



## **Praktikum Physikalische Chemie für Fortgeschrittene**

### **Versuch 11: Rastertunnelmikroskopie (STM)**

#### **Kolloquiumsthemen**

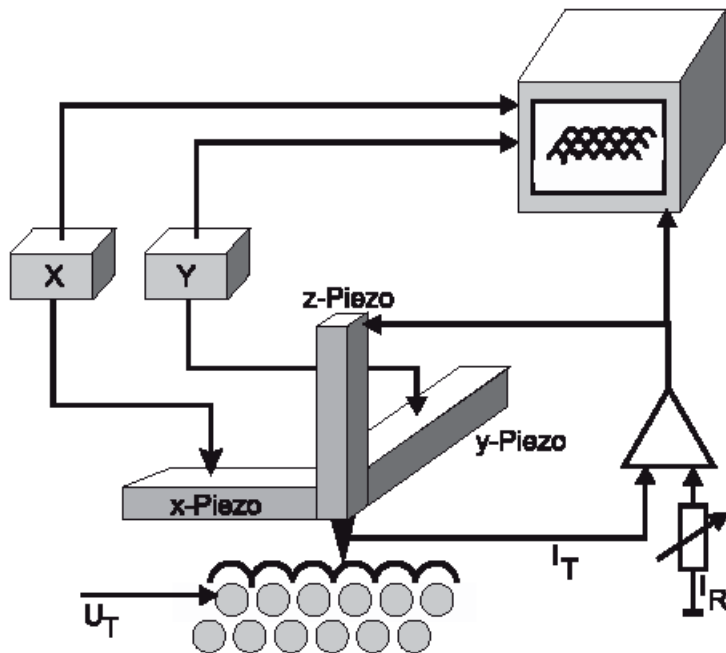
- Grundlagen der Quantenmechanik (Schrödingergleichung, Wellenfunktion, Hamiltonoperator, ...)
- Freies Teilchen, Teilchen im 1- und 3-dimensionalen Kasten, Teilchen im Potentialtopf
- Quantenmechanischer Tunneleffekt, Transmission und Reflexion an einer Rechteckbarriere
- Elektronische Zustandsdichte, Besetzungsdichte, Fermi-niveau, Austrittsarbeit
- Statistiken, Verteilungsfunktionen (keine Herleitung)
- Piezoelektrischer Effekt
- Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops
- Oberflächenstrukturen (Millerindices, Wood, Matrixschreibweise, reziprokes Gitter)

## Prinzip der Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (RTM, engl. *scanning tunneling microscope, STM*) ist historisch der erste Vertreter der Familie der Rastersondenmikroskope (andere Vertreter sind z.B. das Rasterkraftmikroskop und das Optische Nahfeldmikroskop). Das Prinzip dieser Mikroskope besteht darin, eine Sonde mit kleinen lateralen Dimensionen und einer abstandsabhängigen Wechselwirkung mit der Probenoberfläche in kleinem Abstand über der Probe zu rastern. Dabei kann über einen Reglerkreis die Wechselwirkungsgröße kontrolliert und damit z. B. der Abstand der Sonde über einer homogenen Probenoberfläche konstant gehalten werden. Die Stellgröße des Reglerkreises, dargestellt in Abhängigkeit der  $xy$ -Position der Sonde, gibt ein Konturbild konstanter Wechselwirkungsgröße wieder. Unter bestimmten Bedingungen entspricht dies in sehr guter Näherung der Probentopographie. Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie beruht auf dem Tunneleffekt, der eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit für sehr leichte Teilchen (in diesem Fall Elektronen) durch Potentialbarrieren vorhersagt. Im STM besteht die Sonde aus einer feinen Drahtspitze (Tunnelspitze), die im Idealfall nur ein Atom an der Spitze besitzt; die Wechselwirkungsgröße ist der Tunnelstrom. Dazu wird die leitende oder halbleitende Probe kontaktiert und zwischen ihr und der Tunnelspitze eine Tunnelspannung von einigen mV bis wenigen Volt angelegt. Verringert man nun den Abstand zwischen Spitze und Probe, so setzt ab Abständen von etwa 0,5 - 1 nm der Tunnelstrom ein. Dessen Stärke liegt im Nanoamperebereich und es besteht eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand zwischen der Spitze und der Probe. Der Abstand zwischen der Probe und der Spitze wird im Versuch mittels piezoelektrischer Stillelemente eingestellt.

Der Tunnelstrom ist ein quantenmechanisches Phänomen. Klassisch gesehen ist es für ein Elektron unmöglich, eine Potentialbarriere zu überwinden, die höher ist als seine eigene Energie. *Quantenmechanisch* besteht dennoch eine gewisse Wahrscheinlichkeit, für die Durchdringung der Barriere, man bezeichnet dies als Tunneleffekt. Die Amplitude der Wellenfunktion eines Elektrons nimmt innerhalb der Potentialbarriere exponentiell ab und ist dann auf der anderen Seite der Barriere entsprechend gedämpft (Abb. 3), siehe Theorieteil.

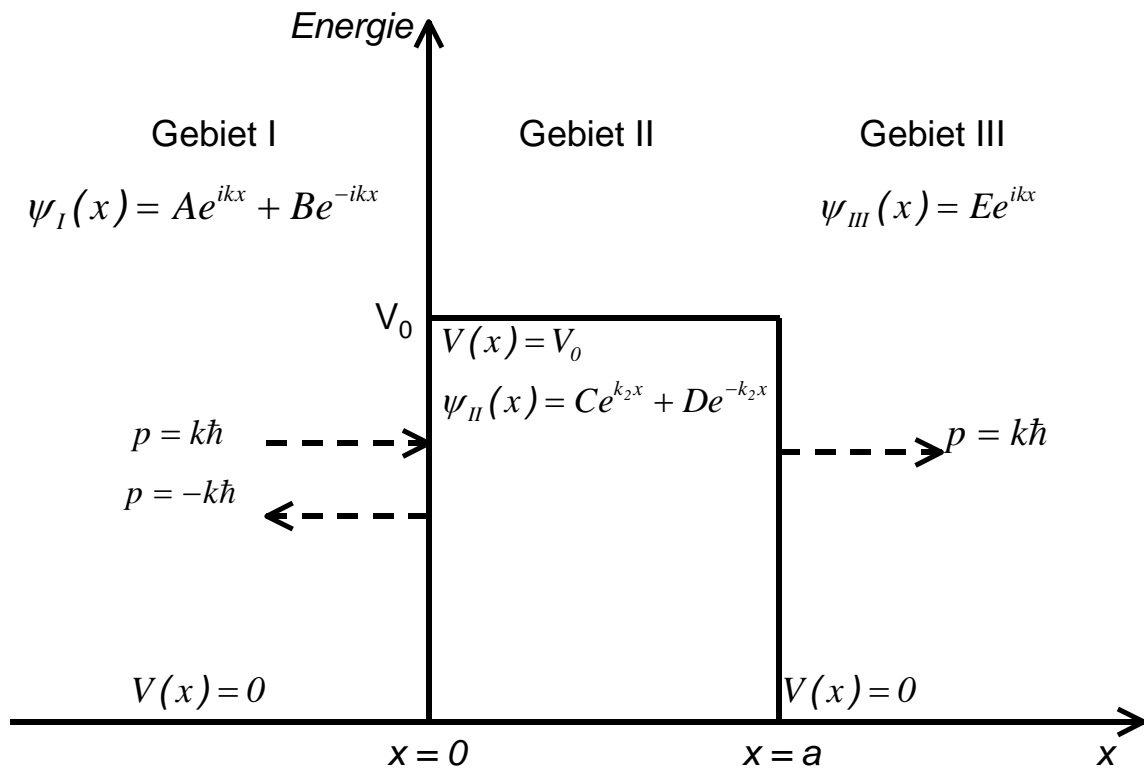
Der prinzipielle Aufbau des STMs ist in Abbildung 1 schematisch gezeigt: Der Abstand der Spitze zur Probenoberfläche entspricht dabei dem Potentialwall, den die Elektronen überwinden müssen. Der sich aufgrund des Tunneleffektes einstellende Strom – der Tunnelstrom – hängt in exponentieller Weise von der Entfernung der Spitze zur Probe ab.



