

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG

Rastertunnelmikroskop

Friedrich Schüßler und Volker Karle

6. September 2014

INHALTSVERZEICHNIS

0.1 GRUNDLAGEN DER FESTKÖRPERPHYSIK

Für die Rastertunnelmikroskopie ist die räumliche Verteilung der Elektronen an der Oberfläche von zentraler Bedeutung. Die Blochtheorie macht Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektronen in periodischen Gittern und liefert ein Modell zur Erklärung des Bändermodells. Für ein Elektron mit Wellenfunktion ψ gilt bei Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in der nichtrelativistischen Näherung die Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_{\text{pot}}(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi \quad (0.1)$$

mit periodischer potentieller Energie

$$E_{\text{pot}}(\mathbf{r}) = E_{\text{pot}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (0.2)$$

in Richtung $\mathbf{R} = m \mathbf{a}_1 + n \mathbf{a}_2 + o \mathbf{a}_3$, $m, n, o \in \mathbb{N}$, also den Vektoren zwischen den Gitterpunkten. Für die Lösung machen wir den Ansatz die sog. Blochwellenfunktionen

$$\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (0.3)$$

$$\text{mit } u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (0.4)$$

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:

$$I(\mathbf{K}) \propto |A_B|^2 \propto \left| \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (0.5)$$

Dabei ist $|A_B|$ die Amplitude der gemessenen Wellen am Schirm, $\rho(\mathbf{r})$ die komplexe Streudichte an Position \mathbf{r} (siehe Abb. ??) 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:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (0.6)$$

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (0.7)$$

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = 2\pi m \quad (0.8)$$

$$n_1, n_2, n_3, m \in \mathbb{N} \quad (0.9)$$

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

$$\mathbf{G} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3 \quad (0.10)$$

$$\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (0.11)$$

Schließlich lassen sich die Basisvektoren des reziproken Gitters berechnen:

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (0.12)$$

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

$$I(\mathbf{K}) \propto \frac{|A_0|^2}{R'^2} \left| \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} \int e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (0.13)$$

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

$$I(\mathbf{K} = \mathbf{G}) \propto \frac{|A_0|^2}{R'^2} |\rho_{\mathbf{G}}|^2 V \quad (0.14)$$

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 ?? gegebene Bedingung $\mathbf{G} = \mathbf{K}$ die Braggsche Reflexionsbedingung

$$\gamma = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (0.15)$$

gilt, wobei

$$d_{hkl} = 2\pi / |\mathbf{G}_{hkl}| \quad (0.16)$$

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

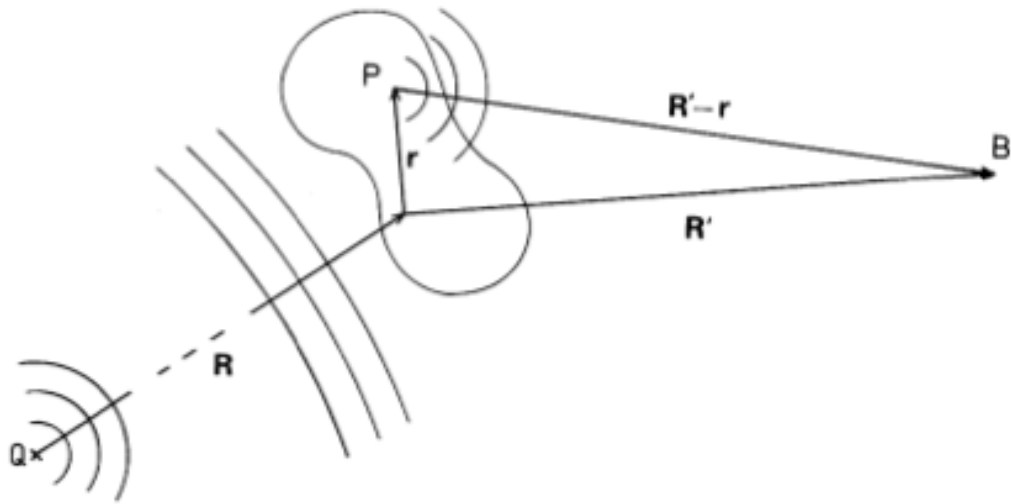


Abbildung 0.1: Zur Herleitung der Streukinematik aus ?

