

Fortgeschrittenenpraktikum – Vorbereitung

Rastertunnelmikroskopie

Erik Streb*

6. Mai 2007

Betreuer: Frau Dr. Franke

1 Einleitung

Die Rastertunnelmikroskopie ist ein Verfahren zur Abbildung der Oberfläche eines Festkörpers im atomaren Bereich. Im Gegensatz zu Beugungs- bzw. Streuungsmethoden (z. B. Elektronenbeugung (LEED) oder Neutronenstreuung), die strenge periodische Anordnungen von Atomen ausnutzen, liefert die RTS eine direkte Abbildung der elektronischen Zustandsdichte der Oberfläche bei der Fermikante. Durch diverse Tricks ist es auch möglich die tatsächliche Topographie der Oberfläche im Realraum abzubilden. Hierzu wird eine scharfe metallische Spitze nur wenige Nanometer in einem Raster über die Probe geführt, wobei eine Potentialdifferenz zwischen Probe und Spitze zu einem Tunnelstrom führt, der stark (exponentiell) vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Tunneleffekt

Wir betrachten ein Potential der Form

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \forall x \in [0, a] \\ 0, & \forall x \notin [0, a] \end{cases} \quad (1)$$

In der klassischen Mechanik wird eine Welle, deren Energie geringer als das Potential einer Barriere ($E < V_0$) ist, komplett an dieser reflektiert. In der Quantenmechanik kann

*E-Mail: mail@erikstreb.de

ein Teil der Welle durch die Barriere hindurch. Man nennt dies tunneln. Teilchen können sich wie Wellen verhalten und können dann in der Quantenmechanik mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit die Barriere passieren und in die klassisch verbotene Zone eindringen. Dieses Phänomen tritt u. a. beim α -Zerfall auf. Die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung $H\Psi(x) = E\Psi(x)$ lautet:

$$\begin{aligned}\Psi(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \forall x < 0 \\ \Psi(x) &= Ce^{ikx} + De^{-ikx} & \forall x > a \\ \Psi(x) &= Fe^{-kx} + Ge^{kx} & \forall x \in [0, a]\end{aligned}\tag{2}$$

Für $x \in [0, a]$ ist $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, für $x \notin [0, a]$ ist $k = \sqrt{2m(E - V_0)/\hbar^2}$. Die Konstanten A, B , etc. ergeben sich aus den Randbedingungen und der Normierung $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1$. Aus der Schrödinger-Gleichung ergibt sich eine exponentiell Abklingende Lösung außerhalb der klassisch erlaubten Zonen.

Beim Rastertunnelmikroskop liegt ein Potentialminimum sowohl an der metallischen Spitze sowie auf der leitenden Oberfläche vor. Bringt man beide nun dicht aneinander so werden in beide Richtungen Elektronen tunneln. Sind die Ferminiveaus verschieden (unterschiedliche relative Potentialbarrieren) wird sich ein effektiver Stromfluss einstellen, bis diese ausgeglichen sind. Danach fließt kein Strom mehr und eine Messung ist nicht möglich. Dieses Problem lässt sich durch anlegen einer Spannung zwischen Spitze und Probe, so das erneut ein messbarer Strom fließt, leicht lösen. Hier wird aber bereits klar, dass im Gegensatz zu anderen Verfahren, leitende Oberflächen für die Rastertunnelmikroskopie notwendige Bedingung sind.