**Abb. 1:** Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops mit Spitze, piezoelektrischen Stallelementen, Abstandsregelkreis und Datenaufnahme.

### Eindimensionales (1D-) Tunneln durch eine Barriere

Trifft ein Teilchen auf eine Potentialbarriere, so kann es nach klassischen Maßstäben nicht in die Barriere eindringen, wenn seine Energie kleiner als die Höhe der Barriere ist. Quantenmechanisch verschwindet die Wellenfunktion und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Integral über Betragsquadrat der Wellenfunktion) aber nicht sofort an der Barriere, sondern fällt exponentiell mit zunehmender Tiefe in der Barriere ab. Hat die Barriere eine begrenzte Ausdehnung, so kann sich die Wellenfunktion nach der Barriere wieder ausbreiten. Es besteht also eine gewisse Wahrscheinlichkeit, die abhängig von der Energie des Teilchens, seiner Masse und der Höhe und Breite der Barriere ist, dass das Teilchen durch die Barriere gelangt. Man sagt es tunnelt durch die Barriere. Das zugrundeliegende Problem ist in Abb. 2 dargestellt. Die dazugehörige Wellenfunktion erhält man durch Lösen der Schrödingergleichung in den drei Gebieten I, II und III. Da die Wellenfunktion an den Gebietsgrenzen stetig und stetig differenzierbar (Stetigkeit der ersten Ableitung) sein muss, lassen sich die Koeffizienten der erhaltenen Lösungen ermitteln. Die eindimensionale Schrödingergleichung für Wellenfunktion  $\Psi(x)$  eines Teilchens der Masse  $m$  und der Energie  $E$  in einem Potential  $V$  lautet:



**Abb. 2:** Einfaches eindimensionales Modell zur Veranschaulichung des Tunneleffekts

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar} (V(x) - E)\Psi(x)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung für konstantes  $V_0$  ist

$$\Psi(x) = Ae^{kx} + Be^{-kx}$$

$$\text{mit } k = \left( \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \right)^{1/2}.$$

Im Gebiet I und im Gebiet III ist das Potential  $V = 0$ , damit ergibt sich für  $k$  ein negatives Vorzeichen unter der Wurzel,  $k$  ist also rein imaginär. Setzt man  $k_I = -ik$  ergibt sich für die Lösung der Schrödingergleichung in I und III

$$\Psi_I(x) = Ae^{ik_I x} + Be^{-ik_I x}$$

$$\Psi_{III}(x) = Fe^{ik_I x} + Ge^{-ik_I x}$$

$$\text{mit } k_I = \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

Dies sind Gleichungen einer ebenen Welle, bzw. eines freien Teilchens. Der erste Term von  $\psi_I(x)$  beschreibt ein in positiver x-Richtung laufendes Teilchen, also das einlaufende Teilchen (mit dem Impuls  $\hbar k$ ). Dieses Teilchen wird zum Teil an der Barriere reflektiert, was durch den zweiten Term von  $\psi_I(x)$  beschrieben wird (Impuls  $-\hbar k$ ). Nach der Barriere haben wir nur ein auslaufendes Teilchen, so dass man den Koeffizienten  $G$  gleich Null setzen kann. In der Barriere (Bereich II) ist das  $k$  der allgemeinen Lösung reell, wir können also schreiben

$$\Psi_{II}(x) = Ce^{k_2 x} + De^{-k_2 x}$$

$$\text{mit } k_2 = \left( \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

Diese Funktion beschreibt im ersten Term ein exponentielles Wachstum und im zweiten Term einen exponentiellen Abfall der Wellenfunktion. Um die verbleibenden Koeffizienten  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  und  $F$  bestimmen zu können, benutzt man die Bedingung der Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer Ableitung an den Gebietsgrenzen, also bei  $x = 0$  und bei  $x = a$ , sowie die Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = 1.$$

Aus den vier Randbedingungen erhält man folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} A + B &= C + D \\ ik_1(A - B) &= k_2(C - D) \\ C \cdot e^{k_2 a} + D \cdot e^{-k_2 a} &= F \cdot e^{-k_1 a} \\ k_2(C \cdot e^{k_2 a} - D \cdot e^{-k_2 a}) &= ik_1 F \cdot e^{ik_1 a} \end{aligned}$$

Addition bzw. Subtraktion der beiden letzten Gleichungen ergibt

$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{2} F \cdot e^{ik_1 a} \left( 1 + i \frac{k_1}{k_2} \right) e^{-k_2 a} \\ D &= \frac{1}{2} F \cdot e^{ik_1 a} \left( 1 - i \frac{k_1}{k_2} \right) e^{k_2 a} \end{aligned}$$

Aus den ersten beiden Gleichungen erhält man durch Subtraktion

$$B = \frac{1}{2} \left[ C + D - \frac{k_2}{ik_1} (C - D) \right].$$

Daraus ergibt sich schließlich

$$A = F \cdot e^{ik_1 a} \left[ \frac{e^{k_2 a} + e^{-k_2 a}}{2} - \frac{i}{2} \left( \frac{k_1}{k_2} - \frac{k_2}{k_1} \right) \frac{e^{k_2 a} + e^{-k_2 a}}{2} \right]$$

oder, ausgedrückt mit Hilfe von Hyperbelfunktionen,

$$\frac{A}{F} = e^{ik_1 a} \left[ \cosh k_2 a - \frac{i}{2} \left( \frac{k_1}{k_2} - \frac{k_2}{k_1} \right) \sinh k_2 a \right].$$

Aus den Koeffizienten für die einlaufende Welle  $A$  und die auslaufende Welle  $F$  kann der sogenannte Transmissionskoeffizient  $T$  abgeleitet werden, der die Wahrscheinlichkeit für das Tunneln durch die Barriere wiedergibt.

