

Kapitel 3

Rastertunnelmikroskopie: Theorie und Experiment

Bevor die eigentlichen Messergebnisse in den Kapiteln 4 bis 7 präsentiert werden, soll hier zunächst die verwendete Methode der Rastertunnelmikroskopie und der Messaufbau diskutiert werden. Besonders auf die Rastertunnelspektroskopie und die daraus zu gewinnenden Informationen wird näher eingegangen (Abschnitt 3.3).

Die Arbeiten in Kapitel 4 wurden mit einem von Henrik Haak am Fritz-Haber-Institut entwickelten Raumtemperatur-STM durchgeführt, auf das hier nicht näher eingegangen werden soll [Has98]. Für die restlichen Projekte wurde der in Abschnitt 3.4 beschriebene Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops verwendet.

3.1 Prinzip des Rastertunnelmikroskops

Grundlage der Rastertunnelmikroskopie ist der quantenmechanische Tunneleffekt. Bringt man zwei leitende Elektroden sehr dicht zusammen, sodass sie nur durch eine dünne isolierende Schicht (idealerweise Vakuum) getrennt sind, dann können ihre Wellenfunktionen überlappen und Elektronen von einer Seite zur anderen tunneln. Legt man zwischen den Elektroden eine Spannung an, so lässt sich ein makroskopischer Tunnelstrom messen.

In einem Rastertunnelmikroskop [Bin82a, Bin82b] wird eine der Elektroden als feine Spitze realisiert, die als Sonde den Tunnelstrom lokal misst. Entscheidend für das hohe Auflösungsvermögen des Rastertunnelmikroskops ist die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen den Elektroden. In realen Tunnelkontakten reduziert sich der Tunnelstrom auf ein Zehntel, wenn der Abstand um ein Ångström zunimmt. Laterale atomare Auflösung einer Probe wird somit möglich, da effektiv nur das vordere Atom der Spitze zum Tunnelstrom beiträgt (siehe Abbildung 3.1). Um ein Bild der Probe zu erhalten, wird die Spitze rasterförmig über die Probe geführt. Der vertikale Abstand der Spitze über der Probe wird mittels eines Regelkreises kontrolliert. Im so genannten Topografie- oder Konstantstrom-Modus wird der Tunnelstrom konstant gehalten, und das Regelsignal an jedem Rasterpunkt mithilfe eines Rechners in ein Graustufenbild

umgesetzt. Die Rasterbewegung in xy -Richtung und die Auslenkung in z -Richtung wird mittels Piezokeramiken entweder als Dreibein oder — wie in Abbildung 3.1 dargestellt — als kompaktes Röhrchen mit segmentierten Elektroden realisiert.

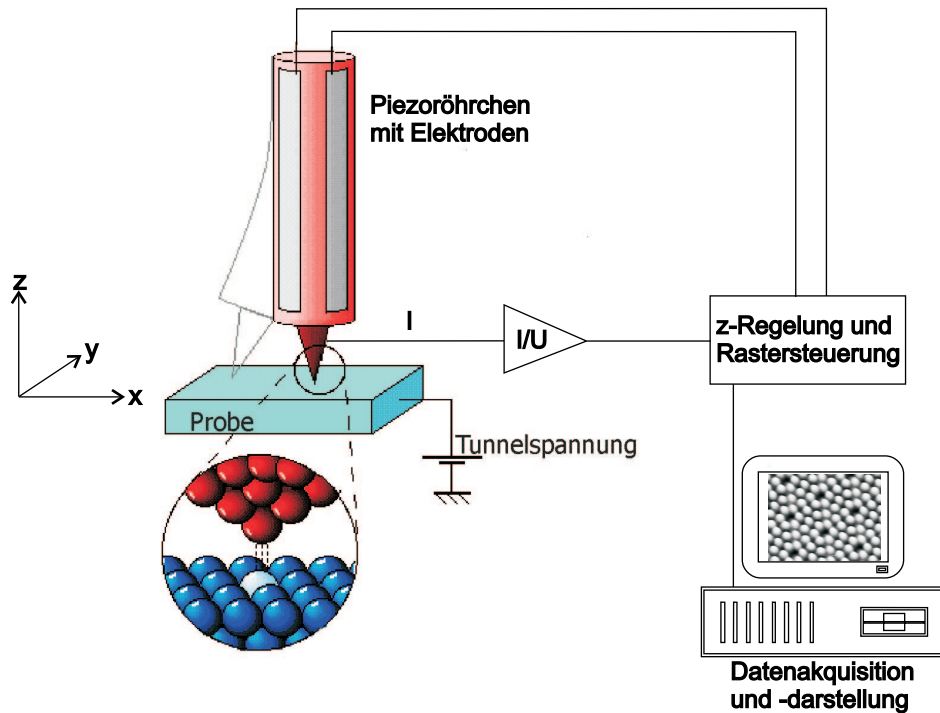


Abbildung 3.1: Prinzipskizze eines Rastertunnelmikroskops.

3.2 Theorie des Tunnelstroms

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Charakteristiken des Tunnelstroms besprochen. Ausgehend vom Tunneleffekt wird der störungstheoretische Ansatz von Tersoff und Hamann dargestellt, der in der Literatur wohl am häufigsten verwendet wird. Zwar gibt es mittlerweile weiterführende [Che88, Che90] bzw. streutheoretische [Doy93] Ansätze, aber die meisten Experimente lassen sich mit Tersoffs und Hamanns Theorie gut beschreiben.

Erste eindimensionale Modelle für das Tunneln von Elektronen, die auf frühen Arbeiten zur Quantenmechanik basieren [Fow28, Som33], liegen zeitlich weit vor der Einführung des Rastertunnelmikroskops [Sim63]. Eines der größten Probleme bei der Interpretation von STM-Messungen besteht darin, dass die Geometrie und die elektronische Struktur der Spitze einen großen Einfluss auf den Tunnelstrom haben können. Dies wurde in dem einfachen dreidimensionalen Modell von Tersoff/Hamann [Ter83] erstmals berücksichtigt.

