
Rastertunnelmikroskop

Friedrich Schüßler und Volker Karle

5. September 2014

INHALTSVERZEICHNIS

I	Versuchsprotokoll	1
1	Einführung in die Rastertunnelmikroskopie	1
1.1	Historischer Abriss	1
1.2	Theoretische Grundlagen	2
1.2.1	Überblick	4
1.2.2	Grundlagen der Festkörperphysik	4
1.3	Grundlagen der Festkörperoberflächen	4
1.4	Struktur von Graphit, Gold und MoS ₂	5
2	Theorie des Quantentunnelns	7
2.1	Mathematische Herleitung von Quantentunneln	7

TEIL I

VERSUCHSPROTOKOLL

1 EINFÜHRUNG IN DIE RASTERTUNNELMIKROSKOPIE

Ein Rastertunnelmikroskop (engl. *scanning tunneling microscope*, **STM**) ist Messinstrument, um Oberflächen auf atomarer Ebene zu visualisieren. Gängige Auflösungen liegen bei 0.1 nm in der Ebene sowie 0.01 nm in der Tiefe. Mit dieser Auflösung ist es schon möglich, einzelne Atome aufzulösen bzw. zu differenzieren. Das RTM kann nicht nur unter Vakuum, sondern auch mit Luft oder Flüssigkeiten verwendet werden. Das Prinzip des RTMs basiert auf dem Quantentunneln, auf welches wir eingehender im Theorieteil eingehen werden.

1.1 HISTORISCHER ABRISS

Die ursprüngliche Idee der Erfinder des RTMs war es nicht, ein Mikroskop zu konstruieren, sondern Spektroskopie in einer Größenordnung von 100 Å durchzuführen [?]. Mit der ersten experimentellen Realisation [?] des Tunnelns mit einer positionierbaren Spitze tauchte das Konzept des Tunnelns in der Festkörperphysik auf, als versucht wurde, durch Vakuum bzw. durch eine Vakuumbarriere zu tunneln [?]. Erst dann wurde festgestellt, dass mit dieser Methode nicht nur Spektroskopie, sondern eine neue Art des Mikroskops entwickelt werden konnte. Diese waren zunächst aufgrund der Vibrationen nicht erfolgreich. Nun sind die Vorteile des Vakuumtunnelns aber evident: Zum einen handelt es sich um die konzeptuell am einfachsten herzustellende Barriere, zum anderen ist ein freier Zugang der Elektroden für die Untersuchung anderer physikalischer und chemischer Prozesse möglich. Die Fragen, die sich in diesem Zusammenhang ergaben und gelöst bzw. beantwortet werden mussten, waren:

1. Wie können die mechanischen Vibrationen, die die Spitze erschüttern und sich gegenseitig aufschaukeln, unterdrückt bzw. verringert werden?
2. Wie stark sind die (Anziehungs-)kräfte zwischen der Spitze und der Probe? Wie sollte die Form der Spitze aussehen und wie ist es möglich eine solche Form auf dieser Skala herzustellen?

1981 führten die Autoren G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber und E.Weibel in Zürich zum ersten Mal ein erfolgreiches Tunnelexperiment [?] mit einem justierbarem Vakuum Spalt durch. Ziel war hierbei, das Phänomen des Tunnelns so zu erforschen, um es in der Spektroskopie und andere Methoden einsetzen zu können. Offensichtlich war der schwierige Teil der, die Vibrationen, die vergangene Experimente fehlschlügen ließen, hinreichend zu unterdrücken, um somit das eigentliche Signal noch identifizieren zu können. Dies wurde in dem erwähnten Experiment durch eine Dämpfung des Tunnelbauteils erreicht, und zwar durch einen Schutz von akustischen Rauschen durch eine das Mikroskop umgebende Suspension innerhalb einer Vakuumkammer. Mithilfe von Levitation durch Supraleiter-induzierte Magneten sowie der Steuerung mit Piezoelementen erfolgt das Abrastern einer Probe.