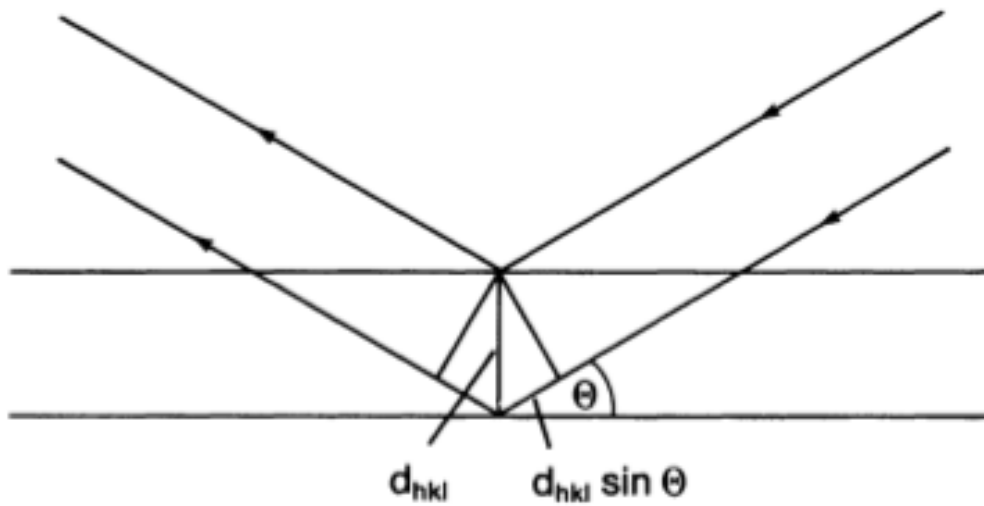


Abbildung 0.2: Zur Definition des Braggwinkels Θ . Die Netzebenen haben einen Abstand von d_{hkl} . aus ?

0.3 GRUNDLAGEN DER FESTKÖRPEROBERFLÄCHEN

Das zuvor angenommen, unendlich ausgedehnte, periodische Kristallgitter spielt bei der Untersuchung der Oberflächen nur noch eine untergeordnete Rolle – schließlich ist eine Oberfläche zunächst einmal eine Abweichung dieser Eigenschaft. Im Allgemeinen kann es Abweichungen 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. Eine Kategorisierung verschiedener Oberflächen wird von Henzler und Göpel [1] gegeben (Abb. 1.1). In jedem Fall erfahren die Atome der Oberfläche erfahren nicht mehr das regelmäßige Potential von allen Seiten. Die resultierenden Veränderungen werden je nach Art als Oberflächenrelaxation oder -rekonstruktion. Ersteres bezeichnet lediglich eine globale Verschiebung der oberen Schicht gegen die Basis, beispielsweise normal oder lateral, wobei die Symmetrien der Oberfläche nicht verändert werden und sich die freie Energie verringert. Dieser Effekt wird bei den meisten Metallen beobachtet [2]. Abb. 1.2 zeigt beispielsweise die relaxierte Oberfläche von Silber auf der (110)-Fläche. Bei der Oberflächenrekonstruktion bilden sich meist größere Einheitszellen, als die des darunter liegenden Kristalls. Bei Halbleitern hängt das oft damit zusammen, dass die Anzahl nicht abgesättigter Bindungen minimiert wird, so beispielsweise bei Silizium entlang der (100)-Fläche, bei der nach gedanklichem Aufspalten zwei Bindungen frei wären. Je zwei Atome verbinden sich zu sog. Dimeren, wobei die Oberfläche räumlich verzogen wird und sich volle bzw. leere Reihen mit einer Höhe von bis zu fünf Schichten und über große Entfernungen bilden [3]. Die bereits in der historischen Einleitung gezeigte Si-Oberfläche entlang der (111)-Ebene zeigt ebenfalls eine Oberflächenrekonstruktion, allerdings mit deutlich anderen Mustern. Die kubisch-flächenzentrierten Edelmetalle der 6. Periode, Ir, Pt und Au bilden als Ausnahme unter den Metallen ebenfalls Oberflächenrekonstruktionen, die sog. *missing row*-Konstruktion, wie weiter unten bei der Beschreibung von Gold verdeutlicht wird [4]. Zur mathematischen Beschreibung regelmäßiger Oberflächen 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

$$\mathbf{r} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2, \quad (0.17)$$

