Rastertunnelmikroskop

Friedrich Schüßler und Volker Karle

5. September 2014

INHALTSVERZEICHNIS

ı	Versuchsprotokoll	1
1	Einführung in die Rastertunnelmikroskopie	1
	1.1 Historischer Abriss	1
	1.2 Theoretische Grundlagen	2
		4
	1.2.2 Grundlagen der Festkörperphysik	4
	1.3 Grundlagen der Festkörperoberflächen	
	1.4 Struktur von Graphit, Gold und MoS ₂	
2	Theorie des Quantentunnelns	7
	2.1 Mathematische Herleitung von Quantentunneln	7
3	Durchführung des Versuchs	9
	3.1 Versuchsaufbau	9
	3.2 Durchführung der Messungen	12

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 [2]. Mit der ersten experimentellen Realisation [12] des Tunnelns mit einer positionierbaren Spitze tauchte das das Konzept des Tunnelns in der Festkörperphysik auf, als versucht wurde, durch Vakuum bzw. durch eine Vakuumbarriere zu tunneln [5]. Erst dann wurde festgestellt, das 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 [5] 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 fehlschlugen 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 akkustischen Rauschen durch eine das Mikroskop umgebende Suspension innerhalb einer Vakuumkammer. Mithilfe von Leviation durch Supraleiter-induzierte Magneten sowie der Steuerung mit Piezoelementen erfolgt das Abrastern einer Probe.

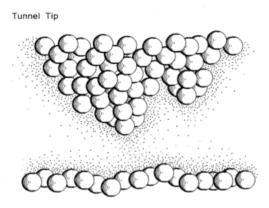


Abbildung 1.1: Schematische Abbildung aus [2] auf der der die strukturelle Aufbau der Spitzen und der Probe zu sehen ist.

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 näheste bildet dann die Verbindung zur Probe (siehe Abbildung 1.1).

Die erste Anwendung, welche die RTMs bekannt machte, war die Oberflächenrekonstruktion von Silizium(111) [4] (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 Bekannheit.

Auf ihr baut die gesamte Rastersondenmikroskopie auf, welche in einigen Spielarten in der Zeit danach weiterentwickelt wurde. So war ist 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 [7] dann ein *Quantengehege* aufzubauen (engl. *Quantum Corral*). Somit konnten mithilfe des RTMs sogar Interferenzphänomene von Atomen sichtbar gemacht werden (siehe Abbildung 1.3. [3] [10] [6]

1.2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

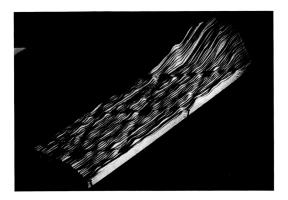


Abbildung 1.2: Erste Anwendung des Rastertunnelmikroskops [4]: Oberflächenrekonstruktion von Silizium(111) (siehe Millersche Indizes im Theorieteil), welches eine komplexe (7x7) Überstrukturzelle besitzt

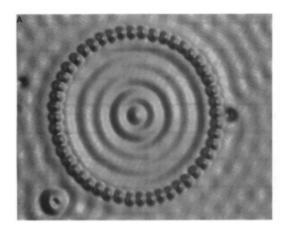


Abbildung 1.3: Die Abbildung zeigt die Visualisierung des Quantumgeheges, welches 1993 von Crommie, Lutz und Eigler mithilfe des RTMs konstruiert werden konnte [7]. Speziell in dieser Abbildung ist eine 48-Eisen-atomige Ring konstruktion zu sehen, welche auf Kupfer(111) aufgebaut wurde. Der Durchschnittsdurchmesser 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 "Bänderëntstehen. Das für $T=0\deg K$ 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 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 [9] 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

$$\mathbf{r} = m_1 \mathbf{a_1} + m_2 \mathbf{a_2},\tag{1.1}$$

wobei nach Konvention $|\mathbf{a_1}| \le |\mathbf{a_2}|$ und $\gamma = \angle(\mathbf{a_1}, \mathbf{a_2}) > 90 \deg$ der Winkel zwischen den beiden Vektoren ist. Da die Atom in einer Ebene liegen, ist die Anzahl möglicher Anordnungen,

