



# Kapitel 1

## Einleitung

In den drei Jahrzehnten seit der Entwicklung der Rastersondenmethoden haben sich diese zu einem wichtigen Instrument in der hochauflösenden Oberflächenanalyse entwickelt. Breitere Anwendung in der industriellen Forschung und bei der Abbildung nichtphysikalischer Proben, zum Beispiel in der Biotechnologie, findet hierbei das Rasterkraftmikroskop (RKM), das im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop (RTM) nicht auf leitende Probensysteme beschränkt ist. In der universitären Grundlagenforschung nanoskaliger physikalischer Systeme hingegen ist das RTM sehr viel verbreiteter, was unter anderem daran liegt, dass Messungen mit dem RTM wegen der größeren Abstandsabhängigkeit des Regelparameters und des weniger komplexen Regelkreises etwas weniger aufwendig sind. Das Konzept des RKM ist in der Vergangenheit für die Detektion verschiedenartiger Kräfte (Reibungskräfte, elektro- und magnetostatische Kräfte etc.) modifiziert worden.

Die spinsensitive Abbildung von Oberflächen mit atomarer Auflösung ist sowohl mit dem RTM, als auch mit dem RKM möglich. Diese Techniken werden als Spin-Polarisierte RTM (SP-RTM) und Magnetische Austauschkraftmikroskopie (MA-RKM) bezeichnet. Für deren Demonstration war es notwendig das Mikroskop im Ultrahochvakuum (UHV) (SP-RTM) [1] bzw. sogar bei einer Temperatur von 8 K in einem Magnetfeld von 5 T zu betreiben (MA-RKM) [2]. Die Entwicklung von RTM und RKM hin zu Instrumenten, die bei Temperaturen von weniger als 50 mK und in starken Magnetfeldern betrieben werden können, soll im Folgenden kurz skizziert werden, wobei das RTM hier stets die Vorreiterrolle einnahm.

Das RTM wurde 1981 erfunden [3] und bereits 1986 in Ultrahochvakuum-Umgebung (UHV) betrieben [4], dem Jahr der Entwicklung des RKM [5]. Im Jahr 1987 wurde zum ersten Mal ein RTM in einen He<sup>3</sup>-Verdampfungskryostaten integriert, der zudem mit einem Magneten mit einer maximalen Feldstärke von 8 T ausgestattet war [6]. Die Entwicklung des ersten RKM für UHV und tiefe Temperaturen ( $T = 4,2$  K) gelang im Jahr 1991 [7]. Obwohl die Zahl der entwickelten RTM [8–10] und RKM [11, 12], die mit einem Mischungskryostaten kombiniert werden, in den letzten Jahren stark zugenommen hat, so ist doch bis heute keine RKM-Messung mit atomarer Auflösung bei Temperaturen niedriger als 4,2 K, der Temperatur von flüs-

sigem Helium bei Normaldruck, gelungen, auch wenn dies für ein RTM kombiniert mit einem Mischungskryostat schon 2001 dokumentiert wurde.

Die Messung von spin-polarisierten Elektronen mit dem SP-RTM wurde bereits 1990 dokumentiert [1]. Ein Jahr später wurde die MA-RKM vorgeschlagen [13], die Realisierung gelang jedoch erst im Jahr 2007 [2]. In der vorliegenden Arbeit wird nun zum ersten Mal eine atomar aufgelöste Messung mit einem RKM bei Temperaturen unterhalb von 4,2 K präsentiert. Verwendet wurde hierfür ein He<sup>3</sup>-Verdampfungskryostat, der über ein Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche von bis zu 10 T verfügt und für spätere Untersuchungen von atomaren Strukturen mit der MA-RKM vorgesehen ist.