3.2.1 Der quantenmechanische Tunneleffekt

Teilchen können eine endliche Potentialbarriere durchdringen, auch wenn ihre Energie E kleiner ist als die Barrierenhöhe φ . Den einfachen Fall einer rechteckigen Barriere zeigt

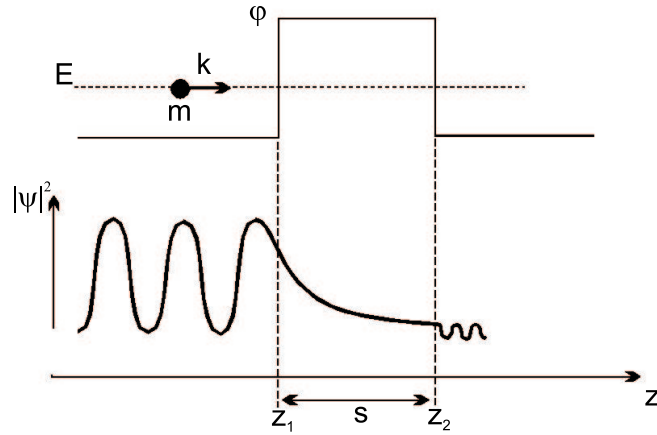
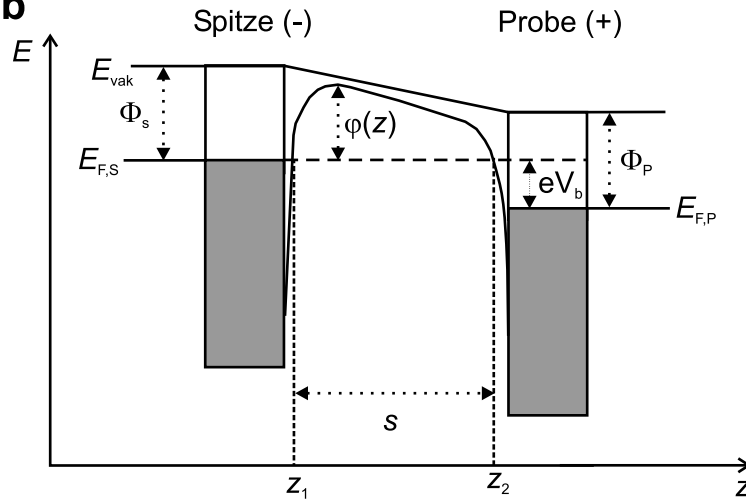
a**b**

Abbildung 3.2: (a) Rechteckige Potentialbarriere. Die Energie E ist hier kleiner als die Barrierenhöhe φ (oben). Unten ist der Verlauf der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(z)|^2$ gezeigt. (b) Realer Tunnelkontakt im STM. Die Indizes S und P bezeichnen die jeweiligen Größen von Spitze bzw. Probe. Das Potential ist aufgrund von Bildladungen abgerundet.

Abbildung 3.2 (a). Die Tunnelwahrscheinlichkeit T ist gegeben durch

$$T(E) \approx \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m[\varphi - E]} s \right] . \quad (3.1)$$

Man erkennt die exponentielle Abhängigkeit von der Dicke der Barriere (d.h. dem Tunnelabstand) s einerseits und der Wurzel der Barrierenhöhe andererseits, zwei wesentliche Eigenschaften des Tunnelkontakts.

Für beliebig geformte Potentialbarrieren $\varphi(z)$ liefert die WKB-Näherung im quasi-klassischen Grenzfall (d.h. das Potential variiert langsam im Vergleich zur Wellenlänge

des Teilchens)

$$T(E) = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{z_1}^{z_2} \sqrt{2m[\varphi(z) - E]} dz \right] . \quad (3.2)$$

In einem Festkörper muss das reine Einteilchenbild erweitert werden, da die Elektronen Bänder mit einer energieabhängigen Zustandsdichte bilden. Bei Metallen ist das oberste Band bis zum Fermi-niveau E_F gefüllt. Abbildung 3.2 (b) zeigt einen realen Tunnelkontakt im STM mit metallischer Spitze und Probe. Die Fermi-niveaus sind gegeneinander verschoben, da eine Tunnel- oder *Biasspannung* V_b an der Probe anliegt. Bei positiver Tunnelspannung können Elektronen aus der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe tunneln. Die Potentialbarriere wird — außer durch den Abstand und die Tunnelspannung — durch die Austrittsarbeiten Φ und eventuelle Bildladungen von Spitze und Probe bestimmt.

3.2.2 Tunnelmodell von Tersoff und Hamann

Der Ansatz von Tersoff und Hamann [Ter83, Ter85] berechnet den dreidimensionalen Tunnelstrom störungstheoretisch. Die Geometrie des Tunnelkontakts wird durch ein sphärisches Spitzenende mit Krümmungsradius R über einer ebenen Probe modelliert (siehe Abbildung 3.3). Zur Vereinfachung werden die Fermi-niveaus E_F und Austrittsarbeiten Φ für Spitze und Probe als gleich angenommen.

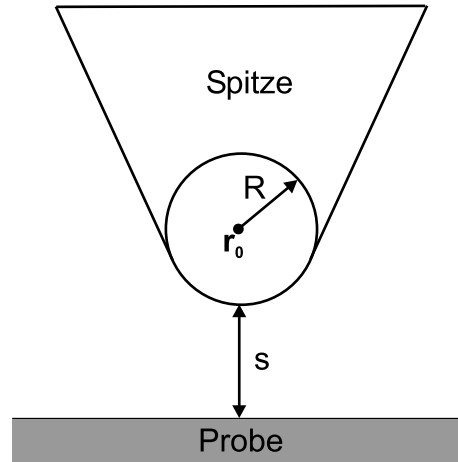


Abbildung 3.3: Tunnelkontakt nach Tersoff/Hamann. Die Spitze hat ein sphärisches Ende mit dem Krümmungsradius R , das seinen Mittelpunkt am Ort \mathbf{r}_0 hat. Der geringste Spitzen-Proben-Abstand ist s .

Der Bardeen-Formalismus [Bar61] beschreibt die Transferrate der Elektronen Γ von zwei schwach gekoppelten Elektroden mit den Zuständen ψ_μ und ψ_ν

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \rho_\nu , \quad (3.3)$$

wobei $M_{\mu\nu}$ das Übergangsmatrixelement bezeichnet und ρ_ν die Energiedichte der Endzustände. Das Matrixelement ist durch den Überlapp der Wellenfunktionen bestimmt:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_S d\mathbf{S} (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad . \quad (3.4)$$

Die Integration wird über die Querschnittsfläche S ausgeführt, die vollständig im Bereich zwischen den Elektroden liegt. Der Ausdruck in der Klammer entspricht abgesehen von Vorfaktoren dem quantenmechanischen Stromdichteoperator.

Zwischen Spitze und Probe liege nun eine positive Tunnelspannung V_b an, sodass Elektronen aus der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe tunneln können. Für den Tunnelstrom $I = e\Gamma$ ergibt sich in erster Ordnung

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\nu, \mu} |M_{\mu\nu}|^2 f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV_b)] \delta(E_\mu - E_\nu) \quad . \quad (3.5)$$

f bezeichnet die Verteilungsfunktion der mit μ bzw. ν gekennzeichneten Zustände von Spitze und Probe. Die δ -Funktion schränkt die Betrachtung auf elastische Tunnelprozesse ein.