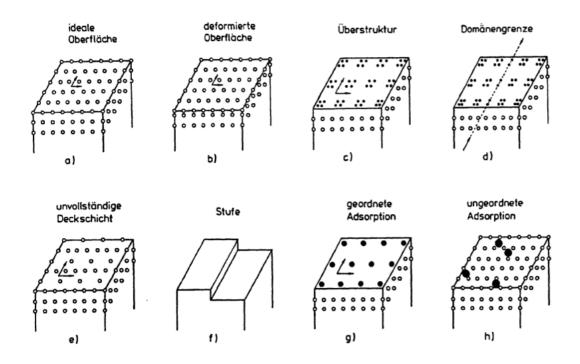


Abbildung 1.4: Die ideale Oberfläche und einige mögliche Oberflächenstrukturen, aus [9]

die sog. Bravais-Netze, deutlich kleiner als für einen 3D-Kristall. Es gibt genau fünf, wie in Abb. 1.5 gezeigt [9]. 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 tatsächle Struktur, soweit periodisch, kann dann als Verhältnisse $\frac{\mathbf{a_1}}{\mathbf{b_1}}$, $\frac{\mathbf{a_1}}{\mathbf{b_1}}$ 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. $\mathrm{Si}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\mathrm{R}30\,\mathrm{deg}$. 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 unabhänging von der Basis gesehen werden muss. Sie wird dann auch als inkommensurabel bezeichnet. [9]

$1.4\,$ Struktur von Graphit, Gold und MoS_2

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 mech-

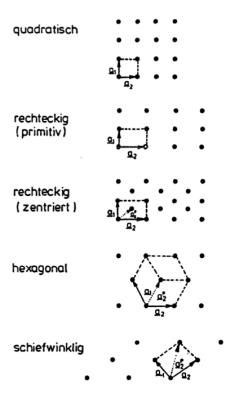


Abbildung 1.5: Bravais-Gitter zur Oberflächenstrukturbeschreibung. Die kleinstmöglichen Zellen sind in den unteren drei Gittern mit \underline{a}_2^p beschriftet. Aus [9]

nisch deutlich stabiler als auch sehr viel leitfähiger (für Wärme und elektrischen Strom). Graphit tritt nicht nur in zueinander korrlierten Schichten auf, sondern auch unkorrliert (sog. turbostratischer Kohlenstoff). Die hier untersuchte Form ist jedoch regelmäßig - die Winkelabweichung für das verwendete HOPG (highlz orientated pzrolztic graphite) beträgt weniger als 1 deg [?]. 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 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. [1] berechneten den Abstand der Atome mit bzw. ohne direkten Nachbarn in der Schicht darunter mit 0.15Å.

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 Funktionionsweise 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.

2.1 MATHEMATISCHE HERLEITUNG VON QUANTENTUNNELN

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

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

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

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

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

$$\psi(x) \sim \exp(kx) \tag{2.4}$$

Wenn V(x) nicht konstant ist, können wir mithilfe der WKB-Methode [8] 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 $\phi(x)$.

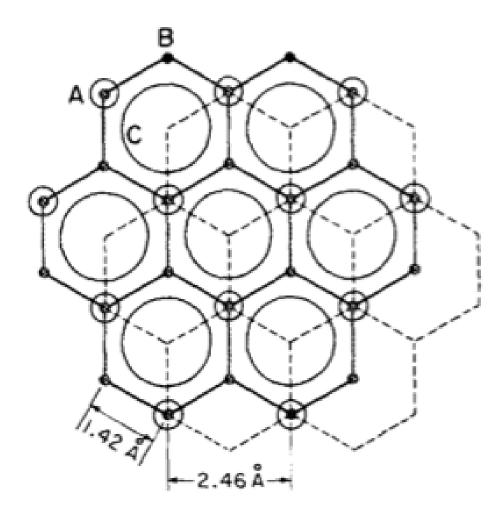


Abbildung 1.6: Hexagonale Oberflächenstruktur von Graphit, aus [11]