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2}.$$

Man erhält damit

$$T = \left[ \cosh^2 k_2 a + \frac{1}{4} \left( \frac{k_1}{k_2} - \frac{k_2}{k_1} \right)^2 \sinh^2 k_2 a \right]^{-1}.$$

Mit  $\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1$  folgt

$$T = \left[ 1 + \frac{1}{4} \left( \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_2}{k_1} \right)^2 \sinh^2 k_2 a \right]^{-1}.$$

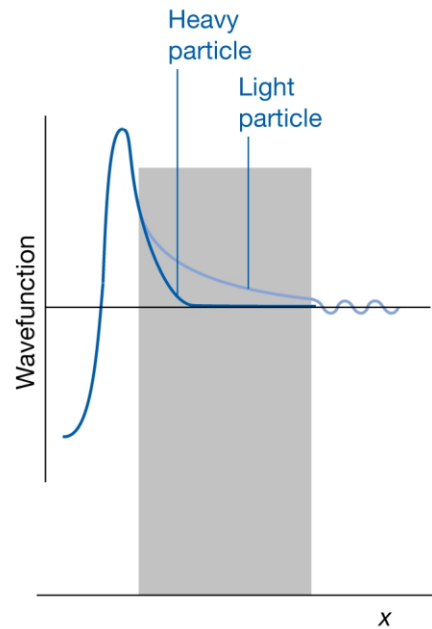
Wenn man  $T$  in Abhängigkeit von  $E$  und  $V_0$  ausdrückt, erhält man

$$T = \left[ 1 + \frac{1}{4} \frac{V_0^2}{E(V_0 - E)} \sinh^2 \left\{ \frac{2ma^2(V_0 - E)}{\hbar^2} \right\}^{1/2} \right]^{-1}.$$

Für  $k_2 d \gg 1$ , also für Energien nicht zu nahe an der Obergrenze der Barriere, kann man folgende Näherung für  $T$  angeben:

$$T = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2k_2 a}$$

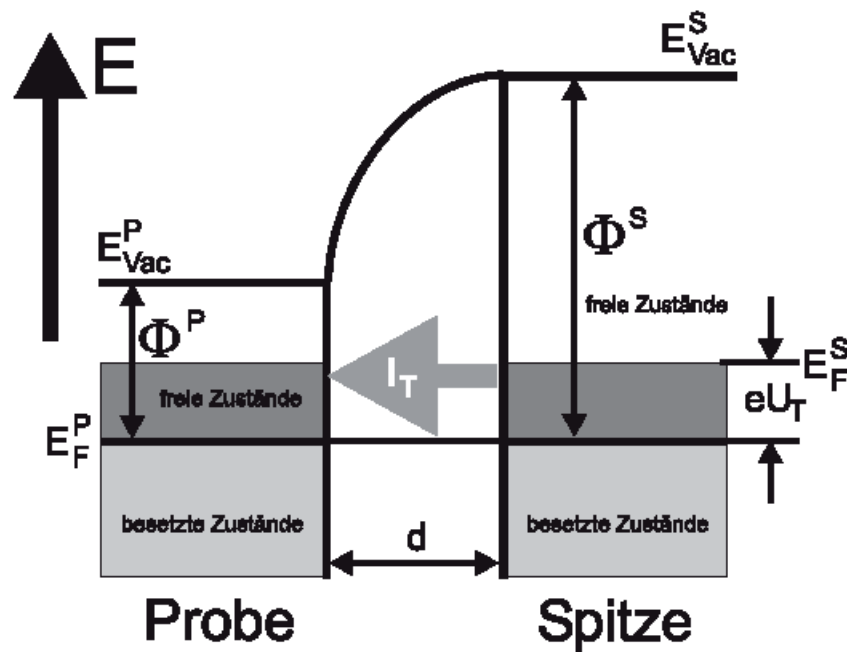
Bestimmender Faktor des Transmissionskoeffizienten ist der exponentielle Faktor. Die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen durch eine Barriere zu tunneln nimmt also exponentiell mit der Dicke  $a$  der Barriere ab. Zudem fällt die Wellenfunktion eines schweren Teilchens schneller innerhalb der Barriere ab als diejenige eines leichten Teilchens (Abb. 3).



**Abb. 3:** Amplituden der Wellenfunktion eines Teilchens beim Durchtunneln einer Potentialbarriere

### Tunnelprozess beim STM

Bei der Probe und der Spitze des STMs handelt es sich um elektrisch leitende Festkörper, die im Potentialtopfmodell dargestellt werden können (Abbildung 4). Zwischen den beiden Potentialtöpfen befindet sich eine Potentialbarriere der Höhe  $\Phi$ , welche sich aus der Differenz der beiden verschiedenen Elektronenaustrittsarbeiten ergibt. Aufgrund des geringen Abstandes der Spitze zur Probe fließt bei Anlegen eines elektrischen Potentials ( $eU_T < \Phi$ ) von einigen Millivolt bis zu einigen Volt ein messbarer Tunnelstrom  $I$ , der in der Größenordnung von 1 nA liegt. Der fließende Tunnelstrom hängt sehr empfindlich vom Abstand  $d$  zwischen der Probe und der Spitze ab, da die Wellenfunktionen außerhalb der Oberflächen exponentiell abklingen.



**Abb. 4:** Spitze und Probe eines STMs im Potentialtopfmodell

Für planare Oberflächen gilt näherungsweise:

$$I_t = c_1 \cdot U_T \cdot e^{-c_2 \sqrt{\Phi} \cdot d}$$

Mit:  $I_t$  = Tunnelstrom

$c_1$  = Konstante, die die Elektronendichte von Probe und Spitze berücksichtigt

$U_T$  = Spannung zwischen Probe und Spitze

$c_2$  = Konstante, die von den Austrittsarbeiten  $\Phi$  der Spitze und der Probe abhängt

$d$  = Abstand zwischen Probe und Spitze

Typische Arbeitsparameter bei einer Austrittsarbeit von  $\Phi = 5\text{eV}$  und einem Abstand der Spitze zur Probe von  $1\text{nm}$  sind  $I_t = 1\text{nA}$  und  $U_t = 100\text{mV}$ . Da  $\Phi$  Werte von einigen eV aufweist, folgt daraus, dass sich der Tunnelstrom bereits um drei Größenordnungen (!) ändert, wenn der Abstand  $d$  um einen Atomdurchmesser (ca.  $3\text{ \AA}$ ) variiert wird.



## Tunnelprozess etwas genauer

Dieser Teil ist relativ knapp gehalten. Für tiefergehende Beschreibungen wird auf die Literatur und darin zitierte Originalarbeiten verwiesen [Wie94].