Im Grenzfall kleiner Tunnelspannungen und niedriger Temperaturen reduziert sich Gleichung 3.5 zu

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} V_b \sum_{\nu, \mu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad . \quad (3.6)$$

Das Matrixelement lässt sich mithilfe der Wellenfunktionen für Spitze und Probe auswerten. Die Spitze wird durch eine s -Wellenfunktion beschrieben:

$$\psi_\mu = \frac{1}{\sqrt{V_S}} R \exp(\kappa R) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \exp(-\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|) \quad (3.7)$$

mit dem Spitzenvolumen V_S , dem Krümmungsradius R , der inversen Abklinglänge $\kappa = \sqrt{2m_e\Phi}/\hbar$ und der Position des Mittelpunkts des Spitzenendes \mathbf{r}_0 . Die Zustände der Probe lassen sich in Blochwellen eines halbumendlichen Kristalls entwickeln, die ins Vakuum zwischen Spitze und Probe exponentiell abfallen:

$$\psi_\nu = \frac{1}{\sqrt{V_P}} \sum_G a_G \exp\left(-\sqrt{\kappa^2 + |\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{G}|^2} z\right) \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}_\parallel)\mathbf{x}] \quad . \quad (3.8)$$

V_P bezeichnet das Probenvolumen, \mathbf{G} einen reziproken Gittervektor mit dem Entwicklungskoeffizienten a_G , \mathbf{k}_\parallel bzw. \mathbf{x} die Anteile parallel zur Oberfläche des Bloch-Wellenvektors bzw. des Ortsvektors ($\mathbf{r} = \mathbf{x} + z\mathbf{e}_z$). Nun lässt sich Gleichung 3.6 auswerten:

$$I = \frac{32\pi^3 e^2}{\hbar} V_b \frac{\Phi^2}{\kappa^4} \rho_S(E_F) R^2 \exp(2\kappa R) \rho_P(\mathbf{r}_0, E_F) \quad . \quad (3.9)$$

ρ_S ist die normierte Zustandsdichte der Spitze und $\rho_P(\mathbf{r}_0, E_F) = \sum_\nu |\psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F)$ die bereits in Kapitel 2 erwähnte lokale Zustandsdichte (LDOS) der Probe.

Eigenschaften des Tunnelkontakts

Anhand von Gleichung 3.9 lassen sich die wichtigsten Charakteristiken des Tunnelstroms erklären:

- Der Tunnelstrom hängt exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Dies ist eine Eigenschaft der Blochfunktionen für einen halbumendlichen Kristall, die gemäß Abschnitt 3.2.1 in das Vakuum abklingen.
- Für kleine Tunnelspannungen weist der Tunnelkontakt ohmsches Verhalten auf ($I \propto V_b$).
- In erster Näherung ist $I \propto \exp(\sqrt{\Phi})$. Dieses Verhalten kann ausgenutzt werden, um die Austrittsarbeit durch Abstandsvariation lokal zu messen, da $d(\ln I)/ds \propto \sqrt{\Phi}$ ist [Bin84].
- Hält man den Tunnelstrom konstant, dann folgt das Rastertunnelmikroskop einer Kontur der lokalen Zustandsdichte (LDOS) der Probe am Fermi-niveau E_F . Diese entspricht für Metalle mit einfacher elektronischer Struktur der Topografie der Probe. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, kann es aber in der Nähe von Defekten zu Abweichungen aufgrund von Abschirmeffekten kommen.
- Die elektronischen und geometrischen Eigenschaften der Spitze fließen in den Tunnelstrom mit ein. Tersoff und Hamann konnten so auch das laterale Auflösungsvermögen 2σ abschätzen [Ter85]. Man erhält

$$2\sigma = 1,66 \sqrt{\frac{R+s}{\kappa}} \quad (3.10)$$

Für feine Spitzen wird das Auflösungsvermögen durch den Tunnelabstand s bestimmt, für stumpfe Spitzen dominiert der Spitzenradius R .

3.3 Rastertunnelspektroskopie

Abbildung 3.2 (b) zeigt, dass alle Zustände zwischen den gegeneinander verschobenen Fermi-niveaus zum Tunnelstrom beitragen können. Führt man die Summe beziehungsweise die Integration in Gleichung 3.5 nicht aus, so lässt sich der Tunnelstrom grob mit

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F+eV_b} \rho_S(E - eV_b) \rho_P(\mathbf{r}_0, E) dE = \int_{E_F}^{E_F+eV_b} \rho_S(E - eV_b) \rho_P(E) T(E, V_b, z) dE \quad (3.11)$$

im Grenzfall kleiner Tunnelspannungen abschätzen [Lan86]. ρ_S und ρ_P sind die Zustandsdichten von Spitze und Probe und T die Tunnelwahrscheinlichkeit (siehe Abschnitt 3.2.1). Man nimmt an, dass die Zustandsdichte der Spitze konstant über die in der Rastertunnelmikroskopie verwendeten Energien und die Tunnelwahrscheinlichkeit T eine hinreichend glatte Funktion ist. Unter diesen Bedingungen erhält man durch Ableitung

von Gleichung 3.11 nach V_b einen einfachen Ausdruck für die differentielle Leitfähigkeit dI/dV ¹ [Sel85]:

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_{E=E_F+eV_b} \propto \rho_P(E_F + eV_b) T(E, V_b, z)|_{E=E_F+eV_b} \quad . \quad (3.12)$$

Abgesehen von der Tunnelwahrscheinlichkeit ist also die differentielle Leitfähigkeit direkt proportional zur Zustandsdichte der Probe bei der Energie relativ zur Fermienergie, die der Tunnelspannung entspricht. Es ist somit möglich, die elektronische Struktur einer Probe orts- und energieaufgelöst zu bestimmen. Man spricht bei diesen Messungen von Rastertunnelspektroskopie (*scanning tunneling spectroscopy*, STS).

3.3.1 Experimentelle Realisierung der STS

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, tunnelspektroskopische Messungen durchzuführen. Die einfachste besteht darin, den Regelkreis zu öffnen und den Strom zu messen, während eine Spannungsrampe durchfahren wird. Numerisch abgeleitet ergibt sich ein Abbild der Zustandsdichte der Probe. Diese mathematische Behandlung verschlechtert aber in der Regel das Signal/Rausch-Verhältnis.

Besser ist es daher, das dI/dV -Signal direkt mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers zu messen [Bec85a]. Eine kleine periodische Spannung (1...100 mV) wird mit der Tunnelspannung überlagert und anschließend als Referenzsignal verwendet, um die Ableitung der $I(V_b)$ -Kennlinien zu bestimmen. Die Modulationsfrequenz ist mit ca. 2 kHz so hoch gewählt, dass der Regelkreis der periodischen Anregung nicht folgen kann.

Gleichung 3.12 zeigt, dass das dI/dV -Signal auch von der (energieabhängigen) Tunnelwahrscheinlichkeit bestimmt wird. Es gibt daher teils empirische Ansätze, die differentielle Leitfähigkeit zu normieren, damit sie der lokalen Zustandsdichte besser entspricht. So wird oft $(dI/dV)/(I/V)$ verwendet [Fee87]; theoretische Untersuchungen zeigen aber, dass diese Größe auch kein gutes Maß für die LDOS ist [Hör94a]. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher auf eine Normierung verzichtet; es soll aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass dI/dV und LDOS nicht ohne weiteres gleichzusetzen sind.