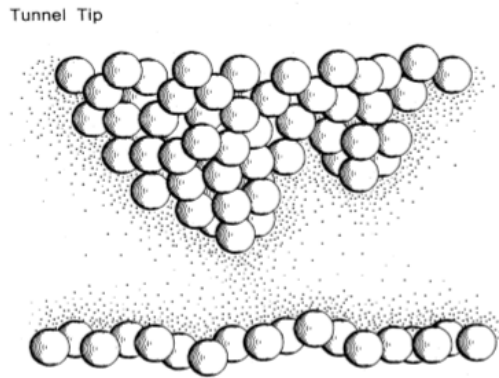


Abbildung 1.1: Schematische Abbildung aus [?] auf der der strukturelle Aufbau der Spitzen und der Probe zu sehen ist.

Der Trick liegt darin, die charakteristischen Frequenzen so zu wählen, dass die Eigenfrequenzen des Materials für Vibrationen weit darüber liegen. Dies ist möglich, indem die Größe des Bauteils sehr klein skaliert wird, somit können sich keine Vibrationen ausbilden. Für die erste Realisation eines RTMs wurde Gerd Binnig und Heinrich Rohrer 1986 der **Nobelpreis für Physik** verliehen. Die Frage nach der Form der Spitze ist komplizierter, da es nicht unbedingt möglich ist, die Spitze als Sphere mit einer bestimmten Krümmung und Radius zu beschreiben, da die Rauheit der Spitze die Existenz vieler kleiner Spitzen implizieren. Diese sogenannten *Minispitzen* reagieren sehr sensitiv auf die anliegende Tunnelstromstärke; die jeweils nächste bildet dann die Verbindung zur Probe (siehe Abbildung 1.1).

Die erste Anwendung, welche die RTMs bekannt machte, war die Oberflächenrekonstruktion von Silizium(111) [?] (siehe Abbildung 1.2). Dabei handelte es sich um ein offenes Problem in der Festkörperphysik. Wie sich später durch die experimentelle Aufarbeitung zeigte, waren die theoretischen Vorhersagen nicht korrekt und mussten korrigiert werden, gerade auch deswegen erlangte die Rastertunnelmikroskopie ab 1985 große Bekanntheit.

Auf ihr baut die gesamte Rastersondenmikroskopie auf, welche in einigen Spielarten in der Zeit danach weiterentwickelt wurde. So war es mit dem *Rasterkraftmikroskop* und dem *optische Rasternahfeldmikroskop* möglich, sogar nichtleitende Proben zu untersuchen, da das Abrastern nicht auf einen geschlossenen Stromkreis basiert, sondern auf Kräften atomarer Ebene (Coulomb, Pauliprinzip). Somit bilden sie die Basis für viele Anwendungen in der Chemie und Biologie.

1993 gelang es M.F Crommie, C.P.Lutz und D.M Eigler [?] dann ein *Quantengehege* aufzubauen (engl. *Quantum Corral*). Somit konnten mithilfe des RTMs sogar Interferenzphänomene von Atomen sichtbar gemacht werden (siehe Abbildung 1.3).

[?] [?] [?]

1.2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

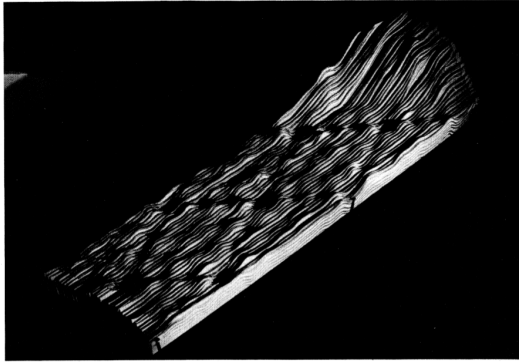


Abbildung 1.2: Erste Anwendung des Rastertunnelmikroskops [?]: Oberflächenrekonstruktion von Silizium(111) (siehe Millersche Indizes im Theorieteil), welches eine komplexe (7x7) Überstrukturzelle besitzt

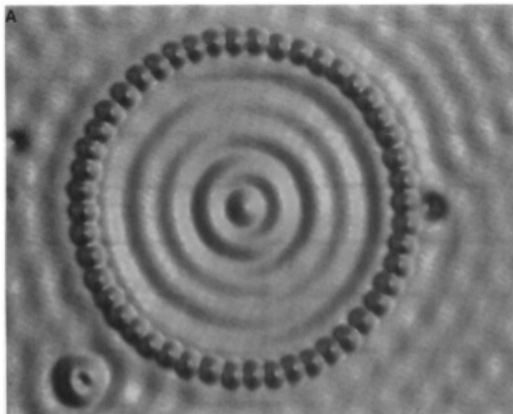


Abbildung 1.3: Die Abbildung zeigt die Visualisierung des Quantumgeheges, welches 1993 von Crommie, Lutz und Eigler mithilfe des RTMs konstruiert werden konnte [?]. Speziell in dieser Abbildung ist eine 48-Eisen-atomige Ringkonstruktion zu sehen, welche auf Kupfer(111) aufgebaut wurde. Der Durchmesser des Rings beträgt 142.6Å.

