

Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum

Rastertunnelmikroskop

– *Vorbereitung* –

Armin Burgmeier

Robert Schittny

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Bändermodell

Das Bändermodell ist ein quantenmechanisches Modell zur Beschreibung von Elektronenenergiezuständen in Festkörpern. Es gibt hierbei mehrere Bereiche, die sog. *Bänder*, in denen viele verschiedene quantenmechanische Zustände existieren, die dabei energetisch so dicht liegen, dass sie als kontinuierliches Band angesehen werden können.

Das Bändermodell eignet sich besonders gut zur Beschreibung von idealen Einkristallen, bei denen die Atomrümpfe in einem streng periodischen Gitter liegen und somit die Approximation mittels Energiebänder sehr genau ist.

Die Position der Bänder ergibt sich aus den diskreten Energiezuständen der beteiligten Atome, welche bei einer genügend großen Anhäufung (wie sie bei makroskopischen Körpern immer gegeben ist) zu einem kontinuierlichen Energieband „verschmieren“.

Valenz- und Leitungsband Für die Beschreibung elektrischer Leitung sind das *Valenzband* sowie das *Leitungsband* von besonderer Bedeutung. Am absoluten Nullpunkt ist das Valenzband das höchste vollständig besetzte Energieband. Das nicht oder nur unvollständig besetzte Band darüber wird Leitungsband genannt. Lage und Eigenschaften dieser beiden Bänder sind für die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Substanzen zuständig:

- Beim *Isolator* ist das Leitungsband bei $T = 0$ unbesetzt, außerdem sind Leitungs- und Valenzband durch eine sog. *Bandlücke* so weit voneinander getrennt, dass keine Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden können. Isolatoren leiten demnach keinen elektrischen Strom.

2 Experimentelle Grundlagen

- Beim *Halbleiter* ist die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband kleiner, sodass durch thermische Anregung Elektronen in das Leitungsband gelangen können. Außerdem kann dann im Valenzband eine sog. *Löcherleitung* auftreten, wenn fehlende Elektronen durch andere ersetzt werden.
- Bei *Metallen* und *Halbmetallen* spricht man meist nicht von Leitungs- und Valenzband. Hier ist das höchste besetzte Energieband zur Hälfte gefüllt (einwertige Metalle) bzw. es überlappen sich Energiebänder (mehrwertige Metalle), sodass Elektronen schon beim Anlegen von sehr kleinen Feldstärken in ein höheres Niveau wechseln können und somit quasi frei beweglich sind. Metalle sind daher gute Leiter.

1.2 Tunneleffekt

Der Tunneleffekt ist ein quantenmechanischer Effekt, der es Teilchen erlaubt, endliche Potentialbarrieren zu überwinden bzw. zu *durchtunneln*, die nach klassischer Ansicht unpassierbar wären.

Die quantenmechanische Beschreibung von Teilchen durch Wellenfunktionen ergibt, dass Teilchen bis zu einem gewissen Grad in Potentialbarrieren eindringen können, beschrieben durch einen exponentiellen Abfall ihrer Wellenfunktion. Dieser Abfall beschreibt gerade die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen durch eine Barriere tunneln kann. Bei hinreichend schmalen Barrieren wird diese Wahrscheinlichkeit deutlich größer als Null, was als Tunneleffekt bemerkbar wird.

2 Experimentelle Grundlagen

2.1 Prinzip der Rastertunnelmikroskopie

Das *Rastertunnelmikroskop* ist ein Elektronenmikroskop, welches auf dem Tunneleffekt basiert.