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. 1.3 gezeigt [5]. 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 $\frac{a_1}{b_1}, \frac{a_2}{b_2}$ 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. $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Ist diese Schreibweise ungeeignet aufgrund fehlender Symmetrien, so kann eine Matrixschreibweise benutzt werden. Sind die Einträge ganze Zahlen, so liegen

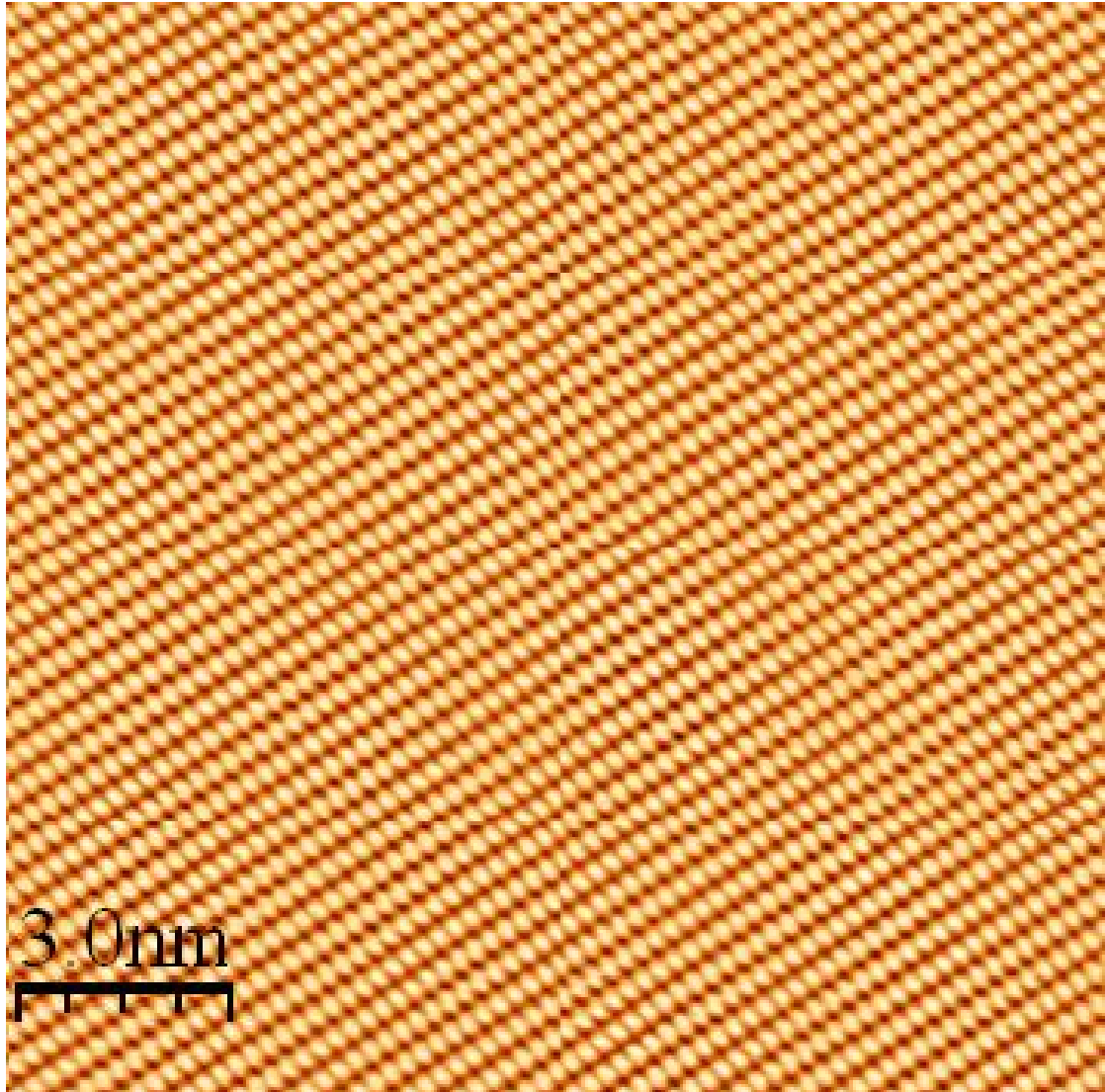


Abbildung 0.3: Rastertunnelmikroskop-Aufnahme mit atomare Auflösung einer reinen Silberoberfläche entlang der (110)-Fläche. Zu erkennen ist, dass die Oberfläche lediglich relaxiert ist, und Rekonstruktion stattfindet. Aus ?.

