

2 Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (RTM) wurde von G. Binnig und H. Rohrer bei IBM-Rüschlikon entwickelt und die ersten RTM-Bilder, die eine atomar aufgelöste Si(111)(7×7) Oberflächenrekonstruktion zeigen, stammen aus dem Jahr 1981 [Bin 82a, Bin 82b]. Damit wurde erstmals eine Methode zur Verfügung gestellt, mit der sich die atomare Struktur einer Oberfläche zerstörungsfrei darstellen lässt. Da der Messvorgang stark mit der elektronischen Struktur der Probe korreliert ist, bestand die Hoffnung, gleichzeitig mit der atomaren Auflösung verschiedene Elemente auf einer Oberfläche unterscheiden zu können. Dies bestätigte sich aber später nur an ausgesuchten Systemen. Im Folgenden wird eine kurze Einführung in die Rastertunnelmikroskopie gegeben, die einerseits die experimentellen Techniken der Methode erläutert, andererseits eine einfache Theorie des Messvorgangs bereit stellt, mit der sich die gewonnenen Daten interpretieren lassen¹.

2.1 Messprinzip des RTM

Das Messprinzip des RTM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Eine dünne Metallspitze und eine elektrisch leitfähige Probe werden einander auf 3-10 Å angenähert, so dass die Wellenfunktionen der Spitze mit denen der Probe überlappen können. Nach dem Anlegen einer Spannung misst man einen exponentiell vom Abstand d abhängigen Strom tunnelnder Elektronen, der in einer einfachen Abschätzung

$$I(d) \propto \exp(-A\sqrt{\Phi}d) \quad (2.1)$$

ist. $A \approx 1 \text{Å}^{-1} eV^{-\frac{1}{2}}$ ist eine Konstante und Φ ist die Barrierenhöhe des Tunnelkontakts, die der gemittelten Austrittsarbeit von Spitze und Probe nahe kommt. Der Strom wird hauptsächlich von Elektronen nahe der Fermikante E_F getragen, für die die effektive Barrierenhöhe am geringsten ist.

Der Aufbau eines RTM-Experiments ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Die im Idealfall monoatomare Spitze wird mit Hilfe von piezokeramischen Stellgliedern über die Probe gerastert. Man unterscheidet zwischen zwei Techniken: *Messung bei konstantem*

¹Eine umfassende Darstellung der Geschichte der Rastertunnelmikroskopie und der zahlreichen Modifikationen und Anwendungen sowie einen Überblick über die wichtigsten theoretischen Beschreibungen findet man in den Büchern von Chen [Che 93] und Wiesendanger [Wie 94].

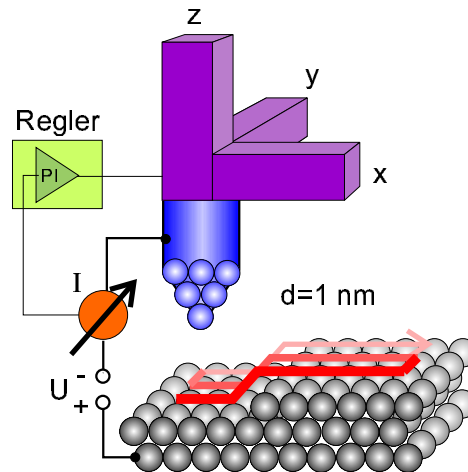


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines RTM-Experiments. Nach Anlegen einer Spannung zwischen einer leitenden Probe und einer Spitze misst man einen abstandsabhängigen Strom. Mit Hilfe von piezokeramischen Stellgliedern (x, y und z) lässt sich die Spitze mit hoher Präzision über die Probe rastern.

Abstand und Messung bei konstantem Strom. Letztere ist am meisten verbreitet, da sich mit ihr besser Unebenheiten der Oberfläche ausgleichen lassen. Hierbei wird ein Tunnelstrom festgelegt, der durch das Nachregulieren des Abstands zwischen der Spitze und der Oberfläche mit dem z-Piezo-Stellglied konstant gehalten wird. Die Regelung des Piezos erfolgt über eine Rückkopplungsschaltung, die entweder analog oder digital realisiert wird. In Abhängigkeit von der vertikalen Position, die durch die angelegte Spannung an den x-y-Piezo-Stellgliedern bestimmt wird, wird nun die Höhe der Spitze über der Probe bzw. die Stärke des Tunnelstroms gemessen. Das so gewonnene Höhe-Ort-Diagramm wird mit Hilfe eines Bildverarbeitungsprogramms auf einem Computer als Graustufenbild dargestellt. Üblicherweise entspricht ein heller Punkt einer Erhebung bzw. einem hohen Tunnelstrom.