Der Tunnelstrom läßt sich als Summe von Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen elektronischen Zuständen in der Spitze und in der Probe beschreiben (Bardeen Formalismus):

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

Dabei bezeichnen  $f(E)$  die Fermi-Funktion,  $e$  die Elementarladung,  $U$  ist die angelegte Tunnelspannung,  $M_{\mu\nu}$  ist das Übergangsmatrixelement zwischen den ungestörten elektronischen Zuständen  $\Psi_\mu$  der Spitze und  $\Psi_\nu$  der Probe, und  $E_\mu$  ( $E_\nu$ ) ist die Energie des Zustands  $\Psi_\mu$  ( $\Psi_\nu$ ) in Abwesenheit von Tunneln. Die Delta-Funktion beschreibt die Energieerhaltung für den Fall des elastischen Tunnelns. Das Hauptproblem ist die Berechnung des Übergangsmatrixelements, das gegeben ist durch:

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

wobei das Integral über eine Fläche, die gänzlich in dem Raum der Potentialbarriere zwischen den beiden Elektroden liegt, ausgewertet werden muß. Die Elektronenmasse wird mit  $m$  bezeichnet, die Größe in Klammern ist die Stromdichte  $j_{\mu\nu}$ . Da die zur Berechnung notwendigen Wellenfunktionen der Spitze nicht bekannt sind, müssen Näherungen gemacht werden. Tersoff und Hamann [Ter83, Ter85] verwendeten folgende Näherungen: eine lokal sphärische Spitze mit Wellenfunktionen mit reinem s-Wellencharakter (Quantenzahl  $l = 0$ ), niedrige Temperatur und kleine Tunnelspannungen. Damit erhalten sie folgenden vereinfachten Ausdruck für den Tunnelstrom:

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

mit der Abklinglänge  $\kappa = (2m\phi/\hbar^2)^{1/2}$  als effektive lokale Potentialbarrierenhöhe,  $n_t(E_F)$  die Zustandsdichte am Fermi-niveau,  $R$  der effektive Spitzenradius und  $r_0$  der Mittelpunkt der Spitzenkrümmung.

Da die Wellenfunktionen in z-Richtung senkrecht zur Probe exponentiell abklingen, gilt:

$$\Psi_\nu(r) \propto \exp(-\kappa z)$$

und man findet

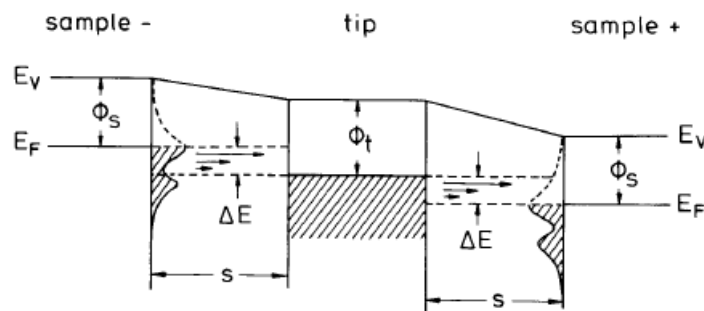
$$|\Psi_\nu(r_0)|^2 \propto \exp[-2\kappa(s+r)]$$

wobei  $s$  den Abstand zwischen Probe und vorderstem Spitzenorbital bezeichnet. Daher wird der Tunnelstrom wie erwartet exponentiell vom Abstand  $s$  abhängig:

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

Der Tunnelstrom  $I$  hängt im Wesentlichen von drei Parametern ab.

- Je höher die Spannung, desto mehr Zustände können sich am Tunneln beteiligen, der Strom ist größer.
- Die Dichte der Zustände an Spitze und Probe ergibt die Anzahl der zur Verfügung stehenden Zustände im betrachteten Energieintervall. Der Strom ist zu dieser Anzahl direkt proportional. Für eine feste Spannung und festen Abstand über der Probe ist sie noch vom Ort  $(x, y)$  über der Probe abhängig. Hält man also den Tunnelstrom mit einem Regelmechanismus konstant, gleicht diese Regelung eine Stelle mit höherer Dichte an Zuständen aus, indem sie die Spitze weiter von der Probe entfernt. Man misst also mit dem Tunnelmikroskop so etwas wie eine konstante Zustandsdichte an der Probenoberfläche.
- Drittens hängt der Strom sehr empfindlich vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Nach der einfachen 1D- Behandlung fällt der Strom exponentiell mit dem Abstand, was auch mit einer komplexeren Betrachtung sehr gut übereinstimmt. In Abb. 5 ist das Energiediagramm eines Tunnelkontaktes, jeweils für positive und negative Probenspannung, schematisch dargestellt.  $E_F$  und  $E_V$  bezeichnen die Fermienergie bzw. die Energie eines freien Elektrons im Vakuum. Bei negativer Probenspannung bzgl. der Tunnelspitze tunneln die Elektronen aus besetzten Energieniveaus der Probe in unbesetzte Energieniveaus der Spitze. Bei positiver Probe ist es genau umgekehrt.

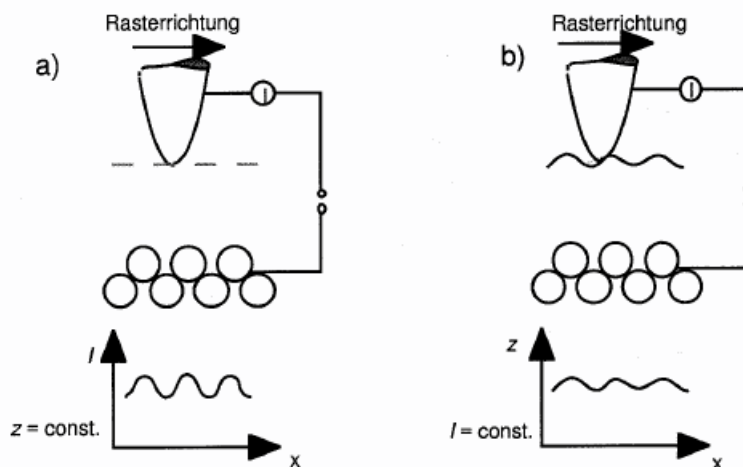


**Abb. 5:** Energiediagramm eines Tunnelkontaktes für negative und positive Tunnelspannungen

## Betriebsmodi

Im Modus des *Constant Current Imaging (CCI)* wird der Tunnelstrom durch eine Veränderung der z-Position an jedem Messpunkt konstant gehalten. Das eigentliche Messsignal stellt in diesem Fall die Regelspannung des Piezoelements in z-Richtung dar, welche die Topographie der Probenoberfläche widerspiegelt. Der *CCI*-Modus eignet sich besonders zur Auflösung sehr rauer Oberflächenstrukturen, wobei aber nur eine relativ geringe Scangeschwindigkeit erreicht werden kann. Der *Constant Height Imaging (CHI)* Modus bietet den Vorteil einer erheblich höheren Abtastrate, da die Spitze in fester z-Position über die Oberfläche geführt wird und somit die Regelung des entsprechenden Piezokristalls entfällt. Die Änderung des Tunnelstroms wird dabei als Maß für die lokale Leitfähigkeit aufgezeichnet. Auf diese Weise erhält man Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit. Der *CHI* Modus kann nur auf atomar glatten Proben (z.B. Graphit) eingesetzt werden, da ansonsten die Gefahr besteht, dass die Spitze auf die Oberfläche auftrifft und dabei beschädigt wird (siehe Abb. 6).