RTM bei tiefen Temperaturen eröffnet zum einen die Möglichkeit Probensysteme zu untersuchen, die bei höheren Temperaturen nicht stabil wären. Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür ist die Anordnung von einzelnen Atomen mit einem RTM zu einem Bauteil, mit dem die erste Demonstration eines spinbasierten logischen Elementes gelang [14]. Diese Arbeit, durchgeführt bei ca. 300 mK, wäre durch höhere Probentemperaturen mit Sicherheit erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht worden. Außerdem steigt die Energieauflösung beim RTM  $\sim T$  [15], so dass die Sensitivität des Gerätes mit fallender Temperatur zunimmt. Ein Beispiel für die hierdurch eröffneten Möglichkeiten ist die Untersuchung der magnetischen Wechselwirkung einzelner Atome (hier: Co-Atome) mit einer magnetischen Struktur [16].

Auch für die MA-RKM eröffnen niedrigere Temperaturen neue Möglichkeiten. Die Abbildung atomarer magnetischer Momente gelang bis dato auf der (001)-Oberfläche eines NiO-Einkristalls [2,17] und einer Monolage Eisen auf einem W(001)-Einkristall [18]. Reizvoll wäre die Anwendung der MA-RKM auf die Untersuchung von einzelnen magnetischen Atomen oder Molekülen auszuweiten. Es erscheint jedoch fraglich, ob es möglich ist diese auf isolierenden Substraten, wegen der größeren Mobilität im Vergleich zu Metallproben, bei Temperaturen von mehr als 4 K zu untersuchen. Wahrscheinlich ist, dass für die meisten Probensysteme die Adatome oder Moleküle selbst bei Temperaturen von 4 K Inseln bilden oder sich an den Stufenkanten anlagern. Zudem kann das magnetische Signal der unterschiedlichen Ausrichtung antiparalleler Spins in der MA-RKM im Bereich des Auflösungsvermögens des Mikroskops liegen [2], so dass es von großem Interesse wäre, dieses für entsprechende Systeme zu verbessern. Nach [19] skaliert das Auflösungsvermögen des Kraftgradienten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten dynamischen RKM  $\sim \sqrt{T}$ .

Die vorliegende Arbeit behandelt den Aufbau und die Charakterisierung eines 300mK-RKM. Hierfür wird zu Beginn die Theorie der dynamischen RKM behandelt und die auftretenden Kraftbeiträge diskutiert. Die im Rahmen dieser Arbeit konzipierte UHV-Anlage sowie der Kryostat werden vorgestellt und das Rasterkraftmikroskop, welches von Henning von Allwörden entwickelt und gebaut wurde [20], wird erläutert. Außerdem wird das System charakterisiert, dazu gehört der Test des Kryostaten, der Präparationseinrichtungen an der UHV-Anlage und des Mikroskops mit der Demonstration von atomarer Auflösung bei der Basistemperatur des Kryostaten. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Temperatur des Sensors, der das Auflösungsvermögen des Mikroskops bestimmt. Da der Sensor mit großer Wahrscheinlichkeit wegen

des Wärmeeintrags durch das Detektionssystem (Fabry-Pérot-Interferometer) eine höhere Temperatur als das Mikroskop besitzt, ist die Bestimmung seiner Temperatur über die Messung der thermisch angeregten Bewegung für die Charakterisierung des Systems von großer Bedeutung. Erschwert wird diese Messung zudem durch die Wechselwirkung des Sensors mit dem Lichtfeld des Interferometers. Die auftretenden Einflüsse werden diskutiert und ein Verfahren zur Bestimmung der Federbalkentemperatur eingeführt. Abschließend wird die Temperatur des in diesem System und einem in einer bei 8 K betriebenen Anlage verwendeten Sensors bestimmt und mit Simulationen verglichen, wobei eine sehr gute Übereinstimmung gefunden wurde.