Neben Punktspektren lassen sich auch ganze dI/dV -Bilder („Maps“) aufnehmen. Normalerweise ist in diesem Betriebsmodus der Regelkreis aktiv (Konstantstrommodus), um besonders bei Oberflächen mit ausgeprägten Höhenunterschieden eine höhere Stabilität zu erreichen. Spektroskopische Information wird somit mit topografischer Information gemischt, und es kann insbesondere in der Nähe von Stufenkanten zu deutlichen Abweichungen kommen [Li97]. Trotz des Regelkreises sind die Aufnahmezeiten für solche Bilder sehr lang (20...40 min). Da die thermische Drift vor allem der piezokeramischen Elemente im STM entsprechend reduziert werden muss, ist dieses spektroskopische Verfahren nur bei tiefen Temperaturen sinnvoll (siehe Abschnitt 3.4).

¹Zugunsten der Übersichtlichkeit wird in dem Ausdruck dI/dV auf den Index b verzichtet.

3.3.2 STS an Oberflächenzuständen: Wellen und k -Raum

Da die Rastertunnelmikroskopie eine oberflächensensitive Methode ist, eignet sie sich besonders für das Studium von Oberflächenzuständen. Viele niedrigindizierte Edelmetalloberflächen weisen einen Shockley- (d.h. *sp*-artigen) Oberflächenzustand auf. Diese Zustände kommen einem idealen zweidimensionalen freien Elektronengas sehr nahe. Abbildung 3.4 zeigt ein dI/dV -Spektrum von Cu(111), in dem der Einsatz des Oberflächenzustands durch einen starken Anstieg des Signals sichtbar wird. Danach bleibt es aber nicht konstant, wie man es für ein zweidimensionales System erwarten würde (vgl. Abschnitt 2.1.2), sondern fällt annähernd linear ab. Dies ist auf den Einfluss der energieabhängigen Transmissions- bzw. Tunnelwahrscheinlichkeit zurückzuführen. Aus der Breite des Einsatzes des Oberflächenzustandes kann die Elektronenlebensdauer bestimmt werden [Kli00].

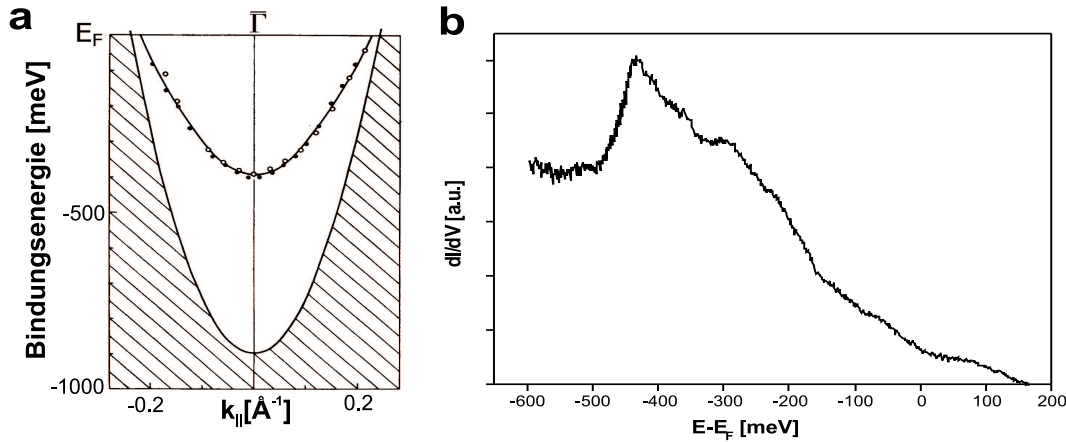


Abbildung 3.4: Oberflächenzustand von Cu(111) um $\bar{\Gamma}$. (a) Photoemissionsdaten zeigen das *sp*-artige Verhalten des Oberflächenzustands. Das Minimum liegt bei -390 meV [Kev83]. (b) dI/dV -Spektrum auf Cu(111), das mit dem in Abschnitt 3.4 beschriebenem Tieftemperatur-STM gemessen wurde. Der Einsatz des Oberflächenzustands bei -450 meV wird von einem starken Anstieg des dI/dV -Signals begleitet.

Unsere STS-Messungen lassen sich mit Ergebnissen aus der Photoemission vergleichen (Abbildung 3.4 (a)). Die Werte für den Einsatz des Oberflächenzustands liegen bei STM-Messungen immer deutlich unter den Werten, die man aus der Photoemission erhält (für einen Überblick siehe [Bür99]). Moderne hochauflösende Photoemissionsmessungen von Reinert et al. [Rei01] an den dichtgepackten Edelmetalloberflächen ergeben Werte, die näher an den Ergebnissen der Tunnelspektroskopie liegen, für Cu(111) zum Beispiel -435 meV (STS: -450 meV). Die verbleibende Diskrepanz kann dadurch erklärt werden, dass der Oberflächenzustand im Feld zwischen Spitze und Probe Stark-verschoben ist, wie neueste STS-Untersuchungen an Ag(111) von Limot et al. über einen großen Bereich von Feldstärken zeigen [Lim03]. Durch Extrapolation der Verschiebung zu einem Feld $\mathcal{E} = 0$ lässt sich eine Einsatzenergie berechnen, die mit dem Ergebnis von Reinert et al. übereinstimmt.