Im Praktikumsversuch wird aus o. g. Gründen nur im *CCI* Modus gearbeitet.



**Abb. 6:** Schematische Darstellung der Betriebsmodi des STMs: *Constant Height Imaging* (links) und *Constant Current Imaging* (rechts).

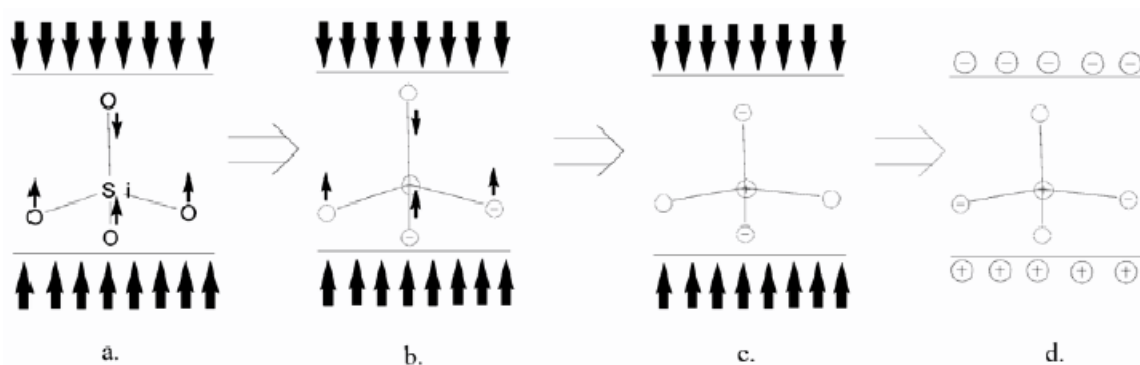
## Piezoelemente

In den beschriebenen Betriebsmodi und bei der Annäherung an die Probe muss die STM Spitze mit einer Genauigkeit von ca. 10 pm über die Oberfläche geführt werden. Diese Bewegung kann nur über Piezoelemente realisiert werden. Bei diesen Elementen handelt es sich um Materialien, in denen der piezoelektrische Effekt wirksam ist. Das Phänomen der Piezoelektrizität (griechisch: piezein = drücken) wurde 1880 erstmals von Pierre Curie bei Quarz entdeckt: Übt man auf bestimmte Flächen eines bestimmten Kristalls mechanischen Druck aus, so tritt ein elektrisches Potential auf. Der

piezoelektrische Effekt wird durch die Verschiebung von Ionen in Kristallen mit nichtsymmetrischen Einheitszellen verursacht.

Beim Zusammenpressen (a.) verschieben sich, wie unten in Abb. 7 dargestellt, die Ionen (b.) in jeder Einheitszelle und verursachen damit eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte von negativer und positiver Ladung relativ zueinander (c.). Dies führt zu einer elektrischen Polarisierung. Aufgrund der regelmäßigen kristallinen Struktur verstärken sich diese Effekte und erzeugen so eine elektrische Potentialdifferenz zwischen einzelnen Flächen des Kristalls (d.).

Legt man im umgekehrten Fall ein elektrisches Feld an eine bestimmte Kristallfläche an, so resultiert eine Kristallverformung: Durch das externe elektrische Feld werden die Ionen in jeder Einheitszelle durch elektrostatische Kräfte so verschoben, dass sich der gesamte Kristall verformt. Die dabei auftretende Längenänderung hängt annähernd linear von der angelegten Spannung ab. Dieser sogenannte inverse piezoelektrische Effekt wird zur Bewegung der Spitze mittels Piezoelementen eingesetzt. Dieser Effekt wird durch den Begriff der Konversion quantitativ charakterisiert:  $\frac{\Delta U}{\Delta l}$ , wobei das Verhältnis aus angelegter Spannung und erreichter Verlängerung des Kristalls gebildet wird. Beim verwendeten easyScan STM beträgt die Konversion  $24 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ .



**Abb. 7:** Piezoelektrischer Effekt

## Schwingungsdämpfung

Mit einem STM durchgeführte Messungen reagieren äußerst empfindlich auf Schwingungen, so dass sehr wirksame Dämpfungssysteme eingesetzt werden müssen. Neben den natürlich vorkommenden Erdschwingungen sind in diesem Zusammenhang vor allem durch den Menschen verursachte Schwingungen wie Straßenverkehr, Schritte im Raum oder Schallwellen zu nennen. Bereits durch diese Art Schwingungen können Spitze und Probe des STMs so stark gegeneinander bewegt werden, dass

eine atomare Auflösung nicht möglich ist. Die Messspitze würde die Oberfläche zu unruhig und unpräzise abtasten.

Aus diesem Grund steht der Messkopf des easyScan-STM auf einer 2 kg schweren Granitplatte, die mit vier Füßen aus Weichgummi mit dem Tisch verbunden ist. Die Gummifüße wirken dabei wie eine Feder mit kleiner Federkonstante. Aufgrund der hohen Masse der Steinplatte und der kleinen Federkonstanten der Füße ist die Eigenschwingung des Systems Platte-Füße sehr niederfrequent.

Zwischen Messkopf und Steinplatte ist zusätzlich eine Gummimatte geschoben, um eine Übertragung von Schwingungen auf den Messkopf zu unterdrücken.. Durch diese Gummimatte werden besonders hochfrequente Schwingungen gedämpft, so dass insgesamt eine gute Abstimmung zwischen den beiden verwendeten Dämpfungssystemen besteht. Darüber hinaus steht das gesamte STM auf einem Wägetisch, der aufgrund seiner schweren Bauweise eine Schwingungsübertragung minimiert.

Der Messkopf des STMs sollte sich ebenfalls nicht in der Nähe einer Heizquelle befinden oder direktem Sonnenlicht ausgesetzt sein, da thermische Effekte auch zu einer Störung des Systems Spitze-Probe führen können. Aus diesem Grund wird vor Beginn der Messungen eine Abdeckhaube über den Messkopf gestülpt, damit sich das System annähernd in einem thermischen Gleichgewicht befindet.