2.1.1 Tunnelmikroskopie

Bei der Rastertunnelmikroskopie nimmt man eine scharfe metallische Spitze, am besten eine, bei der nur ein einzelnes Atom weiter hervorsteht als die übrigen Atome, und fährt sie in einem Abstand von etwa 4–8Å über die Kristalloberfläche. Dieser Abstand ermöglicht einen hinreichenden Überlapp zwischen den elektronischen Wellenfunktionen der Oberfläche und der Spitze. Eine Spannung V_t zwischen Spitze und Oberfläche verursacht einen Tunnelstrom I_t .

$$I_t \sim V_t e^{-c\sqrt{\varphi}s}\tag{3}$$

Mit der Austrittsarbeit φ und $c \approx 1.02\text{Å}^{-1}eV^{-1/2}$. Der Tunnelstrom hängt exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Da die Austrittsarbeit in der Größenordnung mehrerer eV ist, ändert sich der Tunnelstrom stark bei Variation des Abstands. Dies ermöglicht eine zerstörungsfreie Untersuchung der Oberfläche der Probe. Während das von Binnig und Rohrer entworfene Rastertunnelmikroskop noch tatsächlich den Tunnelstrom gemessen hat, so ist es heute üblich diesen konstant zu halten und die Höhe entsprechend zu variieren. Auf das dargestellte Bild (jetzt Höhe als Funktion des Ortes) hat das keinen Einfluss, man vermeidet aber störende Kollisionen mit Unebenheiten in der Oberfläche. Die ursprüngliche Methode wird noch beim FAST-STM genutzt, da die zur Höhenregulierung verwendeten Piezokristalle zu träge sind. Da der Tunnelstrom proportional zur lokalen Zustandsdichte der Fermienergie an der Position der Spitze ist, ergeben sich eigentlich Höhenlinien der Zustandsdichte von der Oberfläche.

2.2 Strukturen von Festkörpern

Ein kristalliner Festkörper ist eine dreidimensionale periodische Anordnung von Atomen bzw. Molekülen. Das Gitter wird durch seine kleinste Einheit – die *Elementarzelle* – charakterisiert. In drei Dimensionen beschreiben die 14 *Bravais-Gitter* jede mögliche Kristallstruktur. Die Dynamik der Kristallgitter wird durch Gitterschwingungen, sogenannte *Phononen*, beschrieben. Die Darstellung der Kristallstruktur von Festkörpern durch ideale Gitter ist eine starke Vereinfachung gegenüber der realen Situation. Die Symmetrie eines realen Kristalls wird durch die Oberfläche gebrochen. Durch die Existenz dieser Grenzflächen müssen neue Randbedingungen für die Ausbreitung der Elektronenwellenfunktion im Festkörper und im Außenraum definiert werden.

2.2.1 Elektronische Struktur einer Festkörperoberfläche

Die Oberfläche eines kristallinen Festkörpers wird meist durch die drei äußersten Atomlagen des Körpers, die sich in ihren Eigenschaften von denen im Innern des Kristalls unterscheiden, charakterisiert. Durch das Fehlen von Bindungspartnern an der Grenzfläche versuchen die Atome ihre Bindungslängen zu tiefliegenden Schichten zu verringern, um in einen energetisch günstigeren Zustand zu gelangen. Dies verursacht eine Glättung der Oberflächenladungsdichte, was die Oberflächenionen aus dem elektrostatischen Gleichgewicht bringt. Dabei zeigt die Kraft der Ionen in den Kristall hinein, und eine kontraktive Relaxation findet statt bis sich das elektrostatische Gleichgewicht wieder eingestellt hat. Die räumliche Umordnung der Oberflächenatome geschieht, wenn dadurch ein niedrigerer Energiezustand des Systems erreicht wird.

In der RTM nutzen wir das Auftreten von Oberflächen. An einer freien Oberfläche gibt es gebundene elektronische Zustände mit Energien innerhalb der Bandlücken. Dazu betrachten wir die Wellenfunktion in der Näherung schwacher Bindungen in einer Dimension. Wenn sich bei $x > 0$ Vakuum befindet, ist das Potential:

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \forall x > 0 \\ \sum_G U_G e^{iGx} & \forall x < 0 \end{cases} \quad (4)$$

In einer Dimension ist $G = \frac{n\pi}{a}$, wobei n eine ganze Zahl ist. Im Vakuum müssen die Wellenfunktionen der gebundenen Oberflächenzustände exponentiell abfallen.

