finden und dies auch theoretisch begründen zu können.

4.8 Magnetkraftmikroskopie

Es sollen unter Zugrundelegung der mikromagnetischen Theorie die magnetischen Domänen verschiedener high-tech Materialien abgebildet und interpretiert werden.

Dabei werden einmal praktisch die bits einer Festplatte visualisiert. Dies wird mit der Dichte der bits in einem Datenband verglichen und auf mögliche Schwachstellen beim Herstellungsprozeß hingewiesen. Speziell werden wir Fehler beim Beschreiben der Festplatten durch den Festplattenkopf suchen und deren Art interpretieren.

Wir weisen auch in diesem Zusammenhang auf die in unserer Arbeitsgruppe verifizierte Möglichkeit der Modifikation der magnetischen Struktur durch das magnetische Moment der Spitze bzw. durch mechanische Veränderung hin. Die dabei verwendeten Spitzen werden ausschließlich in der Gruppe selbst hergestellt und sind in einem eigenen Kapitel beschrieben (siehe Abschnitt 3.5).

5. Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett 49, 57 (1982); G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 50, 120 (1983).
- [2] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 920 (1986).
- [3] A. Messiah, *Quantenmechanik I*, 94-95, Walter de Gruyter Verlag (1976).
- [4] R.H. Fowler und L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. (London) A119, 173 (1928).
- [5] B. D. Josephson, Phys. Lett. 1, 251 (1962).
- [6] B. D. Josephson, Rev. Mod. Phys. 46, 251 (1974).
- [7] T. Meyer-Kukuk, *Atomphysik*, Teubner Verlag (1985).
- [8] J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 50, 1998 (1983)
- [9] R. M. Feenstra, Phys. Rev. Lett. 63, 1412 (1989).
- [10] Kittel, Festkörperphysik, Oldenbourg-Verlag (1988).

Die folgenden Lehrbücher über Oberflächenphysik und Rastersondenmikroskopie können Ihnen einen guten Überblick über oberflächenanalytische Methoden, deren Anwendung und theoretischen Aspekten liefern. Anmerkung: Die Bücher sind in der Arbeitsgruppe Hartmann verfügbar – fragen Sie den Assistenten.

- G. L. Timp, *Nanotechnology*, Springer-Verlag (1998).
- H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids* (2nd ed.), Springer-Verlag (1993).
- R. Wiesendanger, H.J. Güntherodt (eds.), *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer Series in Surface Science 20, Springer -Verlag (1992).
- R. Wiesendanger, H.J. Güntherodt (eds.), *Scanning Tunneling Microscopy II*, Springer Series in Surface Science 28, Springer -Verlag (1992).
- R. Wiesendanger, H.J. Güntherodt (eds.), *Scanning Tunneling Microscopy III*, Springer Series in Surface Science 29, Springer -Verlag (1992).
- D.A. Bonnell (ed.), *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy - Theory, Technique and Applications*, VCH Publishers (1993).
- M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart (1991).
- R. Wiesendanger: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press 1994.
- U. Hartmann: *Nanobiotechnologie: Eine Basistechnologie des 21. Jahrhunderts: Zentrale für Produktivität und Technologie Saar e. V.*, (2001)
- Digital Instruments: Training Notebook, 1998.
- Digital Instruments: Application Notes, 2000.
- U. Hartmann: *An Introduction to Atomic Force Microscopy and Related Methods*, Topometrix 1997 (Internet-homepage Arbeitsgruppe Hartmann).
- D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, Oxford (1991).

Die Geschichte der Entwicklung der STM-Technik ist im Nobel-Vortrag von Binnig und Rohrer ausführlich dargestellt: G. Binnig und H. Rohrer, Rev. Mod. Phys. 59 (1987) 615.

6. Aufgaben und Fragen

Dieser Versuch zerfällt in zwei Teile, die an zwei Nachmittagen bearbeitet werden können:

1.) STM-Messungen in der UHV-Kammer

2.) AFM/MFM-Messungen mit dem VEECO/DI NANOSCOPE IIIa/IV

Die Planung des Versuchs muss unbedingt mit dem zuständigen Assistenten abgesprochen werden (Belegungsplan der Instrumente!).

Zu 1.) STM-Messungen in der UHV-Kammer

Zunächst erfolgt eine Einweisung in das Arbeiten unter UHV-Bedingungen durch den Assistenten. Schleusen Sie dann die vorbereitete Goldprobe in die UHV-Kammer ein. Die Justierung des Tunnelmikroskops erfolgt ausschließlich durch den Assistenten!