### **Auflösung und Interpretation der STM-Bilder**

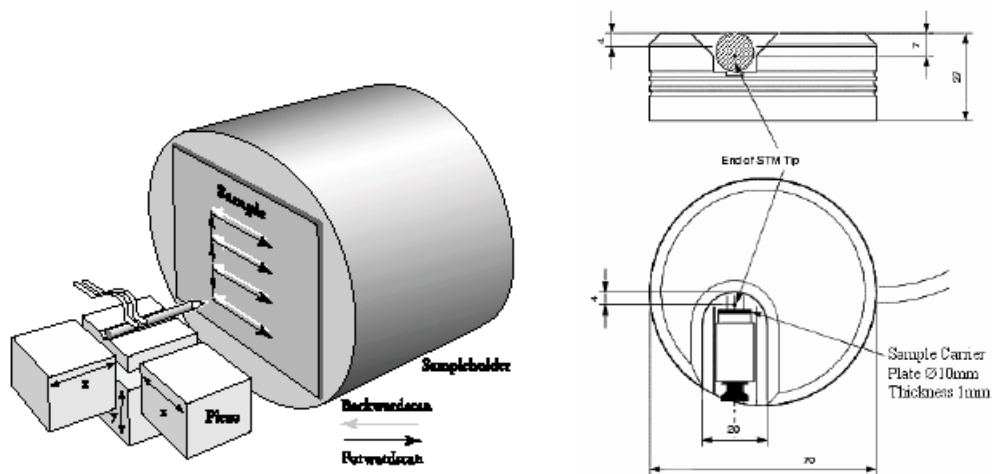
Die senkrecht zur Oberfläche erreichbare Auflösung liegt im STM bei einigen Picometern. Die laterale Auflösung hängt von verschiedenen experimentellen Parametern wie der Beschaffenheit der Spitze, der Probenoberfläche oder der angelegten Vorspannung ab und kann Werte bis zu 1 Å erreichen.

Bei der Auswertung der aufgenommenen STM-Bilder muss beachtet werden, dass es sich keinesfalls um eine gewöhnliche topographische Darstellung handelt, die die Anwesenheit oder das Fehlen von Oberflächenatomen zeigt. Vielmehr werden Bereiche mit konstanter Tunnelwahrscheinlichkeit, d.h. mit konstanter Zustandsdichte abgebildet. Diese Zustandsdichte wird durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an der Oberfläche und ihre Verteilung auf die verschiedenen Energieniveaus bestimmt. Untersucht man eine metallische Probe mit dem STM, so wird die Oberflächenstruktur durch eine Fläche mit konstanter Tunnelwahrscheinlichkeit beschrieben. Befinden sich jedoch Fremdatome auf einer ansonsten homogenen Oberfläche, werden diese je nach ihren elektronischen Eigenschaften entweder als Erhöhung oder als Mulde dargestellt: Fremdatome, die leichter Elektronen abgeben als die anderen Probenatome, rufen bei einer positiven Vorspannung der Spitze bereits bei größeren Spitzenabständen den gleichen Tunnelstrom hervor wie die anderen Atome. In diesem Fall stellt man eine Erhöhung im Oberflächenprofil fest.

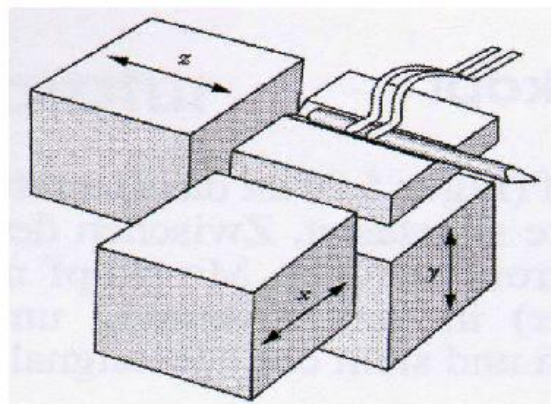
Dementsprechend bildet man bei Fremdatomen mit einer höheren Austrittsarbeit eine Mulde im Profil ab. Handelt es sich bei der Probe um eine Verbindung, so spiegelt die STM-Aufnahme die Elementzusammensetzung der Oberfläche wider. Im Allgemeinen können mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie strukturelle und chemische Informationen über die Probensubstanz erlangt werden.

## Versuchsdurchführung

In Abbildung 8 und 9 ist der Aufbau des verwendeten easyScan-STM skizziert. Das Rastertunnelmikroskop besteht aus dem eigentlichen Messkopf, der zur Schwingungsdämpfung auf einer Steinplatte gelagert ist, einem Controller und einem Computer zur Ansteuerung des Gerätes und der Bildaufnahme. Die Spitze des STMs ist im Mikroskop eingeklemmt, während die Probe magnetisch auf dem Probenhalter befestigt ist.



**Abb. 8:** Schematischer Aufbau des im Versuch verwendeten STMs



**Abb. 9:** Spitzenhalter und Piezoscanner

Bevor Sie mit dem Versuch beginnen, sollten folgende wichtige Punkte beachtet werden:

- **Die Proben und das STM dürfen nur mit Handschuhen berührt werden! Schmutzpartikel oder Fettablagerungen der Haut sind makroskopisch groß im Vergleich zu der Oberflächenstruktur der Probe.**
- **Die Spitze des STMs darf nicht berührt werden (mit der Hand oder der Probe)! Ansonsten wird sie stumpf und muss ersetzt werden.**
- **Der Versuchstisch darf während der Probenannäherung nicht berührt werden, da bereits kleine Erschütterungen die Messung stören.**

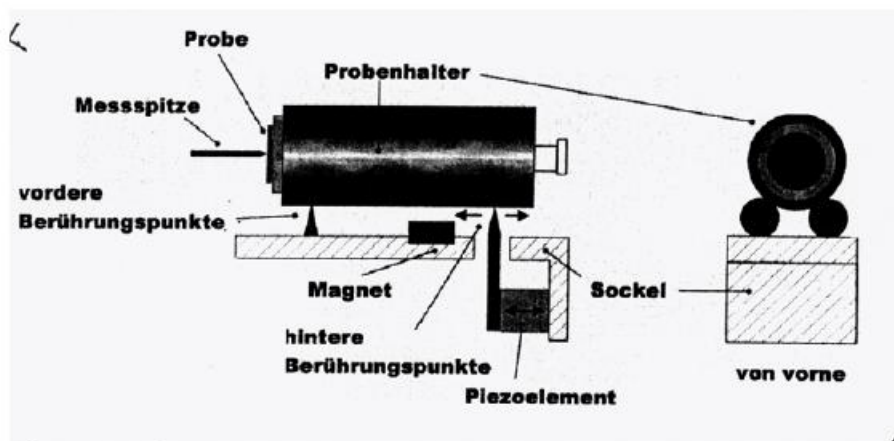
Aufgrund der beschränkten Reichweite von den eingesetzten Piezostellelementen ist die Annäherung der Spitze an die Probe bis zum Einsetzen des Tunnelstromes nicht ganz einfach und erfolgt in diesem Versuch in zwei Stufen:

#### 1. Grobannäherung von Hand

- Schieben Sie den Probenhalter vorsichtig bis auf ca. 1 Millimeter Abstand zur Messspitze, bis Sie das Spiegelbild der Spitze auf der Probe sehen können.
- Achten Sie dabei darauf, dass die Spitze auf eine spiegelglatte Stelle der Probenfläche gerichtet ist.
- Stülpen Sie anschließend die Abdeckhaube über den Messkopf, ohne dabei gegen den Probenhalter zu stoßen.