3 DURCHFÜHRUNG DES VERSUCHS

In Abbildung 3.1 sehen wir das RTM, welches in der folgenden Versuchsdurchführung verwendet wurde. Es handelt sich um das Modell *easyScan 2 STM, Version 1.6* welches von der Firma *Nanoscience Instruments, Ink.* vertrieben wird. Laut der Beschreibung des Herstellers bilden hunderte easyScan 2 STMs einen *unersetzlichen* Bestandteil in der Lehre von Physik, Chemie und Materialwissenschaften, werden aber auch in der Forschung und Entwicklung eingesetzt. Anwendung findet das RTM in der Spektroskopie sowie in der Grundlagenforschung. In unserem Versuch spielt das easyScan 2 STM insofern eine Rolle, dass es ohne weitere Zwischeninstanzen direkt die gemessen Abstände in ein Bild auf dem Computer sendet. Diese Bilder enthalten schon alle für den Versuch notwendigen Informationen, die Parameter können auch direkt von dem bereitgestellten Programm konfiguriert werden. Der Wandel vom ersten RTM, in dem die Dämpfung noch von Supraleitenden Magneten und einer Vakuumkammer hergestellt werden musste, zum diesem Modell und diese Fortschritt kommt uns in unserem FP zu Gute. Die Spezifikationen des Modells (Ausschnitt, entnommen aus dem beiliegendem Handbuch):

Größe des Controllers, Gewicht:	470x120x80 mm / 2.4 Kg
Leistung	90- 240 V / 30 W 50/60 Hz
Rastergeschwindigkeit	Bis zu 60ms pro Linie mit 128 Datenpunkten
	pro Linie
Rasterfläche	bis zu 2048x2048 Punkten
Darstellungsmöglichkeiten:	Liniengraph, Farbplot und 3D Perspektive
Abbildungsmodi	Konstante Stromstärke (Constant Current),
	konstante Höhe (<i>Constant Height</i>)
Maximale Auflösung in Z/ XY	3pm/ 7.6pm
Maximaler Rasterumfang in Z/ XY	200nm/ 500nm
Maximale Probengröße	10mm Durchmesser
Spitzenspannung	max. ±10V in 5mV Schritten

Da die Messaparatur für unseren Versuch schon aufgebaut worden war und nicht modifiziert werden sollte, werden wir hier nicht auf die einzelnen Komponenten des *easy Scan 2 STM* Systems eingehen, sondern nur die für unseren Versuch relevanten Bauteile beschreiben.

3.1 VERSUCHSAUFBAU

In Abbildung 3.2 ist der Rasterkopf ds RTMs zu sehen. Über den Probenhalter mit dazugehörigem Fixierungsmagneten wird die Probe selbst angebracht; an den Spitzenhalter mit Klammer die Spitze aus Platin-Iridiumdraht, welche wir für die Messungen selbst herstellt haben (siehe Abbildung 3.3 und Abbildung ??). Das Anbringen der Spitze erfolgt mit dafür passenden Zangen, indem die Klammer angehoben, die Spitze eingelegt und mit der Klammer fixiert wird.



Abbildung 3.1: Photographie des verwendeten RTMs *easyScan 2 STM Version 1.6* (entnommen aus Webseite des Herstellers)

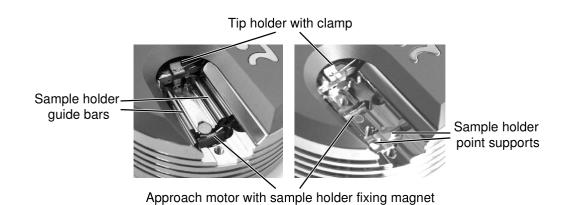


Abbildung 3.2: Rasterkopf des RTMs *easyScan 2 STM Version 1.6* (entnommen aus Webseite des Herstellers) Zu sehen ist der Probenhalter (*Sample holder*) mit dazu gehörendem Annäherungsmotor (*Approach motor* sowie dem Fixierungsmagneten (Fixing Magnet), sowie dem Spitzenhalter mit Klammer (*Tip holder with clamp*). Die Funktionsweise wird im Text beschrieben.