Eine im idealen Fall aus genau einem Atom bestehende Spitze wird mit Hilfe von Piezoelementen im Abstand von wenigen Ångström über die zu untersuchende Probe geführt. Dabei wird zwischen Probe und Spitze eine Spannung von maximal $U_T = 1$ V angelegt. In dem verhältnismäßig schwachen entstehenden Feld tunneln nun Elektronen von den besetzten Zuständen der Probe zu den unbesetzten Zuständen der Spitze oder umgekehrt. Der auftretende Tunnelstrom I_T hängt dabei exponentiell vom Abstand von Probe und Spitze ab. Allerdings ist er insbesondere auch von der Elektronenzustandsdichte der Oberfläche abhängig, was bei der Interpretation der erhaltenen Bildern eine Rolle spielt. Darauf wird später bei der Beschreibung einzelner Effekte und Materialien genauer eingegangen.

Die Probe wird von der Spitze in einem Raster abgefahren, aus den verschiedenen Werten des Tunnelstroms erhält man für jeden Rasterpunkt Informationen über den Abstand von Probe und Spitze, was letztendlich zu einem Bild zusammengefügt wird.

2 Experimentelle Grundlagen

Mit der Rastertunnelmikroskopie lassen sich Auflösungen von bis zu $0,01 \text{ \AA}$ vertikal und 2 \AA lateral erzielen.

Anzahl der tunnelnden Elektronen Bei einem Tunnelstrom von $I_T = 1 \text{ nA}$ berechnet sich die Anzahl der pro Sekunde zwischen Probe und Spitze tunnelnden Elektronen zu

$$I_T = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{N \cdot e}{\Delta t} \quad \Rightarrow \quad N = \frac{I_T \cdot \Delta t}{e} = 6,24 \cdot 10^9 . \quad (1)$$

2.2 Aufbau und Aufnahmen eines Bildes

Zum Aufnehmen eines Bildes gibt es prinzipiell zwei Modi:

- Im *Modus konstanter Höhe* wird die Spitze auf einer konstanten Höhe über der Probe gehalten und die Probe dann abgerastert. Aus dem gemessenen Tunnelstrom kann auf den Abstand zwischen Spitze und Probe zurückgeschlossen werden. Diese Methode ermöglicht ein schnelles Abrastern, erfordert jedoch, dass die Probe eine äußerst glatte Oberfläche hat, da die Spitze sonst mit der Probe kollidieren kann, was Spitze und Probe zerstören würde.
- Im *Modus konstanten Tunnelstroms* wird die Höhe der Spitze immer so eingestellt, dass der Tunnelstrom, und damit der Abstand zwischen Probe und Spitze, konstant bleibt. Dies ist der Modus in dem die meisten RTM-Bilder angefertigt werden.

Die Spitze wird mit Hilfe von piezoelektrischen Materialien in allen drei Raumrichtungen manövriert. Diese basieren auf dem piezoelektrischen Effekt, der bewirkt, dass sich Materialien bei Anlegen einer Spannung in ihrer Ausdehnung ändern. Diese Änderungen sind im Bereich von Angström. Dadurch lässt sich eine sehr genaue Positionierung der Spitze erreichen, mit der jedes Atom der Probe abgerastert werden kann.

2.3 Verwendete Materialien

2.3.1 Probe

Ob ein Material im Rastertunnelmikroskop untersucht werden kann hängt hauptsächlich davon ab, ob es Leiter, Halbleiter oder Isolator ist.

- Da beim Rastertunnelmikroskop ein Strom zwischen der Probe und der Spitze des Mikroskops fließen muss können Isolatoren grundsätzlich nicht mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht werden.
- Durch die angeregten Elektronen im Leitungsband werden an der Grenzfläche in Luft leicht Sauerstoffatome gebunden, sodass eine Oxidschicht entsteht. Diese kann nicht nur isolierend wirken, sie verhindert auch, dass mit dem Mikroskop die Oberfläche des eigentlichen Materials untersucht werden kann. Halbleiter eignen sich daher nur im Ultrahochvakuum zur Untersuchung mit dem Rastertunnelmikroskop.

2 Experimentelle Grundlagen

- Will man Metalle an Luft mit dem Rastertunnelmikroskop untersuchen, so eignen sich gerade Edelmetalle dazu sehr gut, da diese nahezu nicht mit dem Luftsauerstoff reagieren.

