
Rastertunnelmikroskop

Friedrich Schüßler und Volker Karle

5. September 2014

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|-------|---|---|
| 0.1 | Theoretische Grundlagen | 1 |
| 0.1.1 | Überblick | 1 |
| 0.1.2 | Grundlagen der Festkörperphysik | 1 |
| 0.2 | Charakterisierung von Kristallgittern | 1 |
| 0.3 | Grundlagen der Festkörperoberflächen | 2 |
| 0.4 | Struktur von Graphit, Gold und MoS ₂ | 4 |

0.1 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

0.1.1 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.

0.1.2 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.

0.2 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:

$$I(\mathbf{K}) \propto |A_B|^2 \propto \left| \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (0.1)$$

Dabei ist $|A_B|$ die Amplitude der gemessenen Wellen am Schirm, $\rho(\mathbf{r})$ die komplexe Streudichte an Position \mathbf{r} (siehe Abb. 0.1) und $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ der Streuvektor, \mathbf{k}_0 der k-Vektor der auf das Streumedium auftreffenden Wellen und \mathbf{k} der k-Vektor der am Schirm auftreffenden Welle. Für ein periodisches Gitter ist auch die Streudichte periodisch und lässt sich daher in eine

Fourierreihe zerlegen:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (0.2)$$

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (0.3)$$

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = 2\pi m \quad (0.4)$$

$$n_1, n_2, n_3, m \in \mathbb{N} \quad (0.5)$$

Daraus folgt, dass der Vektor \mathbf{G} als ganzzahlige Linearkombination reziproker Gittervektoren \mathbf{g}_i mit der folgenden Bedingung darstellbar ist:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3 \quad (0.6)$$

$$\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (0.7)$$

Schließlich lassen sich die Basisvektoren des reziproken Gitters berechnen:

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (0.8)$$

Der Zusammenhang mit den experimentell messbaren Daten für \mathbf{K} ist dann wie folgt gegeben:

$$I(\mathbf{K}) \propto \frac{|A_0|^2}{R'^2} \left| \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} \int e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (0.9)$$

Im Grenzwert unendlich ausgedehnten Volumens wird das Integral zur Deltafunktion, sodass für die Intensität gilt:

$$I(\mathbf{K} = \mathbf{G}) \propto \frac{|A_0|^2}{R'^2} |\rho_{\mathbf{G}}|^2 V \quad (0.10)$$

Bei der Bezeichnung von Oberflächen werden die sogenannten Millerschen Indizes benutzt. Spannt man mit drei nicht auf einer Geraden liegenden Gitterpunkten, so ist diese durch drei ganze Zahlen m, n, o gekennzeichnet. Aus diesen erhält man ein teilerfremdes Triplet (h, k, l) , indem man die reziproken Werte $h' = 1/m, k' = 1/n, l' = 1/o$ mit einer ganzen Zahl p multipliziert. Es lässt sich nun zeigen, dass der reziproke Gittervektor \mathbf{G} senkrecht auf dem mit (h, k, l) beschriebenen Gitter steht, und für die in 0.9 gegebene Bedingung $\mathbf{G} = \mathbf{K}$ die Braggsche Reflexionsbedingung

$$\gamma = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (0.11)$$

gilt, wobei

$$d_{hkl} = 2\pi / |\mathbf{G}_{hkl}| \quad (0.12)$$

der Netzebenenabstand ist und der Θ der in Abb. 0.2 definierte Glanz- oder Braggwinkel ist

0.3 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 [?] gegeben (Abb.: 0.3).

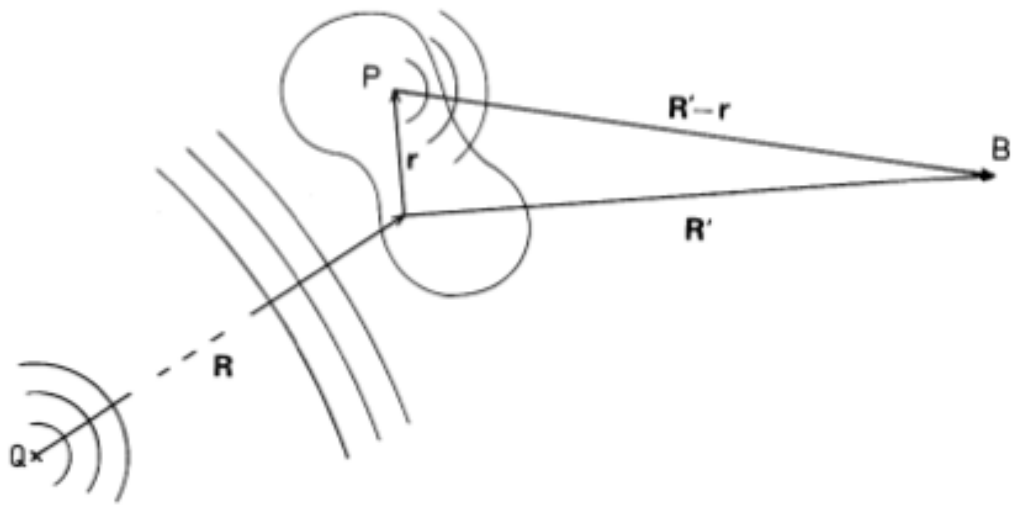


Abbildung 0.1: Zur Herleitung der Streukinematik, aus [?]]