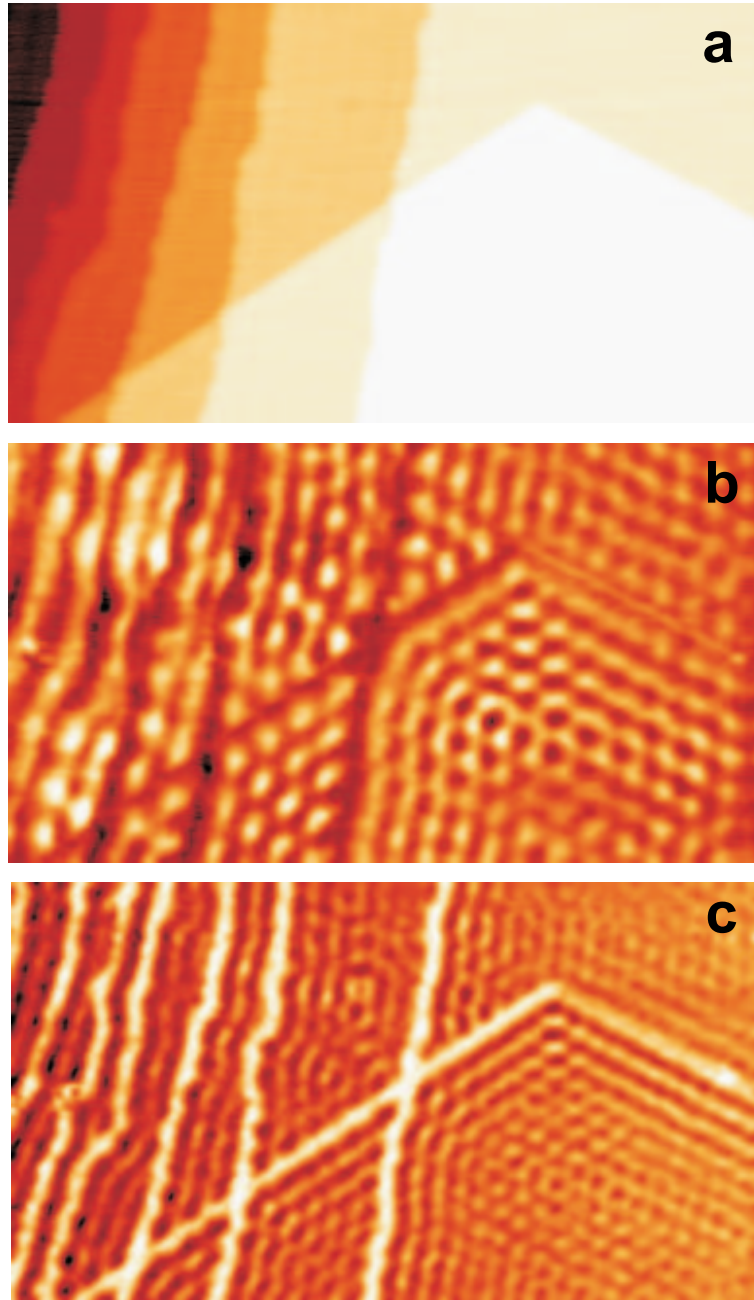


Abbildung 3.5: STM-Abbildung des Oberflächenzustands von Cu(111) bei tiefen Temperaturen (siehe Abschnitt 3.4). (a) Topografie. $I = 1 \text{ nA}$, $V_b = -100 \text{ mV}$; $377 \times 207 \text{ \AA}^2$. (b) dI/dV -Bild (Konstantstrommodus); $V_b = -100 \text{ mV}$. (c) dI/dV -Bild bei $V_b = 200 \text{ mV}$.

In dI/dV -Bildern im Konstantstrommodus erscheint ein solcher Oberflächenzustand zunächst völlig konturlos. In der Nähe von Defekten wie zum Beispiel Stufenkanten allerdings werden Elektronen gestreut und bilden stehende Wellenmuster aus, da ihre Phasenbeziehung am Ort des Defekts fixiert ist (siehe Abbildung 3.5). Dieses Verhalten ist von Friedel-Oszillationen der totalen Ladungsdichte bekannt. Dabei handelt es sich um einen Abschirmeffekt des Elektronengases, zu dem alle Elektronen bis zur Fermi-

energie beitragen. Die Periode der Friedel-Oszillationen ist durch die Fermiwellenlänge bestimmt [Fri58]. In der Rastertunnelspektroskopie wird aber die *lokale* Zustandsdichte bei einer bestimmten Energie gemessen. Dementsprechend lassen sich die Wellenmuster energieaufgelöst abbilden und über die Wellenlänge der Oszillationen die Dispersion des Oberflächenzustandes messen [Cro93, Has93, Avo94a]. Die Oszillationen lassen sich bei tiefen Temperaturen sogar in der Topografie beobachten, wenn die Tunnelspannung sehr klein ist und nur das Energieintervall zwischen der Fermienergie und der Tunnelspannung zum Tunnelstrom beiträgt [Cro93]. Avouris et al. haben ein erstes Modell für die Interpretation solcher gestreuter Oberflächenelektronen entwickelt [Avo94b]. Ein quasifreies zweidimensionales Elektronengas folgt der Dispersionsrelation

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} \quad \text{mit} \quad k_{\parallel} = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} \quad , \quad (3.13)$$

wobei E_0 die Einsatzenergie des Oberflächenzustands bezeichnet, m^* die effektive Masse und k_{\parallel} den Betrag des Blochwellenvektors der Oberflächenelektronen. Im einfachen Fall der totalen Reflexion („hard wall“) führt die Interferenz von einfallender und reflektierter Welle an einem Streupotential zu der lokalen Zustandsdichte

$$\rho(E, x) \propto 1 - J_0(2k_{\parallel}x) \quad \text{mit} \quad J_0(2k_{\parallel}x) \simeq \left(\frac{1}{\pi k_{\parallel}x} \right)^{1/2} \cos \left(2k_{\parallel}x - \frac{\pi}{4} \right) \quad . \quad (3.14)$$

J_0 ist die Besselfunktion nullter Ordnung, und x der Abstand vom Defekt. Man erwartet Oszillationen mit der Wellenlänge $\lambda = \pi/k_{\parallel}$, also der halben Wellenlänge der Elektronen. Nach Gleichung 3.14 sollte die Amplitude mit der Wurzel des Abstands abfallen. Experimentell wird aber ein schnellere exponentielle Dämpfung beobachtet, die auf die Aufweichung der Fermi-Dirac-Verteilung bei höheren Temperaturen zurückzuführen ist. Mit einer breiteren Energieverteilung von $\Delta E \simeq 3,5 k_B T$ nimmt auch die Impulsverteilung der Elektronen zu, die zum Tunnelstrom beitragen. Die Kohärenzlänge l_c nimmt somit hin zur Raumtemperatur drastisch ab, da $l_c \sim 1/\Delta k_{\parallel}$ gilt. Dies zeigt, warum der Einsatz eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops für die Untersuchung dieser Oberflächenzustände wichtig beziehungsweise notwendig ist.

Die Friedel-artigen Oszillationen der LDOS erlauben es, die elektronische Struktur eines Oberflächenzustands im reziproken Raum abzubilden. Eine einfache Möglichkeit, komplexe Wellenmuster wie in Abbildung 3.5 auszuwerten, bildet die Fourier-Transformations-Rastertunnelmikroskopie (FT-STM). Dabei werden die STM-Bilder einer zweidimensionalen Fourier-Transformation (2D-FT) unterzogen [Spr97, Pet98b]. Periodische Muster im STM-Bild erscheinen so als helle Punkte im FT-STM-Bild (Abb. 3.6). Skaliert man die dazugehörigen Wellenvektoren mit einem Faktor 2 (vergleiche Gleichung 3.14), so erhält man ein Kontur des Oberflächenzustands im \mathbf{k} -Raum bei der V_b entsprechenden Energie. Damit lässt sich zum Beispiel eine eventuelle Anisotropie oder die Position des Zustandes in der Brillouin-Zone messen. Es ist auch gelungen, Oberflächenzustände mit d -artigem Charakter nachweisen [Son01].