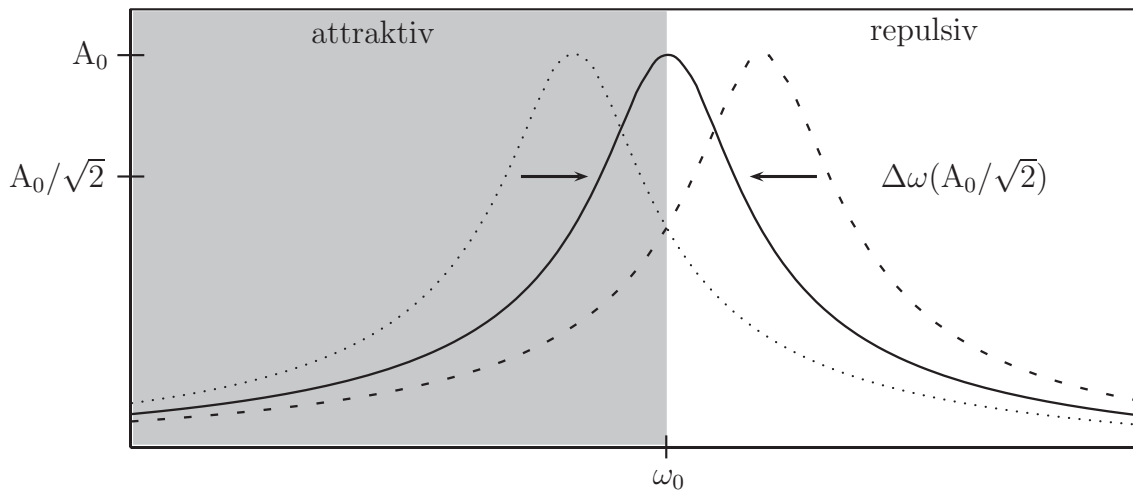


## Kapitel 2

# Theorie der Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (RKM) basiert auf der Idee, die Kraft zwischen einer scharfen Spitze, die als Sonde benutzt wird, und einer Oberfläche zu detektieren. Die Oberfläche wird hierbei mit der Sonde zeilenweise abgerastert. Das Höhensignal ergibt sich aus der Stärke der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, so dass man ein dreidimensionales Abbild der Oberfläche erhält. Die Spitze ist am Ende eines flexiblen Federbalkens (engl. *Cantilever*) platziert, welcher durch die Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche eine Verbiegung erfährt. Dies wird als statischer Modus der RKM bezeichnet. Spitze und Federbalken bestehen typischerweise aus Silizium, das mit einer nativen oder auch durch den Herstellungsprozess bedingten Oxidschicht überzogen ist. Wird die Auslenkung des Federbalkens detektiert, so kann mittels des Hooke'schen Gesetzes die Gesamtkraft bestimmt werden. Die Einfachheit des zu Grunde liegenden Messprinzips sowie die Tatsache, dass das RKM nicht auf leitfähige Proben beschränkt ist, haben dafür gesorgt, dass das RKM sich in den Jahren nach seiner Entwicklung sehr schnell weiterentwickelt hat und für vielfältige Anforderungen adaptiert wurde. So können zum Beispiel durch Beschichtung der Spitze mit magnetischem Material auch die zwischen Spitze und Probe wirkenden magnetischen Kräfte detektiert werden (*Magnetic Force Microscopy* (MFM) [19]).

Der statische Modus der Rasterkraftmikroskopie erlaubt jedoch nicht, die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte bei Abständen zu messen, die einen gewissen Grenzwert unterschreiten: Da der Gradient der zwischen Spitze und Probe wirkenden Kraft zu kleineren Spitze-Probe-Abständen hin zunimmt, wird die Spitze plötzlich auf die Probe springen (Spitze und Probe befinden sich dann im Gleichgewichtsabstand), sobald der Kraftgradient größer als die Federkonstante des Federbalkens ist. In dem dadurch nicht zugänglichen Bereich wirken insbesondere die kurzreichweitigen interatomaren Kräfte, die für atomar aufgelöste Messungen von großem Interesse sind. Dieses Problem kann durch die Verwendung harter Federbalken gelöst werden, was jedoch wegen der höheren Federkonstanten zu einem Verlust an Sensitivität führt. Daher wurde ein alternatives Verfahren entwickelt, bei dem es



**Abbildung 2.1:** Resonanzkurve eines harmonischen Oszillators mit Resonanzfrequenz  $\omega_0$  und Amplitude  $A_0$  und deren Änderung in einem attraktiven (repulsiven) Potential zu niedrigeren (höheren) Resonanzfrequenzen. Die Güte  $Q$  des Oszillators kann berechnet werden aus  $\omega_0$  und der Breite der Kurve am 3dB-Punkt  $\Delta\omega(A_0/\sqrt{2})$ .

nicht zum Kontakt zwischen Spitze und Probe kommt: die dynamische Rasterkraftmikroskopie.