Versuch 1-STM:

Bilden Sie die Oberfläche der gesputterten Gold-Graphit-Probe mit dem Rastertunnelmikroskop ab. Wählen Sie verschiedene Scanbereiche (Bildgröße) und achten Sie dabei auf die Stufen und Terrassen der Oberfläche. Wählen Sie einen relativ glatten Bereich (Terrasse) der Oberfläche aus. Bestimmen sie anhand ihrer Aufnahmen die Größe der Goldinseln.

Versuch 2 – STS:

Nehmen Sie mehrere I/V-Kennlinie auf einer Goldinsel auf der Probenoberfläche auf und berechnen sie die gemittelte Kennlinie. Bestimmen sie daraus die dI/dV-Kennlinie. Erklären Sie die Strukturen der beiden Kennlinien. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der dI/dV-Kennlinie und der lokalen elektronischen Zustandsdichte der Probe?

Zu 2.) AFM/MFM-Messungen mit dem VEECO/DI NANOSCOPE IIIa

Versuch 3:

Aufnahme von Kraft-Abstands- und Amplituden-Abstands-Kurven

Um einen geeigneten Setpoint zu finden, nehmen Sie üblicherweise vor jeder Messung Kraft-Abstands-Kurven bzw. Amplituden-Abstands-Kurven auf.

Beginnen Sie diesen Versuchsteil mit einer Eichprobe.

(3.1) Verwenden Sie je einen weichen und einen harten Cantilever für die Aufnahme einer Kraft-Abstands-Kurve, vergleichen und erläutern Sie die Ergebnisse!

(3.2) Nehmen Sie nun mit dem harten Cantilever eine Amplituden-Abstands-Kurve auf! Wie kann man eine Amplituden-Abstands-Kurve an Hand einer Kraft-Abstands-Kurve erläutern?

(3.3) Welche Cantilever würden Sie für eine sehr weiche Probe (z.B. Polymerprobe) bzw. sehr harte Probe (z.B. Siliziumprobe) verwenden? Erläutern Sie Ihre Wahl!

Versuch 4:

Ausmessen der Oberfläche eines schmelztexturierten Hochtemperatur-Supraleiters

(4.1) Erzeugen Sie ein Topographie-Bild der Oberfläche in einem grösseren Bereich (10 x 10 μm), und wählen Sie daraus eine Stelle, an der einzelne 211-Partikel zu erkennen sind. Nehmen Sie nun ein weiteres Bild mit grösserem Massstab auf.

(4.2) Bestimmen Sie anhand der Bilder eine Grössenverteilung der 211-Partikel.

Versuch 5:

Lateral-Kraftmikroskopie

Verwenden Sie hierzu ebenfalls die Oberfläche des Hochtemperatur-Supraleiters. Diskutieren Sie die Unterschiede des Lateral-Kraft-Bildes zum vorherigen Bild.

Versuch 6:

MFM-Messungen an einer Festplatte

Der Zweck dieses Experimentes ist es, das Prinzip einer Festplatte anhand einer wichtigen Anwendung der MFM-Technik näher kennenzulernen.

- 1) Austauschen des Cantilevers in einen MFM Cantilever
- 2) Einbauen eines Festplattenstücks in das MFM
- 3) In einem ersten Schritt benutzen wir den normalen tapping mode, um ein topographisches Bild der Festplattenoberfläche zu erhalten
- 4) Jetzt kann in den lift mode umgeschaltet werden, um topographische und MFM-Bilder gleichzeitig aufzunehmen
- 5) Ändern Sie die Spitzenentfernung "lift height" im lift mode und wiederholen Sie die MFM-Messung. Wie ändert sich die Abbildungsqualität dadurch? Die optimale Spitzenentfernung wird ermittelt, indem mehrere Bilder aufgenommen werden, bis eine optimale Bildqualität erreicht ist; ausserdem ist zu beachten, dass der Einfluss der Spitze auf die Bildqualität gering bleiben muss. Messen Sie die Grösse der Bits auf der Festplatte aus, und geben Sie eine Abschätzung der lateralen Auflösung des AFM/MFM in dieser optimalen Konfiguration.