1.2.1 ÜBERBLICK

In der Rastertunnelmikroskopie wird die Oberfläche von Festkörpern untersucht. Dabei wird der quantenmechanische Tunneleffekt ausgenutzt, der einen minimalen Stromfluss dort erlaubt, wo klassisch die Potentialbarriere zu hoch wäre. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron durch die Barriere "tunnelt", hängt stark von der Breite derselben ab – daher kann der Tunnelstrom als Messgröße für die Entfernung zwischen Spitze und Oberfläche benutzt werden. Mit Hilfe des entsprechenden theoretischen Zusammenhanges und Modellen aus der Festkörperphysik können so Bilder von der Oberfläche gemacht werden und Parameter wie die Gitterkonstante berechnet werden. Untersucht werden in diesem Versuch die Oberflächen von Graphit, einer mit Gold beschichteten Struktur und des Halbleiters MoS₂.

1.2.2 GRUNDLAGEN DER FESTKÖRPERPHYSIK

Wir gehen in unserer Beschreibung der untersuchten Metalle und Halbleiter vom Bändermodell aus. Durch die gegenseitige Beeinflussung der Atome im Gitter werden die im Einzelatom noch stark voneinander abgetrennten Energie-Eigenzustände der Elektronen aufgespalten und folgen so dicht aufeinander, dass Elektronen sehr leicht zwischen den einzelnen Zuständen wechseln können. Die atomaren Energieniveaus bleiben jedoch zum Großteil soweit getrennt, dass klar definierte "Bänder" entstehen. Das für $T = 0 \text{ deg K}$ äußere Energieband ist das Valenzband. Die zur chemischen Bindung beitragenden Elektronen gehören genau diesem Band an (Valenz = Bindung, Valenzelektronen). Das über dem Valenzband liegende Band wird als Leitungsband bezeichnet. Elektronen im Leitungsband sind räumlich nicht mehr gebunden, da sich die Orbitale der jeweiligen Atome überlagern – diese Elektronen können daher leicht Energie eines elektrischen Feldes aufnehmen und sich in dem Gitter bewegen.

1.3 CHARAKTERISIERUNG VON KRISTALLGITTERN

Vor der Beschreibung der Oberflächen von Kristallen wenden wir uns dem darunter liegenden Gitter zu, das die Basis für die Oberfläche darstellt. Die charakteristischen Größen sind auch für die Oberflächen wichtig. Die Untersuchung der Kristallgitter findet vor Allem durch Beugungsexperimente statt, da diese die periodische Struktur am besten ausnutzen und so zu höherer Genauigkeit kommen, als direkte Abbildung der Oberflächen. Für die gemessene Intensität $I(\mathbf{K})$ gilt für große Abstände \mathbf{R} zwischen Strahlungsquelle und streuendem Medium sowie \mathbf{R}' zwischen Streuer und Schirm am Ort B:

$$I(\mathbf{K}) \propto |A_B|^2 \propto \left| \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (1.1)$$

1.4 GRUNDLAGEN DER FESTKÖRPEROBERFLÄCHEN

Bei der Beobachtung der Oberflächen von Festkörpern sind die Modelle unendlich ausgedehnter Kristallgitter nur teilweise zu verwerten, da an den Oberflächen oft zusätzliche Effekte auftreten. Eine Kategorisierung wird von Henzler und Göpel [?] gegeben (Abb.: 1.4).

Grundsätzlich kann es Abweichungen der regelmäßigen, dreidimensionalen Oberflächenstruktur in null, ein, zwei oder drei Dimensionen geben. Letztere sind Abweichungen der unterliegenden Baustruktur, die zum Teil eine Mosaikstruktur bilden, die sich auch auf größere Skalen erstrecken. Zweidimensionale Strukturen tauchen als großflächige Überstrukturen oder kleinere Facetten auf.