Hierbei wird der Federbalken bei oder in der Nähe seiner Resonanzfrequenz oszilliert. Ist das Produkt aus Oszillationsamplitude und Federkonstante größer als die maximal zwischen Spitze und Probe auftretende Kraft, so ist ein Einspringen der Spitze auf die Probe ausgeschlossen [21]. Es können Rückschlüsse über die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte entweder aus der Änderung von Amplitude oder Phase der Oszillation (Amplitudenmodulation (AM-RKM) [22]) oder aus der Änderung der Resonanzfrequenz (Frequenzmodulation (FM-RKM) [23]) im Wechselwirkungspotential der Probe gewonnen werden.

AM-RKM wird vorwiegend unter Umgebungsbedingungen angewendet. Im Vakuum und bei tiefen Temperaturen dagegen sinkt der Betrag der pro Oszillationszyklus intrinsisch dissipierten Energie (bezeichnet als Güte oder Q-Faktor) so stark, dass Amplitude und Phase nur sehr langsam auf sich ändernde Kräfte zwischen Spitze und Probe reagieren. Somit reduziert sich für AM-RKM im Vakuum die Rastergeschwindigkeit erheblich. Schneller lässt sich dagegen eine sich ändernde Wechselwirkung an der Änderung der Resonanzfrequenz ablesen (siehe Abb. 2.1). Letztlich führte das auf diesem Prinzip beruhende FM-RKM, betrieben im Vakuum, erstmalig zu RKM-Messungen mit wahrer atomarer Auflösung [24]. Diese bezeichnet das Abbilden einzelner atomarer Strukturen, wie zum Beispiel Fehlstellen in der Probenoberfläche, und nicht nur das Abbilden der Periodizität der abgebildeten Oberfläche.

Auf Basis dieser Methode wurde eine ganze Reihe weiterer Varianten der dynamischen RKM eingeführt, um mit der Sonde auf eine bestimmte, zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft sensitiv zu sein, wie zum Beispiel das Oberflächenpotential der Probe (Rasterkelvinmikroskopie [25], AM- oder FM-Modus) oder das magnetische

Moment einzelner Atome auf oder in der Probenoberfläche (Magnetische Austauschkraftmikroskopie [2], FM-Modus).

In den folgenden Kapiteln werden die verschiedenen Kraftbeiträge, die zwischen Spitze und Probe wirken, beschrieben sowie die theoretischen Grundlagen der FM-RKM vorgestellt.

## 2.1 Kräfte

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie lassen sich Kräfte verschiedenen Ursprungs, die zwischen der Spitze und der Probenoberfläche wirken, detektieren. An dieser Stelle soll nur auf solche Kräfte näher eingegangen werden, die bei der FM-RKM im Ultrahochvakuum eine Rolle spielen, hierzu gehören weder Kapillarkräfte noch Reibungskräfte.

### 1. Van-der-Waals-Kräfte

Die van-der-Waals-Kraft hat ihren Ursprung in der Wechselwirkung von polarisierbaren Atomen oder Molekülen. Durch thermische oder quantenmechanische Fluktuationen der Ladungsverteilung kommt es zu einer temporären Polarisation. Dieser Dipol induziert in benachbarten Atomen oder Molekülen ein Dipolmoment, so dass es zu einer attraktiven Wechselwirkung kommt. Es wird zwischen der Wechselwirkung von induzierten und permanenten Dipolen unterschieden. Daher ergeben sich drei verschiedene Typen von van-der-Waals-Wechselwirkungen: zwischen zwei induzierten, zwischen induzierten und permanenten und zwischen zwei permanenten Dipolen.