Diskussion:

- 1) Wie separiert man topographische und magnetische Daten? Was bedeutet "Lift mode" und was ist der Beitrag dieses Modus?
- 2) Beschreiben Sie das Prinzip, um die Spitzenentfernung so einzustellen, dass die Bildqualität optimal wird!
- 3) Wie kann man die Kapazität einer Festplatte anhand der im MFM gemessenen Bitgrösse abschätzen? Wie würde ein MFM-Bild aussehen, wenn die Festplatte einen Defekt aufweist?
- 4) Warum ist die erzielte Auflösung im Topographie-Modus schlechter als bei Verwendung eines "normalen" AFM Si-tips?

Falls es Ihre Zeit noch zuläßt, besteht die Möglichkeit, einen Versuch zur Nanomodifikation einer Gold-Oberfläche durchzuführen.

Versuch 7:

Nanomodifikation einer Goldoberfläche im Kontaktmodus

Einbau eines harten Cantilevers (wird vom Betreuer justiert).

Die Nanomodifikation wird durch Erhöhen und Erniedrigen der Kraft während eines scans durchgeführt. Um eine Sternstruktur zu erzielen, wird ausserdem noch die Scanrichtung entsprechend gedreht.

Bilden Sie die erzielte Modifikation mit einer AFM-Messung ab. Diskutieren Sie die Resultate.

Fragen

1. Berechnen Sie für ein STM den Tunnelstrom für einen Abstand zwischen Spitze und Probe von $d = 0,5 \text{ nm}$ und einer Tunnelspannung von $U = 2 \text{ V}$. Nehmen Sie dabei eine mittlere Barrierenhöhe von 4 eV und eine effektive Elektrodenfläche von $0,1 \text{ nm}^2$ an. Vergrößern Sie den Abstand zwischen Spitze und Probe um $0,1 \text{ nm}$. Welcher Wert ergibt sich dann für den Tunnelstrom und was bedeutet das Ergebnis für die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms?

2. a.) Leiten Sie einen Ausdruck für die Verschiebung der Resonanzfrequenz des Cantilevers her, wobei Sie in Gleichung (32) annehmen dürfen: $\mathbf{M}_{\text{cantilever}} = (0 \ 0 \ M)$ und die Schwingungsrichtung des Cantilevers befindet sich in z-Richtung. Stellen Sie den Ausdruck in Termen proportional zu H_z und der 1. und 2. Ableitung von H_z nach z (Probenfeld) dar.

 b.) Eine Festplatte ist wie in Abb. 21 magnetisiert. Berechnen Sie H_z und die 1. und 2. Ableitung von x und z exemplarisch an einer Domänenwand. Der Magnetisierungswechsel erfolge in Form eines Sprunges von $-M$ nach M . Das Medium dehne sich in y -Richtung von $-\infty$ nach $+\infty$ und in z -Richtung von $-a$ bis 0 aus.

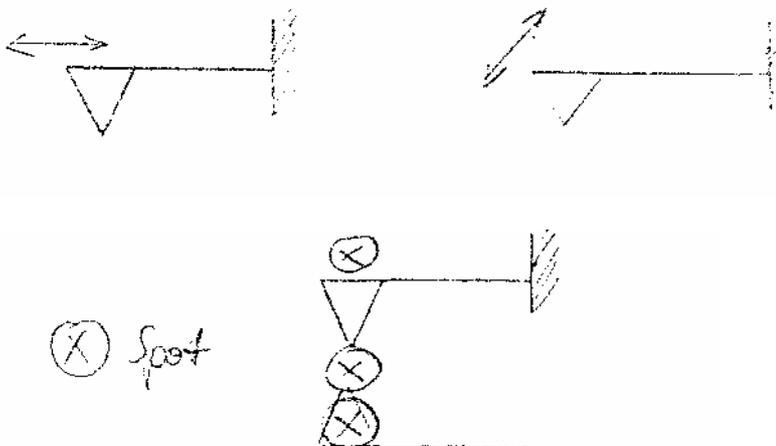
 c.) Diskutieren Sie die Resonanzverschiebung des Cantilevers über einer Festplatte. Welchen Einfluss hat die Spitzenmagnetisierung (unterschiedliche Gewichtung von H_z und Ableitungen), Abstand der Spitze von der Probe und Dicke des magnetisierten Bereichs der Festplatte. Welcher Sondentyp entspricht dieser unterschiedlichen Gewichtung?