Zur mathematischen Beschreibung werden die Gittervektoren aus dem Ortsraum benutzt, die in der Oberfläche liegen. Ausreichend sind meistens jene aus der obersten Atomschicht. Die Atome befinden sich dann an den Positionen

$$\mathbf{r} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2, \quad (1.2)$$

wobei nach Konvention $|\mathbf{a}_1| \leq |\mathbf{a}_2|$ und $\gamma = \angle(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) > 90^\circ$ der Winkel zwischen den beiden Vektoren ist. Da die Atom in einer Ebene liegen, ist die Anzahl möglicher Anordnungen, die sog. Bravais-Netze, deutlich kleiner als für einen 3D-Kristall. Es gibt genau fünf, wie in Abb. 1.5 gezeigt [?]. Zur vollständigen Beschreibung fehlen dann allerdings noch die Angaben zur Lage der Oberflächenatome relativ zur darunter befindlichen Basis.

Zur Beschreibung der Oberfläche wird zuerst die ideale Oberfläche angenommen, die sich aus dem darunter liegenden Kristallgitter ergäbe, und deren Vektoren mit $|\mathbf{a}_1| \leq |\mathbf{a}_2|$ bezeichnet werden. Die tatsächliche Struktur, soweit periodisch, kann dann als Verhältnisse $\frac{a_1}{b_1}, \frac{a_2}{b_1}$ und Winkel zwischen Basis und Oberfläche angegeben werden. Zusammen mit der Millerschen Schreibweise für die Kristallfläche der Basis ergibt sich so eine kompakte Schreibweise, z. B. Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30deg. Ist diese Schreibweise ungeeignet aufgrund fehlender Symmetrien, so kann eine Matrixschreibweise benutzt werden. Sind die Einträge ganze Zahlen, so liegen die Atome der Oberfläche direkt auf der Basis. Bei rationalen Zahlen gibt es auch zwischen den Basisatomen Oberflächenatome, während bei irrationalen Zahlen die Oberfläche quasi unabhängig von der Basis gesehen werden muss. Sie wird dann auch als inkommensurabel bezeichnet. [?]

1.5 STRUKTUR VON GRAPHIT, GOLD UND MoS₂

Die Kristallstruktur von Graphit zeichnet sich vor allem durch seine Schichtenstruktur aus. Die Kohlenstoffatome sind in den aus kovalent gebundenen Sechsecken bestehenden Basalebenen oder Graphenschichten deutlich fester aneinander gebunden (4.3 eV), als an solche aus benachbarten Schichten (0.07 eV). Daher ist Graphit entlang dieser Linien sowohl mechanisch deutlich stabiler als auch sehr viel leitfähiger (für Wärme und elektrischen Strom). Die Unterschiede in der Bindungsenergie spiegeln sich auch in den Abständen wider: So sind nächsten Nachbarn innerhalb einer Schicht nur 0.142nm entfernt, während die Schichten 0.335nm auseinander liegen. Graphit tritt nicht nur in zueinander korrelierten Schichten auf, sondern auch unkorreliert (sog. turbostratischer Kohlenstoff). Die hier untersuchte Form ist jedoch regelmäßig - die Winkelabweichung für das verwendete HOPG (highly orientated pyrolytic graphite) beträgt weniger als 1 deg [?]. Diese synthetische Form des Graphit wird auf Grund von ihrer Regelmäßigkeit und Reinheit heute zur Kalibrierung von Rastertunnelmikroskopen verwendet [?]. Es liegen in der Schichtung jedoch nicht alle Atome übereinander, sondern lediglich jedes zweite aus jedem Sechseck (siehe Abb. 1.6). Dadurch kommt es an der Oberfläche zu einem oft beobachteten Effekt: Anstatt sämtliche Atome der Sechsecke zu