#### 2. Automatische Annäherung

Aktivieren Sie nun im STM-Programm die automatische Annäherung. Sobald der voreingestellte Tunnelstrom fließt, stoppt die Annäherung und die LED auf dem STM leuchtet grün.



**Abb. 10:** Probenhalter

## **Probenhalter und Funktion des Piezomotors**

Der in dem easyScan-STM verwendete Probenhalter besteht aus einem zylindrischen Eisenwerkstück (Abbildung 10). Dieses ist vorne und hinten auf Berührungspunkten gelagert, wobei die beiden hinteren Auflagepunkte über ein Piezoelement bewegt werden können. Die Funktionsweise des Piezomotors erklärt sich folgendermaßen: An dem Piezoelement wird eine sägezahnförmige Spannung angelegt. D.h. zunächst steigt die Spannung linear an, das Piezoelement dehnt sich aus und der Probenhalter wird nach vorn verschoben. Wenn die Spannung ihren Maximalwert erreicht hat, fällt sie sofort auf den Anfangswert zurück. Das Piezoplättchen nimmt dann wieder seine ursprüngliche Größe ein. Diese ablaufende Bewegung ist jedoch zu schnell für den Probenhalter. Er wird nicht wieder mit zurückbewegt, sondern bleibt in seiner Position liegen. Darüber hinaus befindet sich unter dem Zylinder ein Magnet, der aufgrund der Anziehung die Gewichtskraft des Probenhalters erhöht und somit zusätzlich dafür sorgt, dass der Probenhalter seine Position hält. Mittels dieses beschriebenen Piezo- oder Reibungsmotors kann der Probenhalter und damit die Probe in sehr kleinen Schritten in Richtung der STM-Spitze verschoben werden. Sobald mit Hilfe der Messelektronik der vorgegebene Tunnelstrom detektiert wird, wird der Annäherungsvorgang unterbrochen. Die LED-Anzeige auf dem Messkopf, dient dabei dazu, die Einstellung Probe-Spitze zu überprüfen:

- orange: kein Tunnelstrom messbar, Abstand Probe-Spitze zu groß
- grün: Tunnelstrom entspricht der vorgegebenen Einstellung
- rot: Strom zu hoch (Kurzschluss), Kontakt Probe-Spitze



## Schneiden von neuen Spitzen

Für den Fall dass keine gute Auflösung erzielt werden kann oder dass es zu einem Kontakt der Probe mit der Spitze kommt, wird es notwendig sein, eine neue STM-Spitze zu präparieren. Dabei benutzt man ein sehr einfaches mechanisches Verfahren, das in Abbildung 11 gezeigt ist.

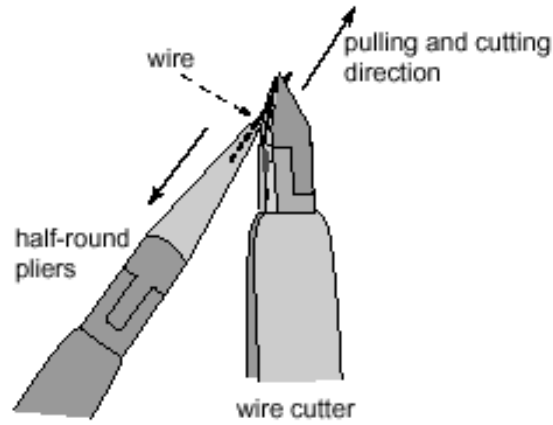


Abb. 11: Schneiden einer neuen PtIr-Spitze

Bei der Präparation gehen Sie folgendermaßen vor:

1. Sie benötigen eine Flachzange, einen Seitenschneider und eine Pinzette. Reinigen Sie die Geräte mit Isopropanol.
2. Schneiden Sie mit dem Seitenschneider ein 5-10 mm langes Stück Pt-Ir-Draht.
3. Halten Sie den Draht zur Hälfte mit der Flachzange fest.
4. Setzen Sie den Seitenschneider unter sehr spitzen Winkel an, bis Sie Kontakt spüren.
5. Reißen Sie den Draht ruckartig ab. Der Draht sollte **nicht** geschnitten werden.
6. Nehmen Sie den Draht mit der Pinzette aus der Flachzange. **Berühren Sie die Spitze nicht und merken Sie sich, welche Seite spitz ist!**
7. Nach dem Schneiden wird die Spitze zwischen der Keramik und der vergoldeten Blattfeder eingesetzt.

## Aufgabenstellung

Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie soll anhand von zwei verschiedenen Versuchen gezeigt werden. Es werden STM-Bilder von zwei bereits präpariert vorliegenden Proben aufgenommen. Es handelt sich dabei um:

- a) Gold
- b) Graphit.

## Auswertung

### Gold

Erklären Sie anhand der aufgenommenen STM-Bilder, dass es sich bei Gold um eine metallische Probe handelt. Versuchen Sie bereits bei der Aufnahme der Bilder darauf zu achten, dass Sie in Ihrem Bildausschnitt atomare Stufen darstellen. Die Höhe dieser Stufen kann dann bestimmt werden.

### Graphit

Da das benutzte easyScan-STM bereits vorkalibriert ist, erhalten Sie STM-Bilder, bei denen die Kantenlänge der Aufnahmen angegeben ist. Geben Sie eine Beschreibung der Oberflächenstruktur des Graphits, wobei Sie eine modellhafte Skizze anfertigen. Versuchen Sie anschließend aus den aufgenommenen Bildern den Abstand der Kohlenstoffatome auf der Oberfläche (Gitterkonstante) zu bestimmen und vergleichen Sie diesen mit Literaturwerten.

## Literatur

- [Wed97] G. Wedler, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 4. Auflage, Wiley-VCH, 1997.
- [Bin99] G. Binning, H. Rohrer, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) S324.
- [Wie94] Wiesendanger, R.: Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications (Cambridge University Press 1994)
- [Par86] S. Park, C. F. Quate, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 112.
- [Hen94] M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, 2. Aufl., Teubner, 1994.
- [Easy99] Einführung in das EasyScan STM (deutsch), NanoSurf Ag, 1998
- [Ter83] J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1998.
- [Ter85] J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. B 31 (1985) 805,  
Theory of the scanning tunneling microscope

## **Auswertung:**

### **Methode 1:**

*Bestimmung der Gitterkonstante direkt über den Atomabstand.*

Aus mindestens 50 abgemessenen Atomabstände pro Bild können diese durch den gegebenen Maßstab in den realen Abstand umgerechnet werden.