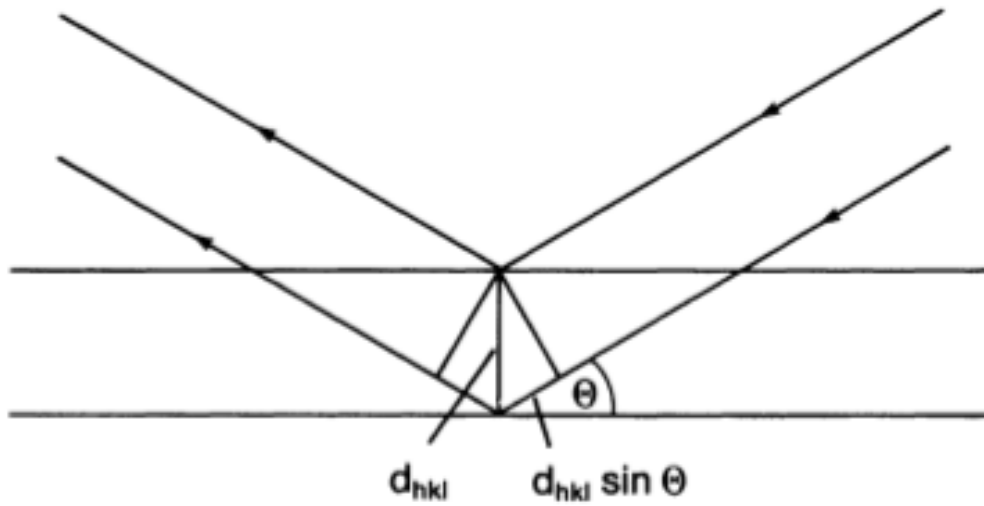


Abbildung 0.2: Definition des Braggwinkels, aus [?]]

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

$$\mathbf{r} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2, \quad (0.13)$$

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. 0.4 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. [?]

0.4 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. 0.5). Dadurch kommt es an der Oberfläche zu einem oft beobachteten Effekt: Anstatt sämtliche Atome der Sechsecke zu

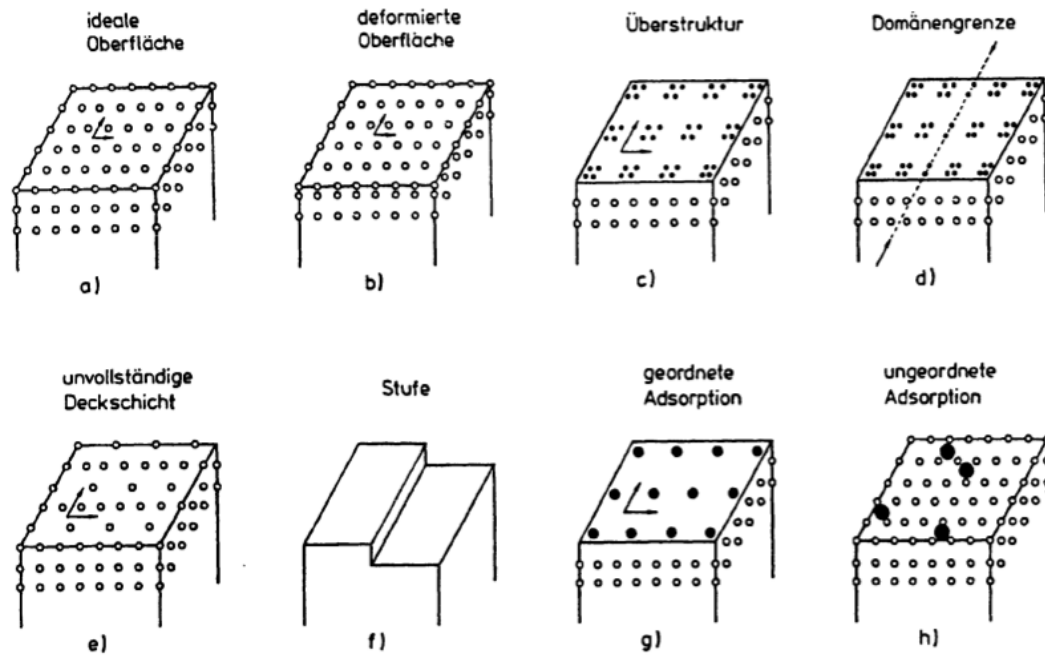


Abbildung 0.3: Die ideale Oberfläche und einige mögliche Oberflächenstrukturen, aus [?]