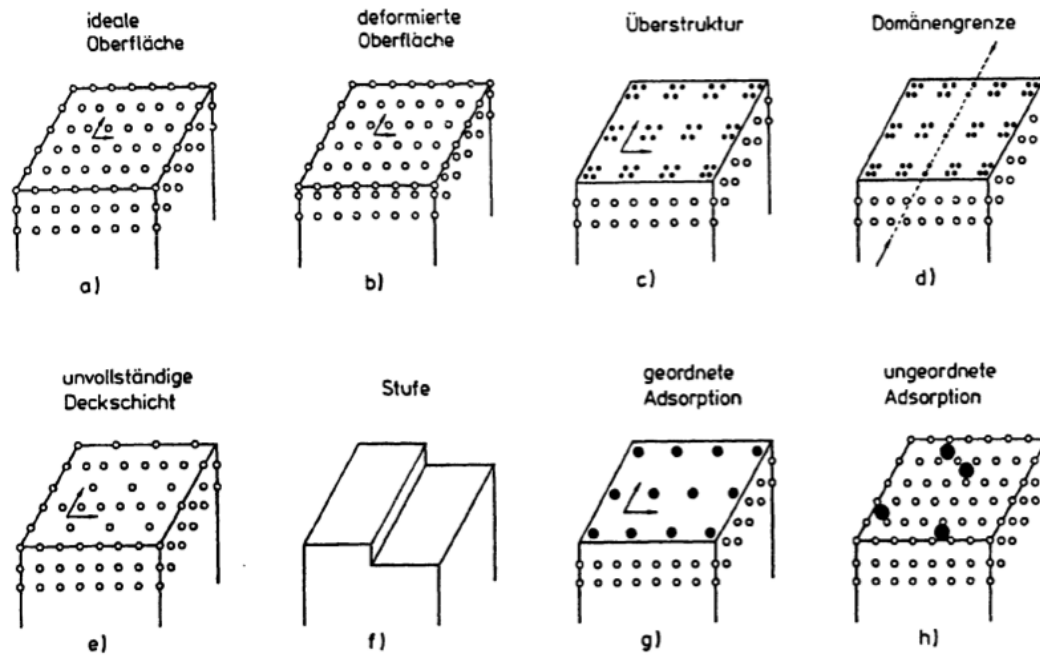


Abbildung 1.4: Die ideale Oberfläche und einige mögliche Oberflächenstrukturen, aus [?]

beobachten, taucht nur die Hälfte auf den STM-Bildern auf. Erklärt wird das dadurch, dass die Elektronendichte in der Fermienergie für Atome mit Nachbarn darunter höher liegt als bei solchen ohne [?]. Selloni et al. [?] berechneten den Abstand der Atome mit bzw. ohne direkten Nachbarn in der Schicht darunter mit 0.15\AA .

Gold ein einziges stabiles Isotop -> Reinelement sehr duktil (kalt, ohne Brüche verformbar) -> dünne Goldschichten möglich

2 THEORIE DES QUANTENTUNNELNS

Quantentunneln, oder kurz *Tunneln* bezeichnet das quantenmechanische Phänomen, wenn die Durchtrittswahrscheinlichkeit eines Teilchens durch eine Potenzialbarriere nicht null ist, selbst wenn die Energie des Teilchens geringer ist als das Potenzial selbst ($E < V$), was in der klassischen Mechanik nicht möglich wäre. Dies spielt eine wichtige Rolle bei vielen Phänomenen in Natur und Technik, beispielsweise bei der Kernfusion der Sonne, bei der Diode und daher auch beim Transistor und somit bei der Funktionsweise eines Computers an sich, aber auch beim Quantencomputer oder eben in unserem Fall beim RTM. Das Phänomen des Quantentunnelns wurde Anfang des 20ten Jahrhunderts mit der Entdeckung der Quantenmechanik postuliert und Mitte des Jahrhunderts bestätigt.

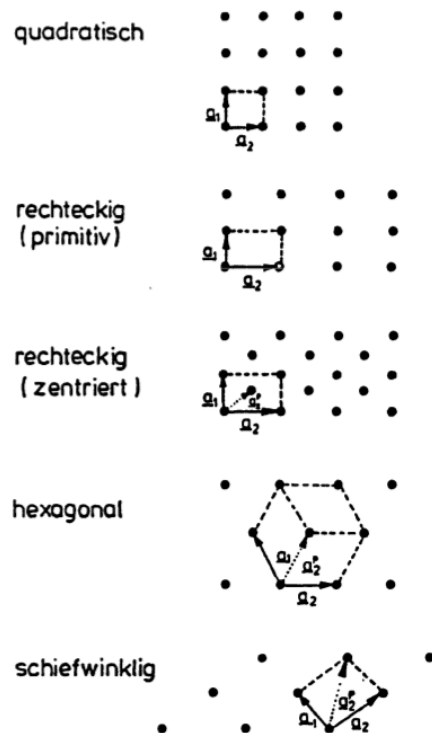


Abbildung 1.5: Bravais-Gitter zur Oberflächenstrukturbeschreibung. Die kleinstmöglichen Zellen sind in den unteren drei Gittern mit \underline{a}_2^p beschriftet. Aus [?]]