Im Versuch wollen wir Gold und Graphit an Luft untersuchen. Gold als Edelmetall eignet sich dazu aufgrund der oben beschriebenen Sachverhalte gut. Da keine freien Elektronen aus der Oberfläche von Graphit herausragen, eignet sich auch Graphit zur Untersuchung an Luft. Dies hat damit zu tun, dass die Leitungselektronen sich nur in überlappenden p_z -Orbitalen von benachbarten hexagonalen Schichten befinden, und diese Orbitale nicht aus der Oberfläche heraus ragen.

Grundsätzlich werden sehr flache Oberflächen der Proben benötigt.

2.3.2 Spitze

Für die Mikroskopspitze gelten im Grunde die gleichen Einschränkungen wie für die Probe. Wir verwenden daher eine Spitze aus Gold. Im Idealfall besteht sie nur aus einem einzelnen Atom. Zur Präparation wird mit Hilfe eines Skalpells auf einer gereinigten Unterlage ein Stück von einem Golddraht abgeschnitten.

2.4 Schwierigkeiten bei der Bildaufnahme

Die Aufnahme von RTM-Bildern ist eine hochpräzise Angelegenheit, bei der kleinste Störungen das Ergebnis komplett unbrauchbar machen können.

2.4.1 Zeitabhängigkeit des Tunnelstroms

Um die Stabilität der Tunnelbedingungen zu überprüfen, nehmen wir öfter Kennlinien von Tunnelstrom und Tunnelspannung auf. Wenn sich diese Kennlinie für die gleiche Probe an der gleichen Stelle zeitlich nicht ändert, dann können wir davon ausgehen, dass die Bedingungen stabil sind. Im anderen Fall kommt es sonst vor, dass der Tunnelstrom von der Zeit abhängt, wodurch das Ergebnis, das ja auf der Messung des Tunnelstroms beruht, verfälscht wird.

Solch eine Zeit-ab-häng-ig-keit kann durch das sogenannte „Kriechen“ eines Piezo-Materials entstehen. Dabei reagiert es auf eine Spannungsänderung sofort, dehnt sich danach aber noch mehrere Minuten weiter aus. Dieser Effekt kann bis zu 30% der Längenänderung ausmachen. Besonders beim Ändern der Spitzenposition ist hierauf zu achten.

Andere Problemquellen sind der thermische Drift, der von verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten unterschiedlicher Materialien bei der Zusammensetzung des Rohrcannerns herrühren und Schwingungen, die durch Gebäudeschwingungen, vorbeilaufenden Personen oder Luftschall verursacht werden können.

2.4.2 Einfluss von Adsorbaten

Adsorbate sind Fremdatome, die sich an der Oberfläche der Probe ablagern. Diese können an Luft natürlich nicht vollständig verhindert werden. Es ist bei der Auswertung aller-

3 Versuchsdurchführung

dings darauf zu achten, dass dies nicht nur die Topographie der Probe, sondern auch die Elektronenzustandsdichte ändert. Meistens kommt es in der Tat zu einer Absenkung der Elektronenzustandsdichte, sodass Adsorbate in der Abbildung als „Löcher“ zu sehen sind.

2.4.3 Doppelspitze

Wenn die Spitze nicht nur aus einem sondern aus zwei oder mehr Atomen besteht, so wird jede Stelle der Probe mehrmals erfasst. Hat man solche Bildfehler in der Aufnahme erkannt, die sich zum Beispiel dadurch auszeichnen, dass Erhebungen in der Probe immer nur doppelt vorkommen, so kann durch Variieren der Tunnelspannung die Spitze so geändert werden, dass sie nur noch aus einem Atom besteht.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Gold

3.1.1 Ungeflamte Probe

Um eine möglichst flache Goldprobe zu erhalten, dampfen wir Gold auf Quarzglas auf. Dabei wächst es polykristallin, wobei die einzelnen Körner unterschiedliche Höhen haben, die unter dem Rastertunnelmikroskop zu sehen sein sollten. Eine atomare Auflösung ist allerdings nicht möglich, da die Elektronen im Leitungsband von Gold delokalisiert sind, und der Tunnelstrom auch von der Elektronenzustandsdichte abhängt.