(Tip: Mit Maple geht's ziemlich gut, bei Aufgabenteil (b) erst nach den ungestrichenen Koordinaten ableiten, dann integrieren, wobei $H = \Delta\Phi$).

7. Anhänge

Kurzbeschreibung der Meßanleitung für das Multimode Nanoscope IIIA

1. Einschalten der gesamten Konfiguration an der Stromversorgungsleiste. Der Rechner meldet sich mit: `spm>`, Starten des Programms mit `spm>z`.
2. Kleben Sie die Probe mit einem Graphitpad auf einen Probenhalter auf und setzen Sie den Probenteller in den Scanner ein. Der Cantilever wird vom Praktikumsbetreuer eingesetzt.
3. Am Gerät sollte der Auswahlschalter für die Betriebsart zunächst für die Justage von Laserspot und Photodiode und die Messungen im Kontaktmodus auf *AFM/LFM* stehen.
4. Die Mikrometerschrauben am Gerät sollten Sie weit nach oben bewegen, damit der Cantilever beim Aufsetzen des Meßkopfes nicht abbricht. Stecken Sie den Stecker des Meßkopfes in die dafür vorgesehene Buchse. Falls der Meßkopf schief aufsitzt, fahren Sie den Motor hoch (Position Schalter *up*) und die Schrauben gegebenenfalls etwas herunter. Beachten Sie: Auch hierbei sollte der Cantilever noch weit von der Oberfläche entfernt sein!
5. Stellen Sie das optische Mikroskop zur Beobachtung auf den Cantilever ein und nahem Sie den Cantilever mit den Mikrometerschrauben an die Probe an. Beobachten Sie dabei das Spiegelbild des Cantilevers auf der Probe. Falls Sie das Gefühl haben, dass Sie sehr nahe angenähert haben, jedoch immer noch nicht ein Spiegelbild sehen, "rufen Sie um Hilfe".
6. Beginnen Sie nun, den Laserspot auf den Cantilever zu justieren. Dazu stehen Ihnen zwei mit 1 und 2 bezeichneten Schrauben zur Verfügung. Für die Justage sollten Sie noch wissen, was die Meßgeräte am Rastersondenmikroskop anzeigen: Die obere Anzeige gibt Ihnen das (T-B)-Signal der Photodiode. Die untere Anzeige ist in zwei Anzeigen unterteilt. Die Mitte der unteren Anzeige gibt Ihnen das (L-R)-Signal, der äußere Ring zeigt Ihnen das Summensignal (=Gesamtintensität) an. Schraube 1 bewegt den Laserspot parallel zur Längsachse des Cantilevers, Schraube 2 senkrecht dazu. Bei der Justage beobachten sie bitte das Summensignal, das maximiert werden sollte ("Gudd fill helft fill"). Sollten Sie einmal kein großes Signal erhalten, ist ein Summensignal ab 1.2 V jedoch auch zum Messen ausreichend. Bei Beobachtung durch das optische Mikroskop haben Sie nun folgendes Bild:



7. Sie sollten nun die Signale mit den Schrauben, die mit 3 und 4 bezeichnet sind und die Photodiode bewegen, auf Null abgleichen (*Warum?*). Schraube 3 bewegt die Photodiode nach oben und unten, Schraube 4 bewegt sie nach links und rechts.

Wenn die Signale auf Null abgeglichen sind, können Sie mit den Messungen beginnen. Der Filename wird Ihnen vom Praktikumsbetreuer eingestellt.

8. Kontaktmessungen:

Fahren Sie den Cantilever mit dem Motor (Stellung *down*) etwas näher an die Probe heran, bis sich die Lichtspots "berühren". Im Menue des Programms (*Other controls*) sollte jetzt bei *AFM mode* die Option *contact* gewählt werden. Stellen Sie im Menue den *Setpoint* auf ca. 0.5. Setzen Sie *scan size* und *offsets* auf 0, *rate* auf 1 Hz. Jetzt können Sie den Cantilever an die Probe annähern, indem Sie einen *Tip Approach* starten (entweder aus Menue oder in Menueleiste *Spitze mit Pfeil nach unten* wählen). Sie können dann Ihre $F(z)$ -Kurven aufnehmen (Menue *View, Force mode, Calibration*) und den *Setpoint* gegebenenfalls optimieren. Im Modus *LineScan* (in Menueleiste) können Sie die Regelparameter (*integral, proportional*) gegebenenfalls optimieren, so dass Sie zunächst stabile Rasterlinien erhalten.. Mit *View* und Wahl von *Image mode* können Sie nun Ihr erstes AFM-Bild aufnehmen, nachdem Sie sie geeignete *scan size* eingestellt haben.