Auf diese Weise sollen mindestens drei Bilder ausgewertet werden und die Ergebnisse tabellarisch und grafisch (Anzahl gegen Gitterkonstante) dargestellt werden.

Es werden bei drei Bildern jeweils 50 Atomabstände gemessen und die verschiedenen Längen in einem Histogramm aufgetragen. Über das Histogramm wird anschließend eine Gauß-Glocke gezeichnet und die Varianz/Standardabweichung berechnet.

Normalverteilung:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{(x-\mu)}{\sigma}\right)^2\right)$$

Mittelwert:

$$\mu = \frac{\sum_i x_i}{N}$$

Varianz:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i (x_i - \mu)^2}{N - 1}$$

Standardabweichung (mittlere Fehler einer Einzelmessung):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \mu)^2}{N - 1}}$$

$x_i$ =einzelner Messwert

$\mu$ =Mittelwert

$N$ =Anzahl der Messwerte

## Methode 2:

*Bestimmung der Gitterkonstante indirekt über „Löcher“ (bzw. Atome).*

Je nach Aufnahme sind entweder die „Löcher“ oder die C-Atome (nur jedes 2. Atom sichtbar) klarer erkennbar. Diese Methode kann daher am Besten für die besser aufgelöste Spezies angewendet werden. Wird über mehrere „Löcher“ (bzw. Atome) eine gerade Linie gezogen und daraus der mittlere Lochabstand bestimmt, kann dieser wiederum in die Gitterkonstante umgerechnet werden. Der Loch- (Atom-)abstand entspricht dem direkten Abstand zwischen  $C_1$  und  $C_3$  eines Graphit-6-Rings. Auf diese Weise sollen 5 – 10 „Linien“ für mindestens 3 Bilder ausgewertet werden.

## Methode 3:

*Berücksichtigung des Drifts bei der STM-Messung.*



Die Vektoren  $\vec{w}$  und  $\vec{v}$  stellen die gesuchten Vektoren dar. Der Winkel zwischen beiden Vektoren beträgt theoretisch  $120^\circ$ . Durch Drift bei der Messung entsteht jedoch oft ein verzerrtes Bild mit den Vektoren  $\vec{w}'$  und  $\vec{v}'$ . Da die Messung jeder Zeile (in x-Richtung) in sehr kurzer Zeit erfolgt kann jede Zeile für sich als **nicht** fehlerbehaftet betrachtet werden. Es muss somit die Verschiebung der Zeilen untereinander in x- und y-Richtung korrigiert werden. Dazu ist es nötig die Vektoren in ihre x- und y-Komponenten zu separieren. Um einen möglichst genauen Wert zu erhalten wird über mehrere „Löcher“ (bzw. Atome) die Vektorlänge bestimmt, in die Komponenten separiert und auf einen Loch- (bzw. Atom-)abstand umgerechnet. Im Folgenden sind jeweils die Beträge der Vektoren unter Berücksichtigung ihrer Richtung gemeint.

Für den sichtbaren Vektor gilt:

$$(1) \quad v_x' = v_x + v_y' \cdot dx$$

$$(3) \quad w_x' = w_x + w_y' \cdot dx$$

$$(2) \quad v_y' = v_y + v_y' \cdot dy$$

$$(4) \quad w_y' = w_y + w_y' \cdot dy$$

Der Term  $v_y' \cdot dx$  berücksichtigt den Drift in x-, der Term  $v_y' \cdot dy$  den Drift in y-Richtung. Der Faktor  $v_y'$  ist dabei jeweils das Maß für die Zeit.

Jetzt müssen die Vektoren auf den im Graphitgitter herrschenden  $120^\circ$  - Winkel gezwungen werden:

$$(5) \quad w_x v_x + w_y v_y = g^2 \cdot \cos 120^\circ$$

Außerdem gilt allgemein:

$$(6) \quad v_x^2 + v_y^2 = g^2$$

$$(7) \quad w_x^2 + w_y^2 = g^2$$

Aus diesen sieben Gleichungen können die sieben unbekannten Variablen ermittelt werden. Da der Loch- (bzw. Atom-) abstand  $g$  wie bei Methode 2 dem Abstand  $C_1$  zu  $C_3$  innerhalb des Graphitgitters entspricht kann daraus die Gitterkonstante ermittelt werden.

Die einzelnen Ergebnisse der drei Methoden sollen unter Berücksichtigung von Literaturwerten miteinander verglichen werden.

Abschließend soll noch eine qualitative Fehlerbetrachtung durchgeführt werden.

*Empfehlung: Berechnung mittels geeigneter Software, z.B. Maple, Mathematica, etc.*

### **Alternative Berücksichtigung der Drift**

Mithilfe einer Matrix  $\mathfrak{R}$  können die gemessenen Vektoren  $\vec{w}'$  und  $\vec{v}'$  in die theoretisch zu erwartenden Vektoren  $\vec{w}$  und  $\vec{v}$  transformiert werden:

$$\mathfrak{R}\vec{v}' = \vec{v}$$

$$\mathfrak{R}\vec{w}' = \vec{w}$$

Legen wir die theoretischen Vektoren mit der Länge  $g$  und dem Winkel  $120^\circ$  fest,

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} 0 \\ g \end{pmatrix} \text{ und } \vec{w} = \begin{pmatrix} g \cdot \sin(2\pi/3) \\ g \cdot \cos(2\pi/3) \end{pmatrix},$$

ergeben sich die Elemente der Transformationsmatrix  $\mathfrak{R} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ :

$$\begin{aligned} a &= \frac{\sqrt{3} g v_y'}{2(v_y' w_x' - v_x' w_y')} & b &= \frac{-\sqrt{3} g v_x'}{2(v_y' w_x' - v_x' w_y')} \\ c &= \frac{-g(v_y' + 2w_y')}{2(v_y' w_x' - v_x' w_y')} & d &= \frac{g(v_x' + 2w_x')}{2(v_y' w_x' - v_x' w_y')} \end{aligned}$$

Die Komponenten  $v_x'$ ,  $v_y'$ ,  $w_x'$  und  $w_y'$  können aus dem STM-Bild erhalten werden. Die Länge des Vektors  $\vec{v}$  leitet sich von der Gitterkonstante ab.

*Hinweis: Entsprechende Rechnungen lassen sich z.B. in Excel mit dem Befehl MMULT durchführen.*

*Dazu wird für den Ergebnisvektor eine (1×2)-Ergebnisspalte ausgewählt.*

*Der Befehl MMULT(array1,array2) wird mit Strg+Umschalt+Enter ausgeführt.*

array1: (2×2)-Transformationsmatrix, array2: gemessener (1×2)-Vektor.