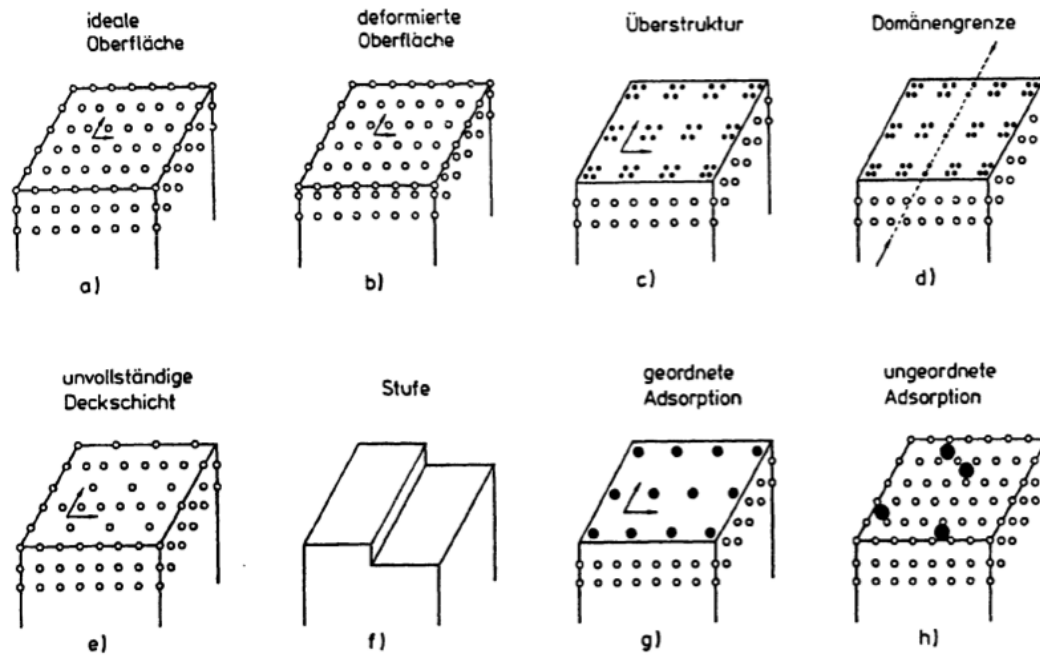


Abbildung 0.4: Die ideale Oberfläche und einige mögliche Oberflächenstrukturen. Die ideale Oberfläche entspricht einer Gitterebene im Kristall, die deformierte Oberfläche entsteht durch Relaxation (hier in normaler Richtung) und wird bei den meisten Metallen beobachtet, während die Überstruktur ein Resultat der Rekonstruktion ist und z. B. bei Halbleitern oder Gold zu beobachten ist. Aus ?

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 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 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 korlierten Schichten auf, sondern auch unkorliert (sog. turbostratischer Kohlenstoff). Die hier untersuchte Form ist jedoch regelmäßig - die Winkelabweichung für das verwendete HOPG (highly orientated py-

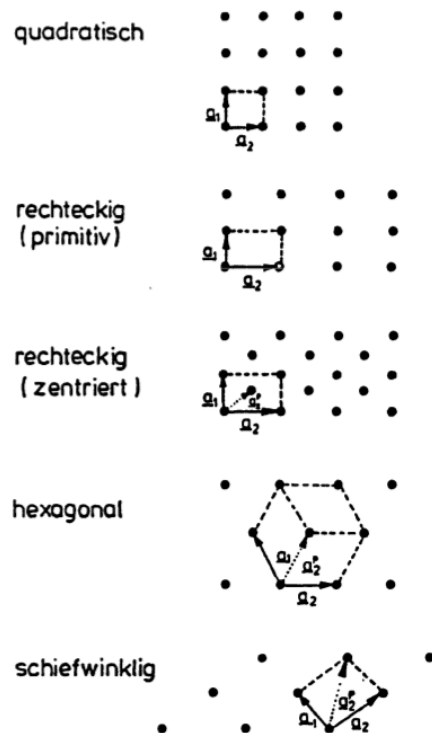


Abbildung 0.5: Bravais-Gitter zur Oberflächenstrukturbeschreibung. Die kleinstmöglichen Zellen sind in den unteren drei Gittern mit \underline{a}_2^p beschriftet. Aus ?

rolytic graphite) beträgt weniger als 1° . 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. ??). 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. berechneten den Abstand der Atome mit bzw. ohne direkten Nachbarn in der Schicht darunter mit 0.15\AA .