Analysiert man diese Bilder bei verschiedenen Energien, so erhält man ein präzises Bild des Zustandes im reziproken Raum. Die Energieabhängigkeit lässt sich direkt darstellen,

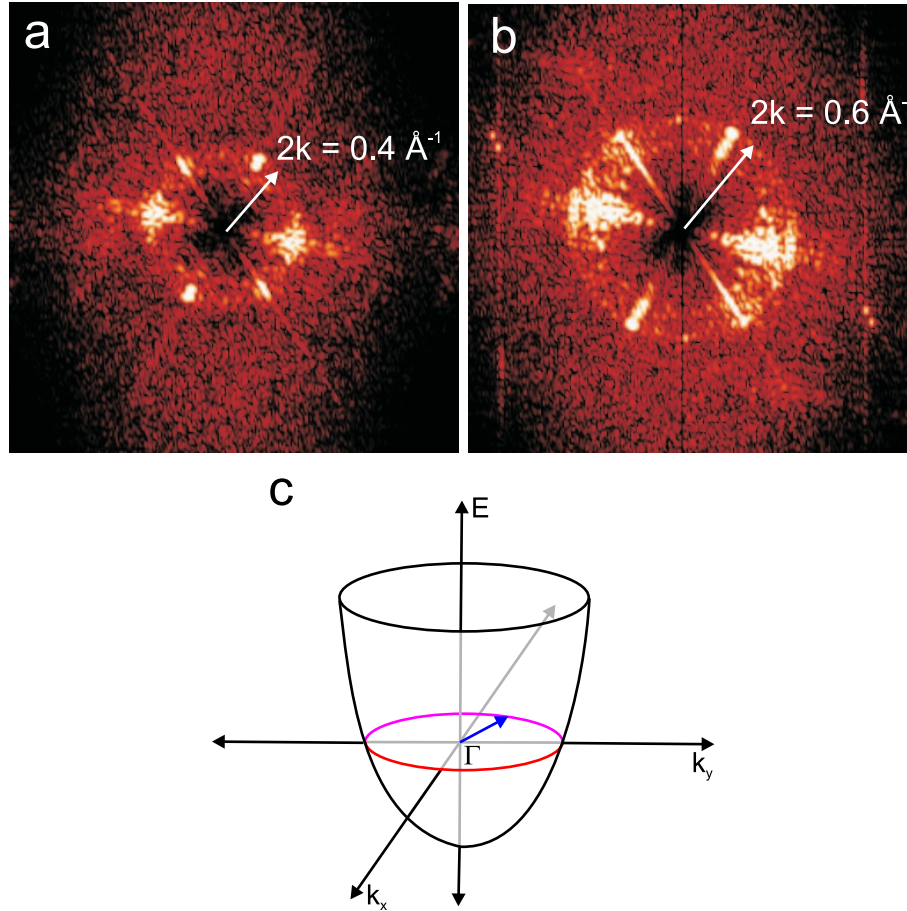


Abbildung 3.6: 2D-FT von Abbildung 3.5. Die sechs besonders hellen Maxima werden von den stehenden Wellen an den Stufenkanten entlang der drei kristallografischen Hauptrichtungen in Abb. 3.5 erzeugt. Die STM-Bilder wurden vor der FT Laplace-gefiltert, um niederfrequentes Rauschen zu unterdrücken. (a) Bei $V_b = -100$ mV beträgt der Radius der kreisrunden Kontur $0,4 \text{ \AA}^{-1}$. (b) Bei $V_b = 200$ mV liegt der Durchmesser bei $0,6 \text{ \AA}^{-1}$. (c) Modell des isotropen Oberflächenzustands von Cu(111) (siehe auch Abb. 3.4 (a)). (a) und (b) stellen Schnitte parallel zu $k_x k_y$ -Ebene dar.

indem man die Dispersion einer stehenden Welle von einer Stufenkante über einen Energiebereich misst und anschließend die Ortskoordinate, die die Entfernung von der Stufenkante angibt, Fourier-transformiert [Pas01b]. Diese eindimensionale Fourier-Transformation (1D-FT) wandelt also die Darstellung der Energieabhängigkeit der räumlichen Wellenmaxima in eine Darstellung der Energieabhängigkeit im reziproken Raum um; mit anderen Worten wird die Bandstruktur abgebildet. In Abbildung 3.7 ist eine unserer Messungen für Cu(111) gezeigt. Mit Hilfe der 1D-FT lassen sich Details in den Mustern entdecken, die in den Realraumbildern nicht ohne weiteres ersichtlich sind; so kann zum Beispiel der Blochwellencharakter der Oberflächenenergie von Ag(110) nachgewiesen werden [Pas01b]. Ein anderes Beispiel wird in Kapitel 7 dargestellt.

Ein großer Vorteil der FT-STM gegenüber den Methoden der Photoemission, also der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (*angle-resolved photoelectron spec-*

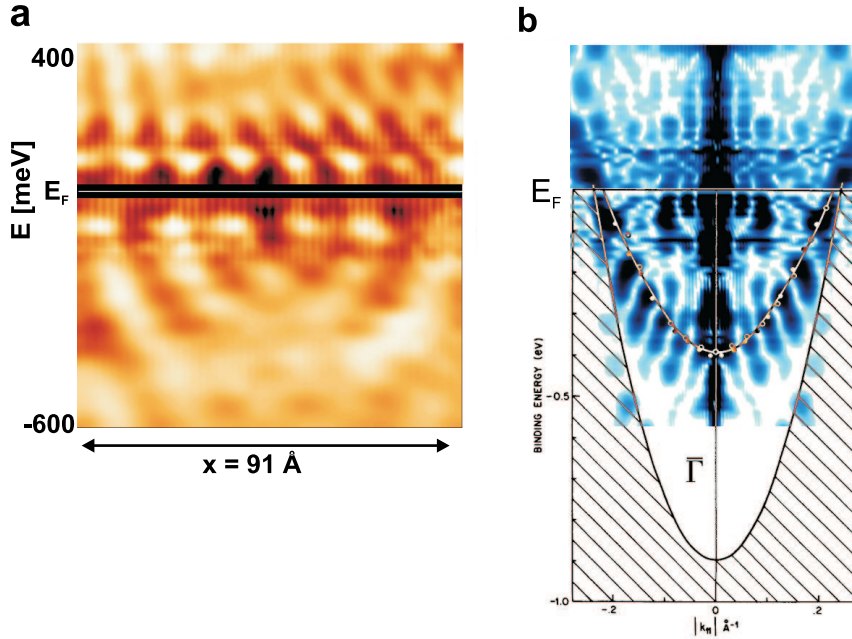


Abbildung 3.7: 1D-FT von Cu(111). (a) dI/dV -Messungen (Konstantstrommodus) entlang einer Linie zwischen zwei Stufen, die jeweils die Bildbegrenzung bilden. Die Energie ist gegen die Ortskoordinate aufgetragen. Elektronenwellen dispergieren von beiden Enden. (b) 1D-FT von (a). Die Energie ist gegen den Wellenvektor aufgetragen. Der Kontrast wurde invertiert, um die Struktur deutlicher hervorzuheben. Die senkrechten Streifen in der Mitte des Bildes sind ein Artefakt der Fourier-Transformation. Dem FT-STM-Bild wurde das ARPES-Bandschema aus Abbildung 3.4 überlagert.

troscopy, ARPES) und der inversen Photoelektronenspektroskopie (*inverse photoelectron spectroscopy*, IPES), besteht in der hohen Energieauflösung (~ 2 meV) und vor allem der hohen Ortsauflösung. Diese macht es möglich, lokale Effekte und deren Einfluss auf die elektronische Struktur zu untersuchen, wie Kapitel 5 zeigt.