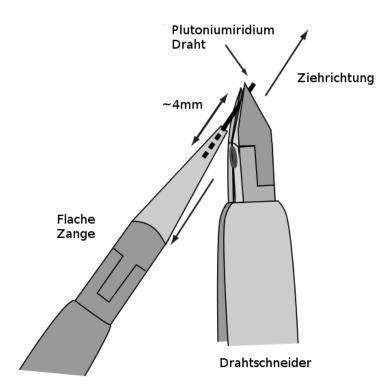


Abbildung 3.3: Vorbereitung des Drahtes. 1) Zunächst sollten die zur Herstellung der Spitze notwendigen Werkzeuge mit Ethanol gereinigt werden, von nun an sollte nur der Draht damit berührt werden. 2) Nun sollte der zu verknappende Draht mit den Zangen gehalten werden, 3) dem Drahschneider umschlossen, aber nicht abgezwickt, 4) in die angegebene Richtung **gezogen**, 5) und endlich **abgerissen** werden, mit dem Ziel eine einatomige Spitze zu erzeugen (siehe Abbildung 3.4)

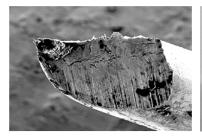




Abbildung 3.4: Das in Abbildung 3.3 beschriebene Verfahren hat zum Ziel, eine möglichst präzise Spitze herzustellen. Hier eine *Scanning Electron Microskope* Abbildung aus der Bedingungsanleitung des RTMs einer solchen hergestellen, idealen Spitze. Wie deutlich erkennbar ist, verjüngt sich die Spitze nach oben und bietet so unter Umständen die Möglichkeit, eine einatomige Tunnelverbindung mit der Probe einzugehen.

3.2 Durchführung der Messungen

Sobald die Spitze angebracht und die Probe eingeführt wurde, kann der Annäherungsprozess der Spitze zu der Probe beginnen. Zunächst kann manuell mit einer groben Steuerung die Spitze (visuell) so nah wie möglich an die Probe herangebracht werden. Dabei ist es von Vorteil, wenn diese schon zu Beginn recht nahe aneinander liegen. Danach wird der automatische Annäherungsprozess gestartet, der die Spitze solange mit einer jeweils eingestellten Geschwindigkeit der Probe annähert, bis ein erster Tunnelstrom zwischen der Probe und der Spitze fließen kann. Dieser Annäherungsversuch verfügt über verschiedene Modi:

- orange: Der Annäherungsversuch ist noch nicht abgeschlossen
- rot: Der Annäherungsversuch ist in dem Sinne gescheitert, dass die Spitze mit der Probe kollidiert ist und womöglich Schaden erlitten hat.
- grün: Der Annäherungsversuch wurde ohne Fehlermeldungen abgeschlossen und vermutlich geglückt.

LITERATUR

- [1] E. Tosatti CD Chen A. Selloni, P. Carnevali.
- [2] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Reviews of Modern Physics*, 59(3):615–625, 1987.
- [3] Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Ch Gerber, and E Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical review letters*, 49(1):57, 1982.
- [4] Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Ch Gerber, and E Weibel. (111) facets as the origin of reconstructed au (110) surfaces. *Surface Science Letters*, 131(1):L379–L384, 1983.
- [5] Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Ch Gerber, and Eddie Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*, 40(2):178–180, 1982.
- [6] C Julian Chen. *Introduction to scanning tunneling microscopy*, volume 227. Oxford University Press New York, 1993.
- [7] MF Crommie, CP Lutz, and DM Eigler. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. 1993.
- [8] Nanny Fröman et al. Transmission through a real potential barrier treated by means of certain phase-integral approximations. *Nuclear Physics A*, 147(3):606–626, 1970.
- [9] Martin Henzler and Wolfgang Göpel. Oberflächenphysik des festkörpers. Oberflächenphysik des Festkörpers. Series: Teubner Studienbücher Physik, ISBN: 978-3-519-03047-8. Vieweg+ Teubner Verlag (Wiesbaden), Edited by Martin Henzler and Wolfgang Göpel, 1, 1991.

- [10] Charles Kittel. Einführung in die Festkörperphysik. Oldenbourg Verlag, 2013.
- [11] Sang-il Park and CF Quate. Tunneling microscopy of graphite in air. *Applied physics letters*, 48(2):112–114, 1986.
- [12] WA Thompson and SF Hanrahan. Thermal drive apparatus for direct vacuum tunneling experiments. *Review of Scientific Instruments*, 47(10):1303–1304, 1976.