Schon mit relativ geringem experimentellen Aufwand lassen sich mit solch einem Aufbau Strukturen im Nanometerbereich wie beispielsweise die Senken auf einer Compact Disc abbilden [Koe 96]. Will man jedoch Oberflächen mit atomarer Auflösung untersuchen, müssen verschiedene experimentelle Anforderungen erfüllt sein. Im folgenden Abschnitt wird deshalb näher auf diese experimentellen Herausforderungen eingegangen und die Techniken vorgestellt werden, mit denen man sie in Griff bekommt.

2.2 Experimentelle Techniken

Beim Aufbau eines RTM steht die Frage im Mittelpunkt: Wie kann man die Spitze über einer Probe mit hoher Präzision kontrollieren, so dass unkontrollierte Störungen wie mechanische Vibrationen, thermischer Drift, aber auch elektrische Einkopplungen keinen

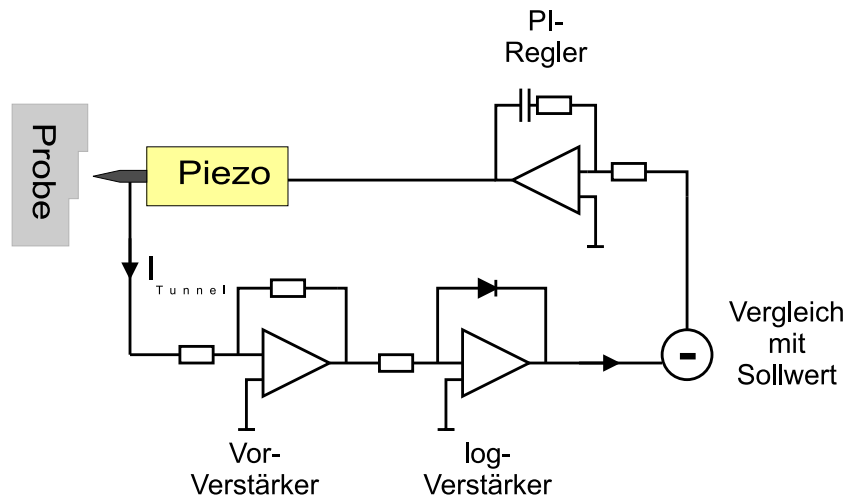


Abbildung 2.2: Schaltung einer analogen Regelung des Tunnelstroms mit einem PI-Regler.

Einfluss auf die Messung besitzen? Einige unterschiedliche Aspekte dieser Fragestellung sind hier beleuchtet.

Messen kleiner Ströme

Misst man beispielsweise im Konstant-Strom-Modus, so setzt man den Sollwert des Tunnelstroms zwischen 100 pA und wenigen nA fest. Dies bedeutet, dass Änderungen im Strom von wenigstens 10 pA geregelt werden müssen. Um solch kleine Ströme mit Hilfe eines Regelkreises verarbeiten zu können (Abb. 2.2), wird der Strom zuvor verstärkt und in eine Spannung gewandelt. Vor der Wandlung ist das Messsignal allerdings sehr störanfällig, da kapazitive und induktive Einstreuungen Ströme von vergleichbaren Größenordnungen im Leiter induzieren können. Induktive Einstreuungen lassen sich durch eine Abschirmung des Leiters reduzieren. Der kapazitive Störstrom I_S , der über einen Kopplungskondensator C_K , beispielsweise die Kapazität eines Koaxialkabels, einkoppelt, ergibt sich zu

$$I_S = C_K \cdot \frac{\partial \Delta U}{\partial t} + U \frac{\partial C_K}{\partial t}, \quad (2.2)$$

wobei U die Potenzialdifferenz bezeichnet [Mön 93]. Um die Störströme zu minimieren reduziert man üblicherweise die Kapazität C_K ; im Fall des Koaxialkabels, bei dem die Kapazität 100 pF/m beträgt, bedeutet dies, die Länge des Kabels so kurz wie möglich zu halten. Weiterhin ist der Leiter gegenüber Vibrationen zu schützen, um Mikrofoneffekte ausschließen zu können, die im zweiten Teil der Gl. 2.2 berücksichtigt werden.