3.4 Der Messaufbau: Ein Tieftemperatur-STM

Der größte Teil der Messungen in dieser Arbeit wurde mit einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop durchgeführt, das am Fritz-Haber-Institut entwickelt wurde [Bui96, Rus97]. Es lehnt sich eng an das Design von Eigler et al. vom IBM Forschungszentrum in Almaden an [Wei93].

Das Ziel bei der Entwicklung dieses Gerätes bestand darin, eine möglichst gute thermische Ankopplung an einen Heliumbad-Kryostaten und damit Temperaturen nahe an 4,2 K zu erreichen. Gleichzeitig erfordern STM-Messungen ein hohes Mass an Schwingungsisolierung, das hier durch ein mehrstufiges Dämpfungssystem realisiert wird. Für Messungen an den meisten Oberflächen ist der Einsatz einer Ultrahochvakuum- (UHV-) Apparatur unerlässlich.

3.4.1 Gesamtsystem und thermische Ankopplung

Abbildung 3.8 zeigt den Aufbau des Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops. Zentraler Bestandteil des Systems ist die UHV-Hauptkammer, die von einer konventionellen Kombination aus Ionen-, Titansublimations- (TSP) und Turbopumpe gepumpt wird. TSP und Turbopumpe werden nur außerhalb der Messzeiten betrieben. Der Basisdruck in dieser

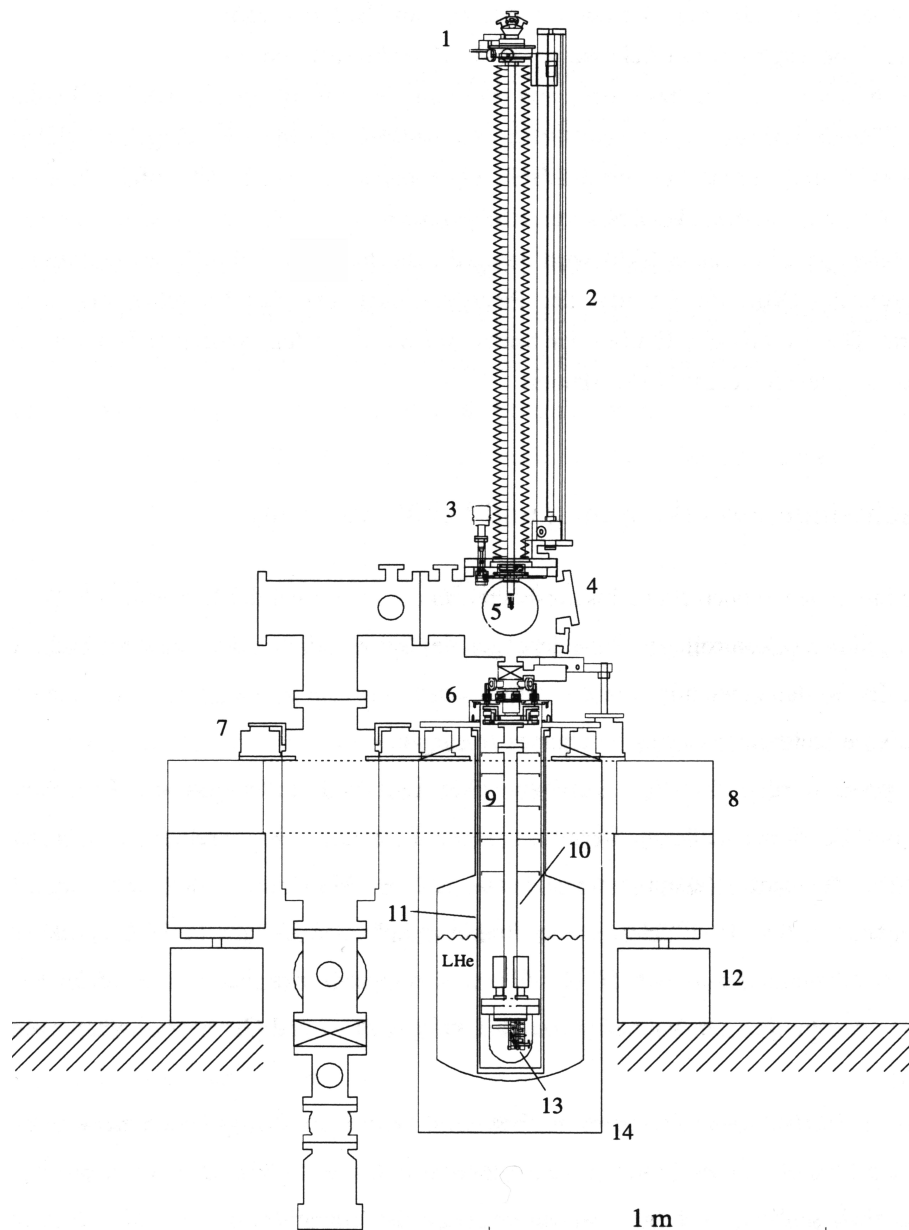


Abbildung 3.8: Gesamtansicht des Tieftemperatur-STMs [Bui96]. (1) rotierbare Plattform, (2) z -Manipulator, (3) xy -Verschiebetisch, (4) UHV-Hauptkammer, (5) Probenklammer, (6) Pendelaufhängung, (7) Schwingungsisolatoren, (8) Lasertisch, (9) Strahlungsschilde, (10) Pendel, (11) Heliumgas-Austauschkammer, (12) pneumatische Lasertischfüße, (13) STM, (14) Heliumdewar.

Kammer liegt bei unter 10^{-9} mbar. Proben lassen sich entweder in der Hauptkammer oder in einer (in Abb. 3.8 nicht gezeigten) kleinen separaten Kammer präparieren. Zur weiteren Probenanalyse stehen in der Hauptkammer ein LEED (*low energy electron diffraction*, die Beugung langsamer Elektronen an der Probenoberfläche) sowie ein Augerelektronen-Spektrometer (AES) zur Verfügung.

Ist die Probe präpariert, so kann sie mithilfe des (rotierbaren) z -Manipulators in die STM-Kammer abgelassen werden, die sich unter der Hauptkammer am Ende eines Pendels befindet. Die STM-Kammer ist von dem sie umgebenden Heliumbad-Kryostaten durch eine Austauschkammer getrennt, in der sich (im thermischen Gleichgewicht) etwa 1 mbar Heliumgas befindet. Dieses Restgas dient zur thermischen Ankopplung des Rastertunnelmikroskops an das Heliumbad. Da das STM selbst sehr starr konzipiert ist (siehe Abschnitt 3.4.2) und eine große Masse hat, lassen sich stabile Temperaturen von unter 5 K im STM realisieren. In der Praxis kann so die Probe unmittelbar nach der Präparation ins STM transferiert werden, ohne dass sie vorgekühlt werden müsste. Nach der Annäherung (Abschnitt 3.4.2) kann sofort mit der Messung begonnen werden.