Die Kraft zweier polarisierter Atome weist eine Abstandsabhängigkeit von  $\sim 1/d^6$  auf [26]. Als Modell für die Wechselwirkung einer RKM-Spitze mit einer Probenoberfläche bietet sich die Betrachtung einer Kugel mit Radius  $R$  im Abstand  $d$  von einer ausgedehnten Fläche an. Führt man weiter die Hamaker Konstante  $H$  [27] ein, so ergibt sich für diese Geometrie [28]

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{HR}{6d^2} . \quad (2.1)$$

Hierbei wird angenommen, dass die einzelnen Beiträge zur Gesamtkraft zwischen den makroskopischen Körpern additiv sind. Weiterhin wird aus der Summe aus diskreten Kraftbeiträgen von sehr vielen Teilchen ein Integral über das Körpervolumen mit konstanter Teilchendichte [29]. Aus Gl. 2.1 ergibt sich, dass die van-der-Waals-Wechselwirkung langreichweitigen Charakter besitzt. Somit trägt, je nach Spitzenform, nicht nur das Spitzenende mit Radius  $R$  nennenswert zur Gesamtkraft bei, sondern auch die dahinterliegende Geometrie. Berechnet man entsprechend die van-der-Waals-Kraft für eine konische oder pyramidale Geometrie über einer ausgedehnten Fläche, so ergibt sich sogar eine  $\sim 1/d$ -Abhängigkeit.

Van-der-Waals-Kräfte machen einen Großteil der in der Rasterkraftmikroskopie auftretenden Kräfte aus. Im Gegensatz zu den elektrostatischen Kräften lassen sie sich nicht minimieren. Zudem erschwert die Tatsache, dass die für die hochauflösende Rasterkraftmikroskopie im Vordergrund stehenden kurzreichweitigen Kräfte oft einen viel kleineren Beitrag liefern als die van-der-Waals-Kräfte sowohl die Messungen, als auch die Interpretation der gemessenen Daten.

## 2. Elektrostatische Kräfte

Bringt man zwei Körper unterschiedlicher Materialien in Kontakt, so entsteht auf Grund unterschiedlicher Austrittsarbeiten eine Potentialdifferenz  $U_{\text{CPD}}$ , die zu einer attraktiven Wechselwirkung führt. Wird zwischen Spitze und Probe außerdem eine Spannung  $U$  angelegt, gilt für den elektrostatischen Anteil der Kraft, falls der Abstand  $d$  kleiner als der Spitzenradius  $R$  ist [30]

$$F_{\text{el}} = -\frac{\pi\epsilon_0 R(U - U_{\text{CPD}})^2}{d} . \quad (2.2)$$

In der *Bias-Spektroskopie* wird bei konstantem Spitze-Probe-Abstand die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe bei variierender Spannung gemessen. Hierbei ergibt sich nach Gl. 2.2 eine nach unten offene Parabel. Die Spannung, welche dem Maximum entspricht, also  $U_{\text{CPD}}$ , kompensiert die Differenz der Austrittsarbeiten gerade. Im Unterschied zur van-der-Waals-Kraft ist es also möglich durch Anlegen einer Spannung die zwischen Spitze und Probe auftretende elektrostatische Kraft zu minimieren.

Die Austrittsarbeit ist nur für Metalle gut definiert, gleichwohl treten hohe Kontaktpotentialdifferenzen insbesondere bei isolierenden Spitzen und Proben auf. Für Messungen auf Isolatoren bei tiefen Temperaturen hat es sich bewährt, die Spitzen vor den Messungen zu metallisieren. Dies verhindert in Kombination mit kontrolliertem Heizen der Probe unerwünschte eingeschlossene Ladungsträger (Sprünge in der Bias-Spektroskopie) oder Aufladungseffekte (Hysterese in der Bias-Spektroskopie) [31] und erleichtert somit das Ausgleichen der Kontaktpotentialdifferenz.