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{-\kappa x} \quad \forall x > 0 \quad (5)$$

κ ist die Schwächungskonstante, die von der Bindungsenergie des Zustands abhängt. Sie nimmt für Elektronen in der Nähe der Fermienergie ihren kleinsten Wert an. Nach der Wellengleichung ist die Energie eines Zustands kontinuierlich $E = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}$. Im Kristall hat die Wellenfunktion des gebundenen Oberflächenzustands die Form:

$$\Psi(x) = e^{qx+ikx} [C(k) + C(k-G)e^{-iGx}] \quad \forall x < 0 \quad (6)$$

Wenn ein Zustand gebunden ist, so kann kein Strom in x -Richtung senkrecht zur Oberfläche fließen, also ist die Zahl der erlaubten Werte des Wellenvektors k beschränkt.

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Wellenfunktion als reelle Funktion von x geschrieben werden kann, also nur wenn $k = \frac{1}{2}G$. Wir bekommen dann begrenzte diskrete Oberflächenzustände, die mit den Rändern der Brillouinonen verbunden sind. Die Wellenfunktionen der Elektronen in der Nähe der Fermienergie reichen am weitesten in den Außenraum hinein und werden von der Spitze des Experiments gesehen.

2.3 Rückkopplung und Regelkreis

Unter einem Regelkreis versteht man ein System, dessen Ausgangsgröße (sogeannter Istwert) sich möglichst gut seiner Eingangsgröße (sogeannter Sollwert) anpasst. Das Grundprinzip ist der Rückkopplung, die meist negativ ist. Das Ausgangssignal wirkt dem Eingangssignal entgegen, was eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für die Stabilität des Regelkreises liefert. Das zu regulierende System wird als Regelstrecke bezeichnet, der Systemzustand als Regelgröße, die durch Störgrößen beeinflusst werden kann. Diese sollen kompensiert werden. Dazu wird die Regelgröße gemessen und das Signal mit dem Sollwert verglichen. Die Abweichung des Istwerts vom Sollwert wird durch einen Regler korrigiert. Es gibt zwei grundsätzliche Funktionsweisen:

- **Proportional Gain:** Im „Proportional Gain“-Modus reagiert der Regelkreis proportional zur Änderung des Stroms. Vorteil dieses Modus' ist die hohe Empfindlichkeit, jedoch wird das Signal verrauscht.
- **Integral Gain:** Im „Integral Gain“-Modus wird das Signal für eine bestimmte Zeit aufintegriert, mit einer Konstante multipliziert und wieder ausgegeben. Man erhält ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, aber man braucht dafür eine längere Messzeit.

2.4 Piezoelektrischer Effekt

Einige Kristalle (Quarz, Bariumtitanat) bauen bei Verformung durch Ladungsverschiebung eine elektrische Polarisation und damit eine Spannung innerhalb des Kristalls auf. Dieser Effekt lässt sich invertieren. Legt man an einen solchen Kristall eine Spannung an, dann tritt eine mechanische Deformation auf, die durch den mechanischen Deformationstensor (d_{ikl} ist das Piezomodul)

$$e_{ik} = \sum_l d_{ikl} E_l \quad (7)$$

beschrieben wird. Diese ist so gering ($1V \cong 1nm$), dass sich Piezokristalle hervorragend für Rastertunnelmikroskope eignen. Zum Problem kann allerdings die Erwärmung der Kristalle während des Versuchs werden, die zu einer Verzerrung des aufgenommenen Bildes führen. Außerdem ist der Remanenz-Effekt zu beachten: Bei Erdung der Spannung kehrt der Kristall nicht in seine Ausgangsform zurück, sondern muss durch Anlegen einer Gegenspannung dazu gebracht werden.