Rastern mit atomarer Auflösung

Um auf einer Oberfläche einzelne Atome unterscheiden zu können, benötigt man ein Positionierungsverfahren mit hoher Präzision. Lateral sollte die Auflösung im Bereich der Gitterkonstante der Probe liegen, die bei Metallen 2-4 Å beträgt. Vertikal allerdings muss die Spitze mit einer Genauigkeit von $\Delta z \approx 0,1$ Å variiert werden können. Dies entspricht in etwa dem erwarteten Unterschied in der Auslenkung der Spitze über einem Atom (z_+) und der zwischen zwei Atomen (z_-) auf einer metallischen Oberfläche². Derartige Anforderungen erfüllen piezokeramische Stellglieder.

Ein piezoelektrisches Material zeichnet sich durch ein asymmetrisches Gitter mit polaren Achsen aus. Bei einer mechanischen Verformung des Materials wird der Kristall entlang dieser Achsen elektrisch polarisiert [Cur 1880]. Umgekehrt lässt sich das Material durch Anlegen eines elektrischen Feldes \vec{E} dehnen bzw. stauchen, was als inverser piezoelektrischer Effekt bezeichnet wird. Die Längenänderung Δl eines Piezos der Länge l ist linear abhängig von der angelegten Spannung V und für einen Röhrenpiezo mit der Wandstärke h gegeben durch

$$\Delta l = d_{31} \frac{l}{h} V. \quad (2.3)$$

In der Gleichung bezeichnet d_{31} den piezoelektrischen Koeffizienten des Kristalls, der richtungsabhängig ist und einige Å/V beträgt [Kut 88]. Zusätzlich wird der piezoelektrische Effekt durch die Temperatur beeinflusst, mit der der Effekt abnimmt.

Für das Betreiben eines RTM wurden verschiedene Formen und Materialien getestet; üblicherweise verwendet man heute einen Röhrenpiezo, wie er erstmals von Binnig und Smith vorgeschlagen wurde [Bin 86]. Ein Röhrenpiezo besitzt fünf Elektroden und gewährleistet eine Manipulation der Spitze in drei Raumrichtungen.

Vibrationsentkopplung

Beim RTM ist die Spitze während der Messung wenige Ångström von der Probe entfernt; gleichzeitig besteht aber durch den Aufbau zwischen Spitze und Probe ein mechanischer Kontakt. Dies hat zur Folge, dass sich der Abstand zwischen Spitze und Probe durch mechanische Vibrationen verändern kann, die über den Aufbau einkoppeln. Zwei Arten von Störungen sind hierbei besonders zu berücksichtigen. Einmal sind dies Schwingungen des Laborbodens im Bereich von einigen zehn Hertz. Die Amplitude dieser Vibrationen liegt typischerweise in der Größenordnung von einigen μm . Zum anderen kann der Aufbau durch Luftschwingungen angeregt werden, welche in geschlossenen Räumen ausschließlich von akustischen Quellen herrühren können. Hierzu zählen beispielsweise Ventilatoren von elektrischen Geräten oder menschliche Stimmen. Die Frequenzen dieser Anregungen betragen mehrere hundert Hertz.

²Die Differenz $\Delta z = z_+ - z_-$ wird auch als Korrugation des Systems bezeichnet [Ter 83].