Zusätzliche Informationen über Eigenschaften einer Probe, insbesondere für Proben, die aus mehreren Materialien bestehen, liefert das sogenannte Rasterkelvinmikroskop [25]. Hierbei wird das Kontaktpotential während des Abbildens der Oberfläche an jedem Messpunkt ausgeglichen und so die Differenz der Austrittsarbeiten von Spitze und Probe oder verschiedenen Probenpositionen bestimmt.



### 3. Magnetische Kräfte

Mit Hilfe von ferromagnetisch beschichteten Spitzen können mit dem RKM Proben auch auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht werden [32, 33]. Für die zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft gilt hierbei [34]

$$F_m = \vec{m} \cdot \nabla \vec{H} , \quad (2.3)$$

mit dem magnetischen Dipolmoment der Spitze  $\vec{m}$  und der Feldstärke  $\vec{H}$ . Im statischen Modus des RKM ist das Regelsignal direkt proportional zu  $\nabla \vec{H}$ , während die dynamische RKM sensitiv auf  $\Delta \vec{H}$  ist. In jedem Fall gilt, dass das Dipolmoment der Spitze für magnetisch sensitive Messungen eine parallele Komponente zum Streufeld der Probe besitzen muss. Wegen der Formanisotropie des Metallfilms auf der RKM-Spitze können Aussagen über die Magnetisierungsrichtung der Spitze getroffen werden. Eine eindeutige Bestimmung der Magnetisierungsrichtung der Spitze ist allerdings schwierig, außerdem wird mit dem RKM das Streufeld der Probe gemessen, was eine Bestimmung der Magnetisierungsrichtung der Probe zusätzlich erschwert.

### 4. Chemische Kräfte

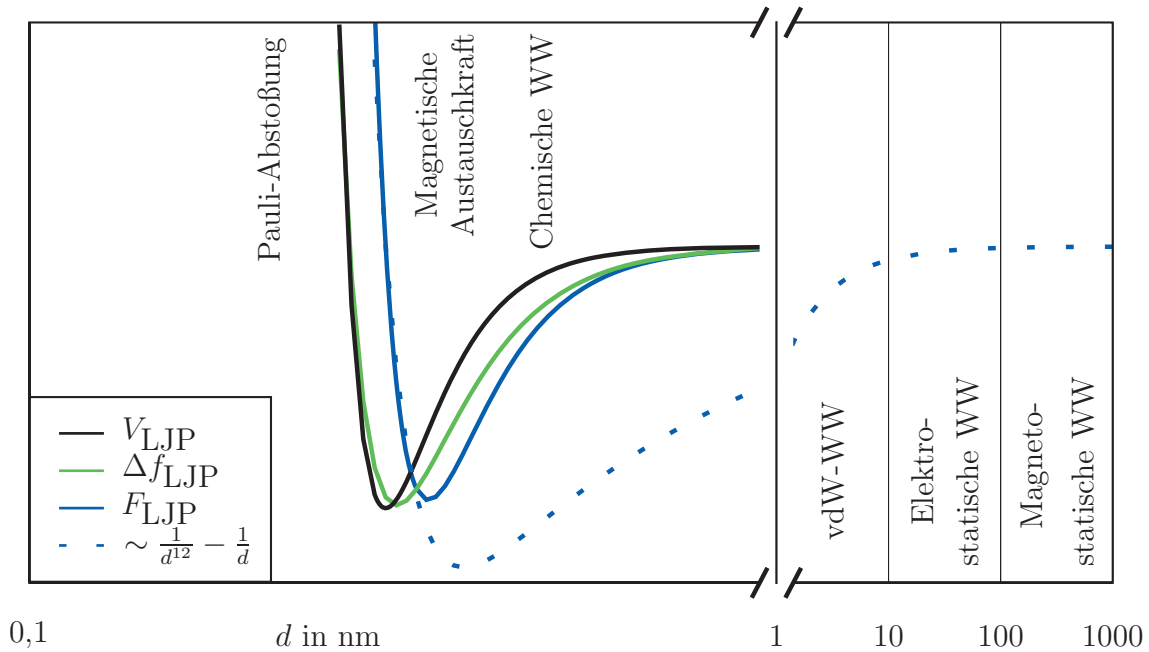
Hiermit sind die besonders kurzreichweitigen interatomaren Wechselwirkungen gemeint. Diese können verschiedener Natur sein, sind aber grundsätzlich kurzreichweitiger als die makroskopische van-der-Waals- oder elektrostatische Kraft. Je nach Probensystem können diese Kräfte ionischen, kovalenten oder auch van-der-Waals-Charakter haben. In der hochauflösenden Rasterkraftmikroskopie sind es diese Kräfte, die in der Abbildung und Probencharakterisierung die größte Rolle spielen. Für Messungen von Ionenkristallen mit metallisierten Spitzen wurde jüngst gezeigt, dass die Identifikation von Anionen und Kationen auf Grund des Smoluchowski-Effektes eindeutig ist [35].