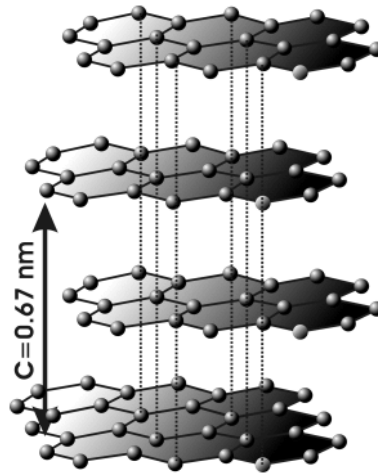


Abbildung 1: Graphit

2.5 Graphit

Graphit ist eine leitfähige Kohlenstoffmodifikation und gehört zur Ordnung der Halbleitmetalle und Nichtmetalle. Die von uns untersuchte Oberfläche ist hochorientiert. Die Kohlenstoffatome kristallisieren im Graphit in der hcp-Struktur, so dass ein Atom drei nächste Nachbarn hat. Der planare Abstand der Kohlenstoffatome beträgt 1.42\AA , der Abstand benachbarter Ebenen beträgt 3.35\AA . In diesem Versuch ist vor allem die Oberflächenstruktur des Graphits von Interesse. Graphit hat eine ABAB-Ebenen-Struktur. Die Kohlenstoffatome haben die planare sp^2 -Struktur, die einen Winkel von 120° besitzt. In der hcp-Struktur sind die keulenförmigen p-Orbitale senkrecht zu den Gitterebenen. Wir sehen aber nur drei aus dem hexagonalen Ring, die anderen drei sind durch die Rekombination in der darunterliegenden Ebene angezogen.

2.6 Fourieranalyse

2.6.1 Fouriertransformation

Die Fouriertransformation ist ein unitäres Verfahren, das sowohl Transformation als auch Rücktransformation verlustfrei zulässt. Transformiert wird hierbei zwischen einem Ortsraum und dem dazu reziproken Raum, z. B. zwischen Orts- und Impulsraum oder zwischen Zeit- und Frequenzraum. Letzteres ist besonders nützlich um störende Frequenzen in einem Datensatz (z. B. 50 Hz-Signal des Stromnetzes) identifizieren zu können. Diese lassen sich dann eliminieren und nach Rücktransformation lässt sich das Signal-Rausch-Verhältnis verbessern. Da wir Oberflächen untersuchen wollen, ist für uns natürlich die zweidimensionale Fouriertransformation interessant. Diese ist definiert durch

$$F_{uv} = \frac{1}{MN} \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{N-1} f_{mn} e^{\frac{-2\pi i m u}{M}} e^{\frac{-2\pi i n v}{N}} \quad (8)$$

F_{uv} gibt die Frequenz im Frequenzraum an.

2.6.2 Fast-Fouriertransformation

Die herkömmliche, diskrete FT benötigt einen großen Rechenaufwand, denn zur Berechnung müssen geschachtelte Schleifen benutzt werden. Darum wurde das Verfahren der Fast-Fourier-Transformation entwickelt, bei dem der Vektor der diskreten FT in zwei FTs halber Länge zerlegt wird. Eine mit geraden, die andere mit ungeraden Indizes. Diese Vektoren können weiter zerlegt werden bis schließlich ein Vektor der Länge eins übrig bleibt. Dies ist nur noch eine triviale Operation für den Rechner. Diese reduzierte Anzahl an Transformationen kann vom Computer wesentlich schneller verarbeitet werden.

3 Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops

Die Spitze wird durch ein piezoelektrisches Stellelement über die Probenoberfläche gerastert (X- und Y-Signal), wobei der Tunnelstrom durch Veränderung des Abstands Spitze-Probe durch einen elektronischen Mess- und Regelkreis durch Längenänderung des Z-Piezoes konstant gehalten wird (Z-Signal). Aus den drei Spannungssignalen wird dann mittels eines Computers ein dreidimensionales Abbild der Oberfläche aufgebaut.