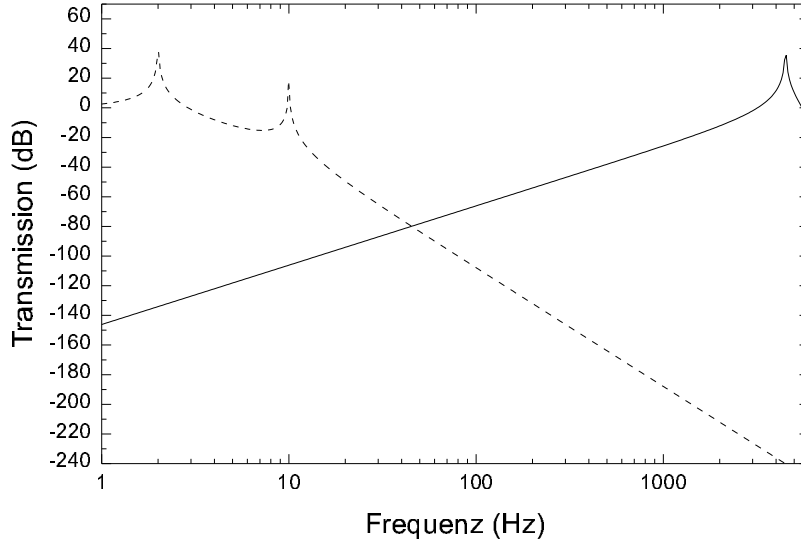


Abbildung 2.3: (gestrichelt) Nach [Kuk 89] berechnete Transmissionskurve für eine zweistufige Schwingungsisolierung ohne Dämpfungsglied und den Resonanzfrequenzen $\omega_1 = 2$ Hz und $\omega_2 = 10$ Hz. (durchgezogen) Transmissionskurve mit einer für ein RTM-Kopf typischen Resonanzfrequenz von $\omega = 4500$ Hz. Die Transmission des gesamten Systems ergibt sich durch eine Multiplikation der beiden Kurven.

Mit einem geeigneten Aufbau erreicht man, dass die Störungen um einen Faktor von ca. $10^6 - 10^7$ gedämpft werden, d.h. bei ausgeschalteter Rückkopplung bleibt der Abstand zwischen Spitze und Probe im Bereich von weniger als einem Pikometer konstant. In erster Linie erreicht man dies durch eine hohe Steifigkeit des RTM-Kopfs in Verbindung mit einer zusätzlichen Schwingungsisolierung.

Die Übertragung einer Anregung auf ein System unterdrückt man, indem man mehrere schwingungsfähige Systeme hintereinander schaltet, deren Eigenfrequenzen sich stark unterscheiden. Die Dämpfung wird durch das Amplitudenverhältnis γ zwischen der Erregung U_{Err} und der resultierenden Schwingung U_{Stufe} charakterisiert, welches als Übertragungsfunktion bezeichnet wird. In einer harmonischen Näherung, in der mehrere Oszillatoren, die nur einen Freiheitsgrad und eine Eigenfrequenz ω_i besitzen, gekoppelt sind, ist die Übertragungsfunktion gerade das Produkt der einzelnen Übertragungsfunktionen

$$\gamma_i = \frac{U_{Stufe}}{U_{Err}} = \frac{m\omega_i^2}{\sqrt{m^2(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + k^2\omega^2}}, \quad (2.4)$$

wobei k die Dämpfungskonstante ist. Für die Übertragungsfunktion gilt demnach weitab von der Eigenfrequenz ω_i $\gamma_i \propto 1/\omega_i^2$ für ein System ohne Dämpfung. Mit einer linearen Dämpfung ist die Übertragungsfunktion $\gamma_i \propto 1/\omega_i$, ebenfalls weitab von ω_i [Kuk 89].

Aus diesem einfachen Modell ergibt sich, dass für einen RTM-Aufbau eine zweistufige Federaufhängung mit einer linearen Dämpfung einer der beiden Stufen ausreichend ist. Die resultierende Übertragungsfunktion für ein solches System ist proportional zu $1/\omega^3$.

Die Transmissionskurve für ein derartiges System zeigt Abb. 2.3.

Thermische Stabilität

Neben Abstandsänderungen durch Vibrationen können sich auch Änderungen ergeben, die aus einer unterschiedlichen Wärmeausdehnung der einzelnen Bauteile resultieren. Diese sind nicht zu vernachlässigen, denn schon kleine Differenzen in der Temperatur von $\Delta T \approx 1$ mK können Längenänderungen im Ångströmbereich bewirken.

Die Längenänderung ΔL eines Bauteils der Länge L ist gegeben durch

$$\Delta L = \alpha \Delta T L,$$

wobei α eine materialabhängige Konstante ist, die als linearer Längenausdehnungskoeffizient bezeichnet wird. Bei Zimmertemperatur sind für α Werte tabelliert, beispielsweise für Kupfer ($\alpha \approx 1,6 \times 10^{-5} K^{-1}$) oder für piezoelektrische Keramiken ($\alpha \approx 0,7 \times 10^{-5} K^{-1}$) [Whi 68].

Für einen RTM-Aufbau ist ein thermischer Drift von wenigen Å/h wünschenswert. Dies erreicht man durch die Verwendung von Materialien mit ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten und durch einen symmetrischen und kompakten Aufbau. Das Abkühlen des RTM auf tiefe Temperaturen verbessert die thermische Stabilität zusätzlich. Dies resultiert aus der Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten selbst, die durch die Grüneisenformel gegeben ist:

$$\alpha \propto \frac{1}{3} C_V / V$$

[Kit 93]. C_V / V ist die Wärmekapazität pro Volumen und damit ergibt sich für tiefen Temperaturen eine T^3 - Abhängigkeit von α aufgrund des Beitrags von Gitterschwingungen zur spezifischen Wärme. Bei Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur ist der lineare Ausdehnungskoeffizient proportional zur Temperatur. Der elektronische Anteil zur spezifischen Wärme liefert noch einen zusätzlichen Beitrag.