Gold ist als kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter aufgebaut. Die Gitterkonstante beträgt 407.82pm . Im Gegensatz zum Graphit treten jedoch beim Gold enorme Veränderungen der Oberflächenstruktur gegenüber der darunter liegenden Basis auf. Auf einer (110)-Fläche wurde die Bildung von (111)-Facetten beobachtet, die Kanäle von meistens zwei bis vier Schichten Tiefe formen. Gleichzeitig ist die Oberfläche von Stufen gekennzeichnet, die sowohl parallel als auch normal zu den Kanälen verlaufen, siehe Abb. ?. Die Darstellung der Oberfläche mit dem Rastertunnelmikroskop ist auf Grund der metallischen Struktur deutlich schwieriger als bei Halbleitern, da die Elektronen aus dem Leitungsband kaum räumlich lokalisiert sind.

Molybdänit (MoS_2 , auch Molybdän(IV)-sulfid) ist ein Halbleiter mit hexagonalem Kristallgitter der Raumgruppe $P6_3/\text{mmc}$. Ähnlich dem Graphit gibt es eine schichtartige Struktur, auch hier können die Schichten relativ leicht gegeneinander verschoben werden. Die Gitterparameter sind mit $a = 3.161\text{\AA}$ sowie $c = 12.295\text{\AA}$ angegeben, siehe Abb. ?. Auf Grund der Schichtstruktur findet MoS_2 als Schmiermittel Verwendung und kann wie Graphen als einatomige Schicht isoliert werden, sodass es mögliches Transitormaterial gehandelt wird.

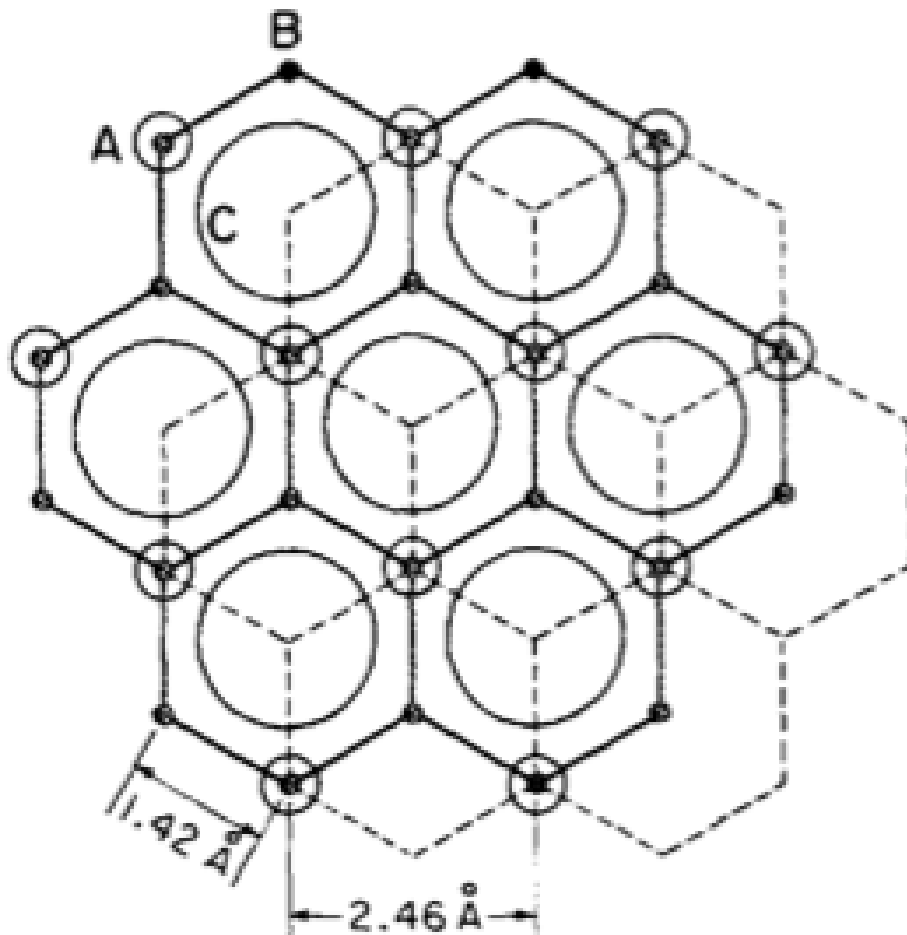


Abbildung 0.6: Hexagonale Oberflächenstruktur von Graphit. An den umkreisten Orten (A) liegen jeweils Atome aus der ersten und der zweiten Schicht übereinander, bei den übrigen (B) nicht. Bei STM-Aufnahmen sind fast ausschließlich die Atome mit Nachbarn zu erkennen, da hier Elektronen nahe der Fermienergie räumlich weiter oben liegen. Aus ?