Das Heliumbad wirkt effektiv als Kryopumpe. Das Vakuum in der STM-Kammer ist dadurch so gut ($< 10^{-13}$ mbar), dass Edelmetalloberflächen zwei Wochen und mehr im STM ohne eine merkliche Verschlechterung der Oberflächenreinheit belassen werden können.

Es besteht die Möglichkeit, die Probe zu heizen, sodass auch Messungen oder Aufdampfversuche bei höheren Temperaturen durchführbar sind. Zur weiteren thermischen Abschirmung sind Strahlungsschilde in der Austauschkammer rund um das Rohrstück angebracht, das die STM-Kammer mit der Hauptkammer verbindet.

3.4.2 STM und STM-Kammer

Das STM ist fest mit dem Deckelflansch der STM-Kammer (siehe Abbildung 3.9) verschraubt. Die Bauteile des Mikroskops bestehen größtenteils aus (vergoldetem) Kupfer, um eine möglichst gute thermische Leitfähigkeit zu erzielen. Die Kammer an sich besteht aus einer Glasglocke. In der Kammer befindet sich ein Shutter, der Strahlungswärme aus dem Pendel beziehungsweise der Hauptkammer abschirmen soll.

Die Annäherung von Spitze und Probe erfolgt rein mechanisch mit zwei getrennten Hebel-Untersetzungsmechanismen [Rus97]. Zunächst wird die Probe mit dem Manipulator senkrecht an einer Platte abgesetzt. Die Platte wird dann mithilfe von externen Schrittmotoren um eine Achse A verkippt und so der Spitze angenähert. Eine Exzenterbewegung der Probenplatte sorgt dafür, dass sich die Probe auf einer elliptischen Bahn bewegt. Laterale Verschiebungen der Probe werden somit möglich. Die Feinannäherung erfolgt anschließend mit einem anderen Hebelmechanismus auf der Seite der Spitze, wodurch diese parallel mit einer Schrittweite von 45 nm bei eingeschaltetem Regelkreis verschoben wird.

Dieser mechanische Annäherungsmechanismus funktioniert sehr zuverlässig und präzise über einen großen Temperaturbereich. Die Bilddrift im STM beträgt weniger als 5 \AA/h .

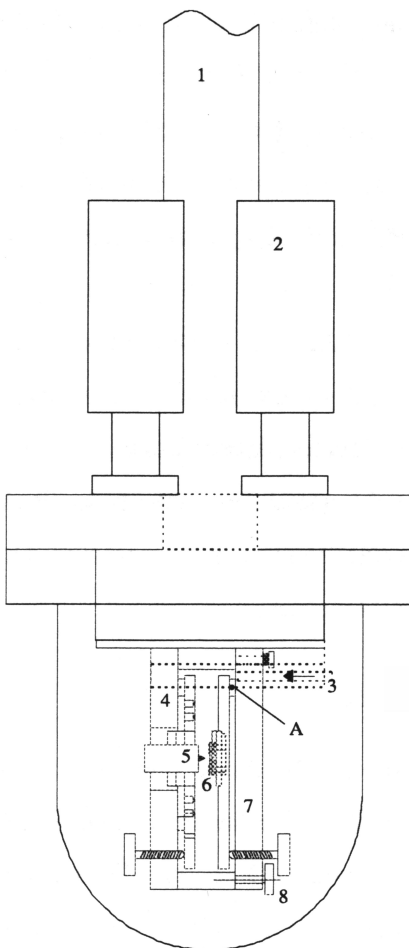


Abbildung 3.9: STM-Kammer [Bui96]. (1) Pendelrohr, (2) Drehdurchführung, (3) Shutter, (4) Parallelverschiebung (Spitze), (5) Spitze, (6) Probe, (7) Probenplatte mit Verkippung um Achse A, (8) Exzenter.

Die Rastereinheit besteht aus einem Dreibein piezokeramischer Röhrchen. Der maximale Bildbereich beträgt bei 4 K $250 \times 250 \text{ nm}^2$.

Die Tunnelspitzen sind aus Platin/Iridium (80/20) und mikromechanisch gefräst². Allerdings kommt es in der Regel zu geplantem oder ungeplantem Kontakt der Spitze mit der Probe. Bei 4 K werden Probenatome so auf die Spitze übertragen. Da nur das vorderste Spitzenende den Tunnelstrom bestimmt (siehe Abschnitt 3.1), kann man weitgehend von chemisch gleichartiger Spitze und Probe ausgehen.

3.4.3 Schwingungsdämpfung

Wie man dem letzten Abschnitt entnehmen konnte, ist das STM wegen des mechanischen Annäherungsmechanismus' und einer möglichst guten thermischen Ankopplung/Stabilität sehr starr konzipiert. Dies bedeutet aber auch, dass die für die Rastertunnelmikroskopie

²Digital Instruments, Inc., Santa Barbara, USA

unerlässliche Schwingungsdämpfung nicht *intern* über Federn wie etwa beim bekannten „Beetle“-Design [Bes87] erfolgen kann, sondern *extern* realisiert werden muss.

Ein mehrstufiges System übernimmt diese Aufgabe. Zunächst ist die ganze Apparatur in einer schalldichten Kabine untergebracht, die gleichzeitig als Faraday’scher Käfig dient. Das Kammersystem ruht auf einem Lasertisch mit pneumatischen Füßen (vergleiche Abbildung 3.8). Die Hauptkammer mit dem großen z -Manipulator und den Pumpen ist mit diesem Tisch über eine weitere Stufe von Luftpolstern verbunden. Am wichtigsten ist die Entkopplung von Haupt- und STM-Kammer. Dazu ist die STM-Kammer mit dem Verbindungsrohr als Pendel konzipiert, das nur über einen Membranbalg mit der Hauptkammer verbunden ist. Die Abstützung des Pendels erfolgt über eine Platte, die von drei druckluftgefüllten Membranbälgen getragen wird. Deren Basis ist wiederum über Luftpolster mit dem Lasertisch verbunden.

Mit der aufwendigen Schwingungsisolierung erreicht man eine niedrige Resonanzfrequenz des STM-Systems von 0,6 Hz. Diese kann kaum noch von externen Störquellen angeregt werden.

Dieser Tieftemperatur-STM-Aufbau macht es möglich, Experimente durchzuführen, die sehr hohe Anforderungen an die Stabilität und Störunempfindlichkeit stellen. So ist es gelungen, mithilfe der inelastischen Tunnelspektroskopie die Schwingungsmoden von einzelnen adsorbierten Benzolmolekülen auf einer Ag(110)-Oberfläche und deren Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz nachzuweisen [Pas01a].