Reine Proben und gute Spitzen

Für Untersuchungen an Oberflächen mit atomarer Auflösung hat sich die Ultra-Hochvakuum-Technik (UHV) etabliert. Einerseits wird dadurch gewährleistet, dass die zu untersuchende Oberfläche über einen längeren Zeitraum frei von Kontamination durch Gase bleibt³. Andererseits bleibt auch das Tunneln über einen längeren Zeitraum stabil, da die Wahrscheinlichkeit geringer ist, elektrisch isolierende Fremdatome mit der Spitze aufzunehmen, wodurch eine zerstörungsfreie Untersuchung der Oberfläche beeinträchtigt würde. Zusätzlich ermöglicht das Vakuum das Anlegen von höheren Tunnelspannungen

³Bei niedrigen Drücken von $p \approx 1 \times 10^{-10}$ mbar dauert es ungefähr 8 Stunden, bis eine Oberfläche vollständig durch das Restgas bedeckt ist [Zan 88].

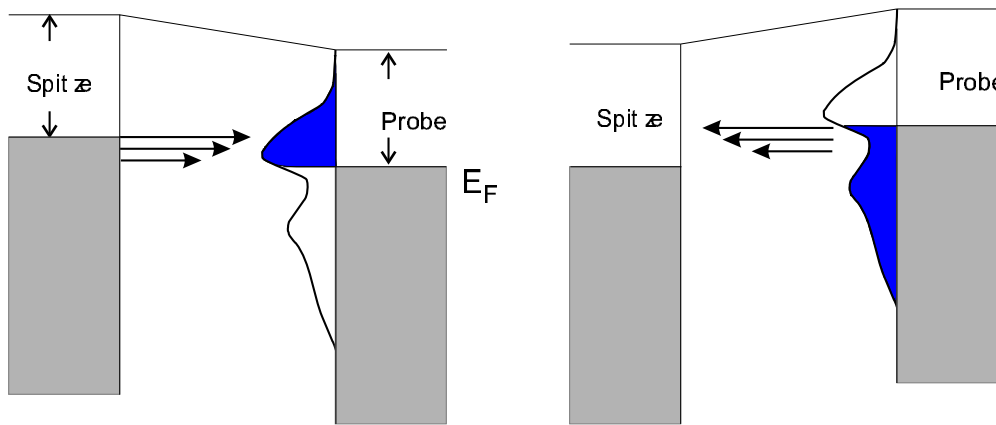


Abbildung 2.4: Energiediagramm des Tunnelvorgangs zwischen Spitze und Probe. Der Unterschied in den Fermienergien zwischen Spitze und Probe entspricht der angelegten Spannung. Bei positiver Probenspannung tunneln Elektronen von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe (a), während bei negativer Probenspannung ein Strom von der Probe in die Spitze fließt (b). (Darstellung gemäß [Ham 89]).

(bis zu $\pm 10\text{V}$), was bei einem Tunnelexperiment an Luft zu Gasentladungen in der Nähe der Spitze führen würde.

Es hat sich herausgestellt, dass die Form der Spitze erheblichen Einfluss auf die Auflösung besitzt. Es hängt von der Art der Anwendung ab, welche Form die günstigste ist. Für atomare Auflösung beispielsweise ist es vorteilhaft, wenn sich nur ein Atom an der Apex der Spitze befindet, welches nahezu den gesamten Strom trägt. In diesem Fall ist ein benachbartes Atom zusätzlich etwa 3 \AA von der Oberfläche entfernt und trägt damit nur minimal zum gesamten Strom bei (etwa 0.1%) [Ter 85].

Als Spitzenmaterial verwendet man üblicherweise Wolfram (im Vakuum) oder Platin-Iridium (an Luft). Beide sind, und dies gilt vor allem für W, sehr harte Materialien, die aufgrund dieser Eigenschaft sehr widerstandsfähig gegenüber Kontakten mit der Oberfläche sind.

Neben der Form der Spitze ist der Tunnelstrom von der elektronischen Struktur der Spitze und der Probe abhängig, die durch die elektronische Zustandsdichte DOS^4 beschrieben wird. Dies ist Thema des folgenden Abschnitts.