3.1.2 Geflammte Probe, Eichung des Z-Piezos

Um atomar flache Oberflächen zu erhalten kann die Goldprobe nun geheizt (man sagt auch „geflammt“) werden. Dies geschieht mit einem Bunsenbrenner bis das Gold eine Temperatur von mindestens 600°C hat. Durch die erhöhte thermische Energie können die Goldatome die energetisch günstigste Anordnung einnehmen. Beim darauffolgenden Abkühlen an Luft entstehen durch die Oberflächendiffusion atomar flache Bereiche.

Auf der folgenden RTM-Aufnahme sollten diese flachen Bereiche als große gleichfarbige Bereiche erkennbar sein. Jedoch gibt es vereinzelt auch atomare Stufen. Diese Stufen können dazu verwendet werden, das Piezo in z-Richtung zu eichen.

Man misst die Stufenhöhe aller vorkommenden Stufen und betrachtet die am häufigsten vorkommende Stufenhöhe. Wenn wir nun annehmen, dass einatomige Stufen am häufigsten vorkommen, dann muss der Stufenabstand gerade dem Netzebenenabstand des Materials entsprechen. Für geflammtes Gold beträgt dieser 2,4Å.

Stimmt die gemessene Stufenhöhe damit nicht überein, dann muss die Eichung des z-Piezos korrigiert werden. Ergibt sich beispielsweise nur ein Wert von 1,2Å, dann muss der Eichfaktor (in $\frac{\text{Å}}{\text{V}}$) verdoppelt werden.

3.2 Graphit

Da Graphit senkrecht zu seiner hexagonalen Struktur nur sehr schwache Bindungen durch Van der Waals-Kräfte aufweist kann sehr einfach eine atomar flache Probe gewonnen werden, indem man mit einem Klebestreifen eine Probenoberfläche abzieht und damit eine saubere Oberfläche freilegt.

Im Graphit unterscheidet man zwischen solchen Atomen, die in der unteren Schicht ein Nachbaratom haben (α -Platz) und solchen, die erst in der übernächsten Schicht ein Nachbaratom haben (β -Platz) (in der direkt darunterliegenden Schicht ist dort dann gerade die Mitte eines Hexagons).

Die Elektronenzustandsdichte an der Oberfläche von Graphit hängt stark davon ab, ob an dieser Stelle ein α - oder ein β -Platz ist. An Luft erstellte RTM-Aufnahmen zeigen nur die β -Atome als Erhebungen, während die α -Atome unentdeckt bleiben. Auf dem Bild zeigt sich daher auch nur eine dreieckige statt einer sechseckigen Struktur.

3.2.1 Eichung der x- und y-Piezos

Mit der Graphit-Aufnahme können nun die Piezos in x- und y-Richtung geeicht werden. Dazu sucht man sich zwei β -Plätze mit gleicher X- bzw. Y-Koordinate aus und berechnet die Länge zwischen ihnen. Dies geht am einfachsten über den Kosinussatz wenn man ein Dreieck so aufspannt, dass der dritte Eckpunkt ein β -Platz ist, der die beiden anderen Plätze als entfernte Nachbarn in unterschiedlicher Richtung hat.

Den gemessenen Wert kann man dann wieder mit dem berechneten vergleichen um einen Korrekturfaktor für die Piezo-Eichung zu finden. Zur Berechnung wird dabei noch der Abstand zweier β -Plätze bei Graphit benötigt. Dieser beträgt $2,46\text{\AA}$.