9. "Non-Contact"-Messungen: Haben Sie die Detektionsoptik optimal eingestellt, stellen Sie den Wahlschalter für die Betriebsart am Gerät auf *TM AFM*. Die Anzeige des oberen Meßgerätes springt nun auf einen bestimmten Wert, der nach Anregung des Cantilevers der Anregungsamplitude proportional ist. Im Meßprogramm stellen Sie im Menue *Other controls* nun unter *AFM mode* den Betrieb auf *Tapping* um. Die Cantilever wird jetzt mit der im Programm eingestellten *Drive Frequency* und *Drive Amplitude* zum Schwingen angeregt. Setzen Sie *scan size* und *offsets* auf 0, *rate* auf 1 Hz. Sie müssen nun noch die Resonanzfrequenz des Cantilevers finden. Dazu befindet sich in der Menueleiste des Programms eine *Stimmgabel*, die Sie mit der Maus anklicken und die Option *Auto Tune* durchführen. Sie sehen dann eine Resonanzkurve mit zugehöriger Phase. Schreiben Sie die Resonanzfrequenz auf und schließen Sie das Menuefenster. Nähern Sie jetzt etwas weiter mit den Mikrometerschrauben an (Achtung: Lassen Sie den Betreuer diesen Vorgang beobachten) und nähern Sie anschließend durch das Icon *Spitze nach unten* (Menueleiste) an. Bevor Sie mit dem Abbilden beginnen, sollten Sie im Menue *View, Force mode, Calibration* zunächst eine Amplituden-Abstands-Kurve aufnehmen (siehe Versuchsanleitung). Mit *View* und Wahl von *Image mode* können Sie nun auch wieder Ihr erstes "Non-Contact"-Bild aufnehmen, nachdem Sie die geeignete *scan size* eingestellt haben.

MFM Operation Manual

- (1) Turn on the general power for AFM/MFM computer;
- (2) Turn on the power for 'Nanoscope IIIa' controller;
- (3) Then turn on the computer and run the AFM/MFM software by the following two steps:
- (4) C:>cd SPM4.31,Enter; C:\SPM4.31>z, Enter; an 'di' screen mark will appear, then click the icon for microscope,one can see SPM control screen.
- (5) On the SPM control screen, some icons are presented on the top of the screen and several Real-time control panels are orgnized according to common tasks (for example: Scan controls, Feekback controls, and so on). Please click the icon Microscope, then click the option 'profile' in the manual to choose MFM and Load, and click the option 'Scanner' in the manual to choose the scanner in this experimnt: 2455J for large range scanner; 2460e for small range one.
- (6) Please mount the scanner and make sure that it is flat and stable, then mount sample holder on the scanner,and put the sample on the sample holder;
- (7) Please mount the MFM cantilever(with tip) in the cantilever holder, make sure the cantilever is stably pressed and fit well to the channel of cantilever holder, and then, put the cantilever holder inside the AFM/MFM head and press it tightly by adjusting the button in the back of head;
- (8) Adjust the two buttons on the bottom of the scanner as well as up/down screw to gurantee MFM tip will not touch to the sample after mounting the head, then, mount the head with cantilever holder by the two springs. Make sure the head is stably mounted;
- (9) Put the 'mode-choose switch' in the AFM/MFM mode, and adjust two buttons (for the laser beam position) on the top of the head to make sure the laser beam on the end of cantilever backside by moving it along X and Y direction;
- (10) Adjust the reflection Mirror to get strong signal (reflected) from photo diode, in the mean time, the fine-adjustment of the 'laser beam position' on the cantilever by the two buttons is helpful to get the maximum deflected signal. Normally, the maximum signal (Sum) can reach beyond 6.0V;
- (11) Adjust two buttons on the top and back of the head to mininize spatial difference of deflected signal on the photodiode. Make 'out signal' close to 0 V and vertical and Horizontal Difference close to 0;
- (12) Put the 'Mode-choose switch' on the 'tapping mode'.
- (13) Click the icon on the top of control screen for cantilever-tuning,and then click 'Auto Tune' ,one can see the mechanical resonance curve on the second computer monitor, then go back to control screen; if not, one should readjust laser position on the cantilever to get the maximum deflected signal or even re-mounting the MFM cantilever.
- (14) Adjust the two buttons at the bottom of the scanner and 'up/down' switch to make the MFM tip close to sample surface. From the telescope, you can roughly judge the distance between tip and sample surface by observing the position of laser spot and it's mirror deflection.