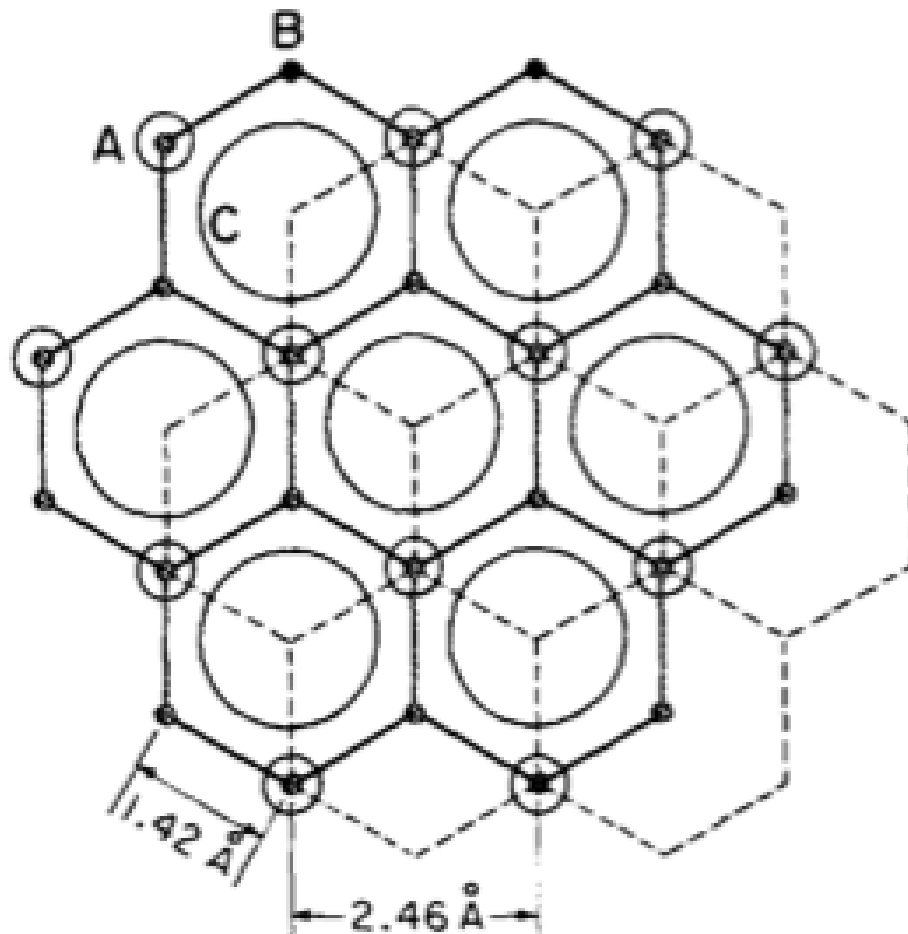


Abbildung 1.6: Hexagonale Oberflächenstruktur von Graphit, aus [?]]

2.1 MATHEMATISCHE HERLEITUNG VON QUANTENTUNNELN

In den folgenden Ausführungen werden Kenntnisse der Quantenmechanik vorausgesetzt. Betrachten wir zunächst die Zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein Teilchen in einer Dimension:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad (2.1)$$

$$\Leftrightarrow \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \right] \psi(x) = [E - V(x)] \psi(x) \quad (2.2)$$

Im Spezialfall wenn $V(x)$ konstant ist, können wir die Gleichung sofort mit planaren Wellen lösen:

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V - E) \quad (2.3)$$

$$\psi(x) \sim \exp(kx) \quad (2.4)$$

Wenn $V(x)$ nicht konstant ist, können wir mithilfe der WKB-Methode [?] immerhin noch den Transmissionskoeffizienten berechnen, sofern das Potenzial zwischen zwei Rändern x_1 und x_2 eingespannt ist und ausserhalb davon null wird. Dazu setzen wir für die Wellenfunktion $\psi(x) = \exp(\phi(x))$ an, mit einer komplexen Funktion $\phi(x)$.