### 5. Magnetische Austauschkräfte

Eine weitere kurzreichweitige Kraft, die allerdings magnetischen Ursprungs ist, ist die magnetische Austauschkraft. Im Heisenberg-Modell wird der zugehörige Hamiltonoperator geschrieben als [36]

$$H = -J_{ij} \sum_{i,j} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j , \quad (2.4)$$

mit dem Austauschintegral  $J_{ij}$  und den vektoriellen Spinoperatoren  $\vec{s}_i$  und  $\vec{s}_j$ . Kürzlich ist es zum ersten Mal mit der Magnetischen Austauschkraftspektroskopie gelungen die magnetische Austauschkraft als Funktion des Abstandes zu messen [18]. Vor allem für das Verständnis des Magnetismus auf atomarer Skala kann diese Methode wichtige Erkenntnisse liefern. Experimentell ist die Herangehensweise hierbei nicht grundsätzlich verschieden von der Rasterkraftmikroskopie und -spektroskopie. Da die magnetische Austauschkraft sehr



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung eines Lennard-Jones-Potentials als Funktion des Abstandes (schwarze Kurve), der entsprechenden Kraft (blaue Kurve) und Frequenzverschiebung (grüne Kurve) für große Amplituden gegen die Reichweite der interatomaren Kräfte. Da beim Lennard-Jones-Potential der attraktive Beitrag durch die Wechselwirkung zweier Dipole modelliert wird, ist der Verlauf sehr viel kurzreichweiter als dies in der Realität für eine RKM-Spitze der Fall ist. Für die blaue gestrichelte Kurve wurde zum Vergleich der attraktive Teil durch einen Beitrag  $\sim 1/d$  ersetzt. Zusätzlich sind die verschiedenen Kraftbeiträge an den Stellen aufgetragen, wo sie  $\delta F/\delta d$  dominieren.

kurzreichweitig ist, muss mit einer magnetisch sensitiven Spitze sehr nah an der Probe mit hoher Auflösung gemessen werden. Durch Beschichtung der Spitze mit antiferromagnetischem Material, zum Beispiel mit Chrom, kann das Streufeld der Spitze und somit der auf die Magnetisierungsrichtung der Probe ausgeübte Einfluss minimiert werden.

### 6. Repulsive Kräfte

Bei sehr kleinen Spitze-Probe-Abständen treten sehr starke repulsive Kräfte zwischen Spitze und Probe auf. Diese werden zum einen hervorgerufen durch das von Pauli formulierte Ausschlussprinzip, welches besagt, dass sich Elektronen nicht in demselben Quantenzustand befinden dürfen, zum anderen liefern auch nicht vollständig abgeschirmte Kernladungen einen Beitrag zu dieser abstoßenden Kraft. Eine theoretisch exakte Beschreibung dieser Wechselwirkung ist schwierig. Für qualitative Analysen werden kurzreichweitige attraktive und repulsive Kräfte oft durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben [37]:

$$V_{LJ}(d) = \epsilon_0 \left[ \left( \frac{d_0}{d} \right)^{12} - 2 \left( \frac{d_0}{d} \right)^6 \right], \quad (2.5)$$