- (15) Choose the area on your sample surface where you want to do MFM measurement by adjusting the two screws on the head. Input the parameters in scanning control panel.
- (16) Set the scan range of the AFM to 0(zero) before you do any tip approach, this will help you to adjust the scan parameters later.
- (17) Click the icon for approach on the control screen, the MFM tip will approach to the surface automatically until the selected parameters (setpoint, etc.) are reached.
- (18) Adjust the following three parameters: 'integral gain', 'proportional gain' and 'amplitude setpoint' in the feedback panel to get curves of trace and retrace are stable and they are totally overlapped. If not, one must lift the tip and redo the steps from step 7, or even remount the tips. One can change the other parameters in the scanning control channel, as well as interleave panels to see the image clearer, the tip-sample distance is important to improve MFM imaging. One can choose smaller area to observe the details by clicking 'zoom in' and 'execute' icons.
- (19) After the trace-retrace curves are adjusted perfectly, you can go to normal 2-D image mode and choose a suitable scan range (say 20 μm) to begin the measurement.
- (20) Open the second channel as "Phase" detecting channel. This signal is used to be the MFM signal measurement.
- (21) Set the "Interleave mode" enable. "Lift start height" at about 150 nm, "Lift scan height" at 100 nm.
- (22) One can capture the image by clicking the icon for capture, then the MFM image is saved in the temporary disk i: ; One can modify MFM images on/off line and export these images as .tiff files.
- (23) After you capture the images and finish your MFM measurement, one lifts the tip automatically by clicking the corresponding icon.
- (24) Manually lift the MFM tip by the two buttons in the scanner and 'up/down' switch, notice 'clockwise' for tip down and 'anti-clockwise' for tip up.
- (25) Put down the head and take out the MFM tip from cantilever holder.
- (26) Put the 'mode switch' on the STM mode, turn off the controller computer.

If you want to know AFM instrument in details, please read its 'Command Reference Manual' and ask the supervisor.

(27) **Steps to be followed in order to use the UHV-STM**

1. Open the load lock chamber. Install the sample holder with the sample to be studied and then close the load lock chamber again.
2. Open the water tap for turbo pump .
3. Switch on the turbo pump for evacuating the load lock chamber.
4. Wait 30 minutes until the pressure in load lock chamber reaches 10^{-3} mbar
5. Open the valve between the load lock chamber and the preparation chamber and load the sample in manipulator. Close the valve again. Switch off the turbo pump.
6. Using the wobblestick take the sample from manipulator and insert it in STM.
7. Switch on the main power of the STM electronics.
8. Turn on the computer and start the SPM program.
9. Open the *Measurement Control* window.
10. Adjust the CCD camera and a light source such that both, the tip and the sample, appear bright on the screen.
11. Switch to *Backward* on the remote box.
12. Operate the push buttons on the remote box (-Z = towards the sample, +Z = away from the sample) until the tip appears close to the sample edge.
13. If the mirror image of the tip cannot be seen on the sample: press the +Y/-Y buttons on the remote box to enlarge the virtual distance between the tip and the sample.
14. Repeat steps 12 and 13 until you see the tip and its mirror image on the sample.
15. Bring tip and sample as close as possible without mechanical contact.
16. Use the +X/-X and +Y/-Y buttons to select the scanning area.
17. Adjust tunneling current and gap voltage in the *Measurement Control* window.
18. On the remote box switch to *Autoapproach*, increase the *Step Size* to “10” and press the *Start* button.
19. When the tip is close enough a tunneling current will be detected and the *Autoapproach* stops.
20. Start a measurement.
21. Configure the on-line display to suit your needs.
22. Fine-adjust the loop gain and possibly the current setpoint and gap voltage.
23. To save a running measurement press the *Store* button. The file will be saved at the end of the scan.
24. After saving the measured data one can open it and do the necessary image processing. After image processing the final file can be saved as .tiff or .bmp.

25. After finishing your STM measurement retract the tip several coarses back and close the SPM program.
26. Switch off the main power of the STM electronics.