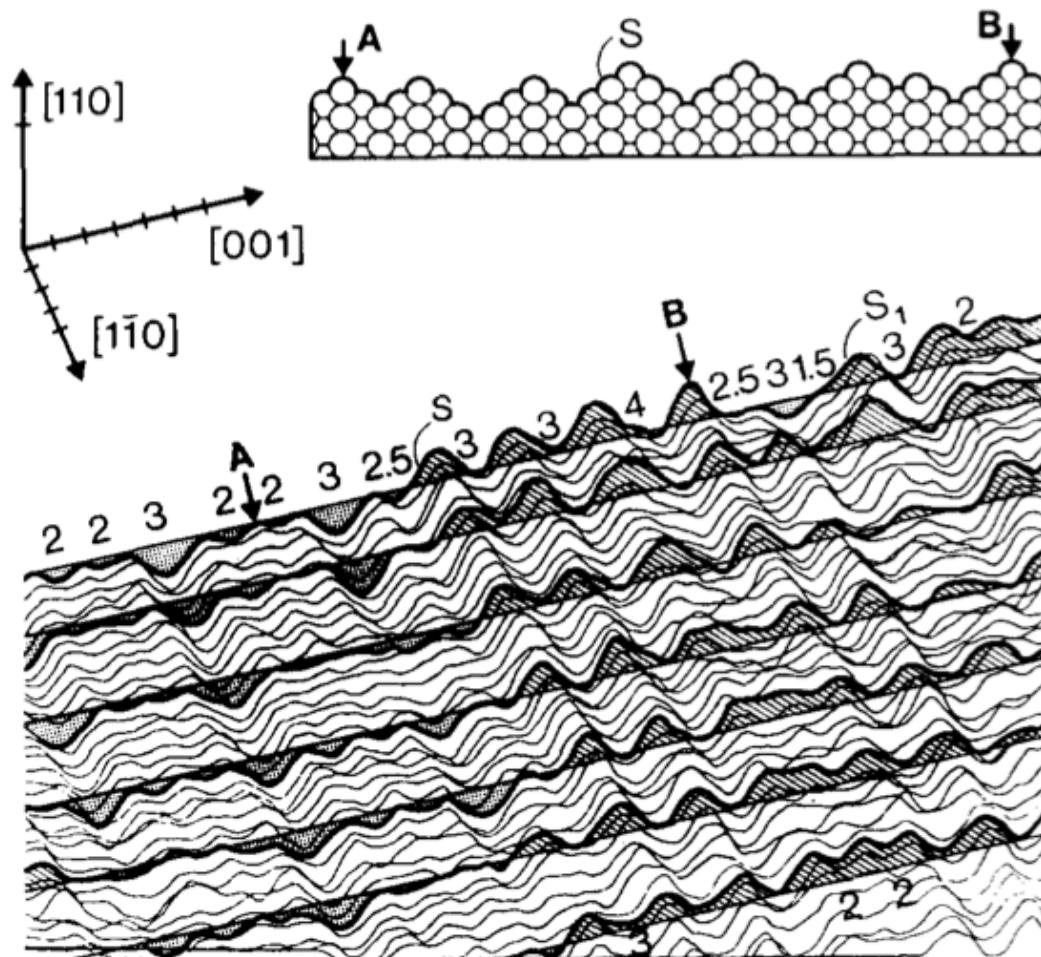


Abbildung 0.7: Rastertunnelmikroskop-Aufnahmen von Gold(110)-Oberfläche mit Rekonstruktion. Die Geraden verdeutlichen die abschüssige Terrassenstruktur, die Nummern die Tiefe der Kanäle (in Vielfachen der Ebenenabstände). Bei S und S_1 befinden sich Stufen mit Höhe einer Atomlage. An den Kristallaxen ist der Maßstab gekennzeichnet: ein Schritt entsprechen 5 Å. Über der Aufnahme deutet ein schematischer Querschnitt die Struktur der Kanäle an. Aus ?.