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 -> Reinmetall sehr duktil (kalt, ohne Brüche verformbar) -> dünne Goldschichten möglich

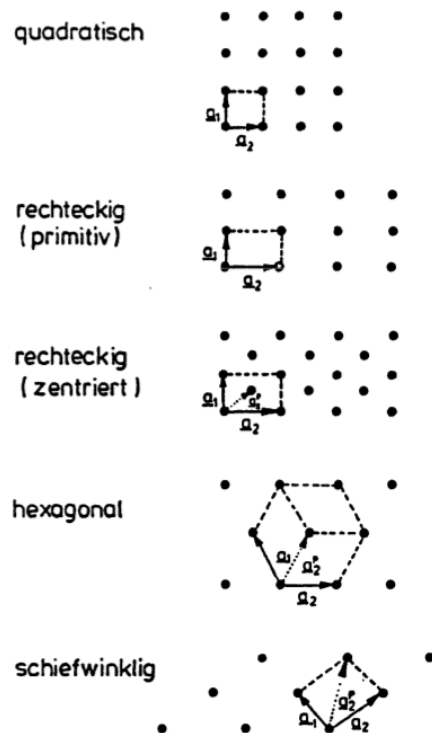


Abbildung 0.4: Bravais-Gitter zur Oberflächenstrukturbeschreibung. Die kleinstmöglichen Zellen sind in den unteren drei Gittern mit \underline{a}_2^p beschriftet. Aus [?]]

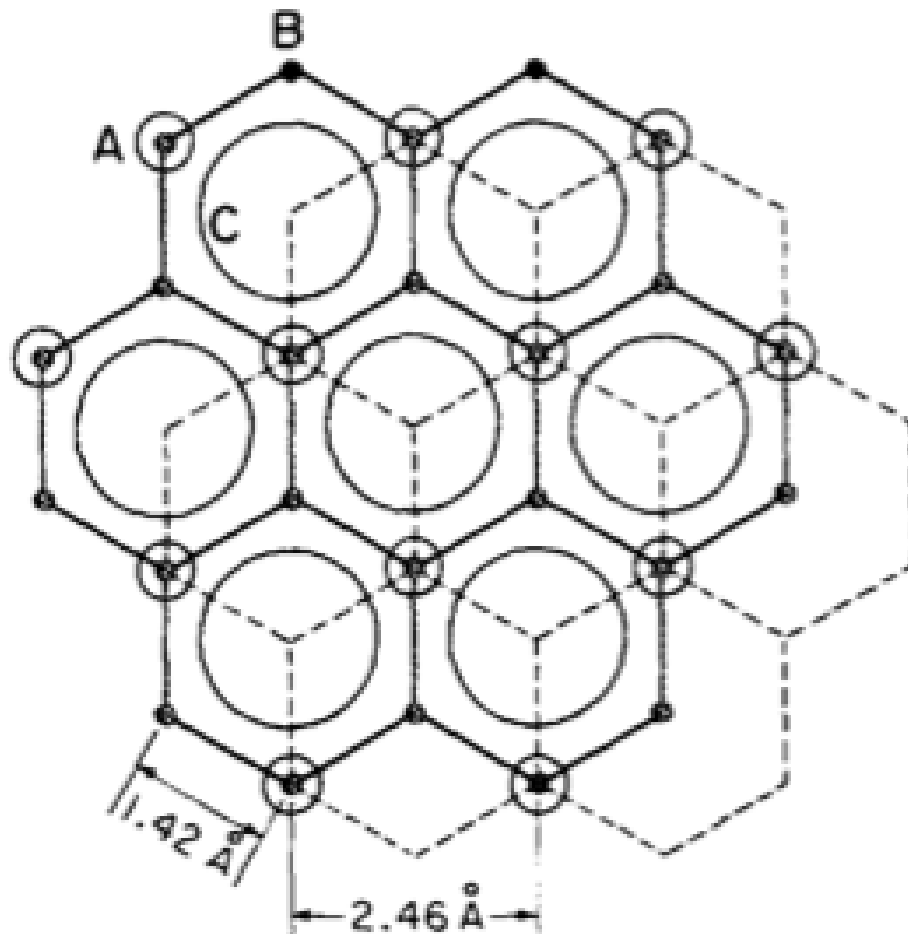


Abbildung 0.5: Hexagonale Oberflächenstruktur von Graphit, aus [?]]