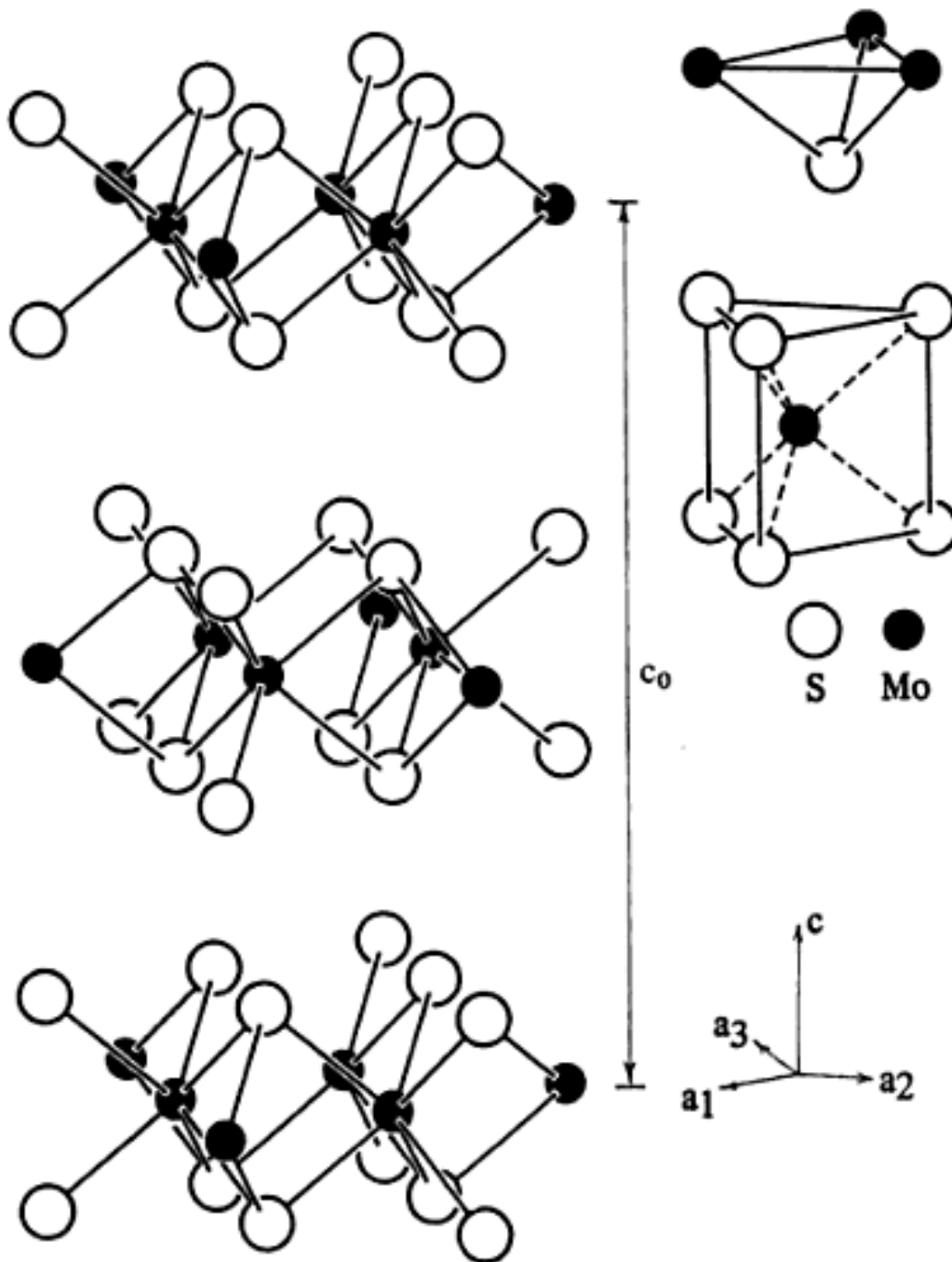


Abbildung 0.8: Gitterstruktur von MoS₂, Ausschnitte aus drei übereinander liegenden Schichten mitsamt Koordinationspolyedern. Für die Abstände gilt $a_1 = a_2 = a_3 = 3.161\text{\AA} =: a$ und $c_0 = 12.295\text{\AA}$. Aus ?.