2.3 Rastertunnelspektroskopie

Abhängig von der Polarität der angelegten Spannung tunneln Elektronen von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe oder umgekehrt, wie es Abb. 2.4 schematisch verdeutlicht. Da die Zustandsdichte an der Fermikante von Element und kristalliner Struktur abhängig ist, wird anhand dieses Bildes deutlich, dass der

⁴DOS: engl. Density of states

Tunnelstrom spektroskopische Informationen enthält. Eine theoretische Beschreibung eines Tunnelkontakts, die dies berücksichtigt, wurde bereits 1961 von Bardeen vorgestellt [Bar 61].

Störungstheoretischer Ansatz für den Tunnelstrom

Der Bardeen-Ansatz für einen Tunnelkontakt betrachtet zwei Elektroden, deren Wellenfunktionen unabhängig voneinander bestimmt werden. Die thermischen Elektronen, deren Wellenfunktionen überlappen, können zwischen den Elektroden austauschen. Beim Anlegen einer Spannung U , die gegenüber der Barrierenhöhe sehr klein ist, fließt ein Nettostrom I , der mit *Fermis Goldener Regel* berechnet wird:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \{f(E_\mu)[1 - f(E_\nu)] - f(E_\nu)[1 - f(E_\mu)]\} \cdot |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\mu - E_\nu + eU). \quad (2.5)$$

Hier wird über alle Zustände der beiden Elektroden μ und ν summiert und die Fermifunktion $f(E)$ berücksichtigt den Einfluss der Temperatur auf die Besetzungswahrscheinlichkeit der Niveaus. Der Elektronenfluss wird wesentlich durch das Betragsquadrat des Matrixelements $M_{\mu\nu}$ bestimmt, welches die Amplitude des Tunnelstroms zwischen zwei Wellenfunktionen mit einer Kontaktfläche S angibt:

$$M_{\mu\nu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int (\Psi_\mu^* \frac{\partial \Psi_\nu}{\partial z} - \Psi_\nu^* \frac{\partial \Psi_\mu}{\partial z}) dS. \quad (2.6)$$

Mit Kenntnis der Wellenfunktionen Ψ an den Kontaktflächen von Spitze und Probe lässt sich nun der Tunnelstrom für jeden Abstand z_0 berechnen.

Im einfachsten Fall nimmt man die Spitze als eine Punktladung an und vernachlässigt Temperatureffekte. In dieser Näherung, die von Tersoff und Hamann vorgeschlagen wurde [Ter 83, Ter 85], erhält man aus Gl. 2.5:

$$I \propto \sum_\nu |\Psi_\nu|^2 \delta(E_\nu - E_F) \equiv \rho(E_F). \quad (2.7)$$

Demzufolge kann der Tunnelstrom am Ort der Spitze als Maß für die lokale Ladungsdichte ρ der Elektronen an der Fermikante interpretiert werden. Ist die Ladungsdichte an der Fermikante nahezu konstant, so gibt das Tunnelbild im Konstant-Strom-Modus die Topografie der Oberfläche wieder.

Spektroskopie

Eine Erweiterung des Modells von Tersoff und Hamann durch Selloni et al. [Sel 85] berücksichtigt die Spannungsabhängigkeit des Tunnelstroms durch die Einführung der Tunnelwahrscheinlichkeit T , die neben der Spannung auch vom Abstand und der Barrierenhöhe abhängig ist:

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F+eU} \rho(E) T(E, U) dE. \quad (2.8)$$

Das Integral läßt sich durch die Differentiation nach der Spannung unter der Annahme einer von der Spannung unabhängigen Tunnelwahrscheinlichkeit beseitigen:

$$dI/dU \propto \rho(E) \cdot T(E) \quad (2.9)$$

und man erhält einen direkten Zugang zur Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Energie $E = eU$.

Im Experiment kann man dI/dU durch eine numerische Ableitung der aufgenommenen Tunnelstromwerte gewinnen. Üblicherweise misst man jedoch dI/dU direkt, indem man die Tunnelspannung mit einer kleinen Spannung moduliert und mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers dI/dU in Abhängigkeit von einer linearen Spannungsrampe aufnimmt. Ein derartiges Experiment nennt man Rastertunnelspektroskopie oder kurz RTS. Der große Vorteil der RTS liegt darin, dass gleichzeitig besetzte und unbesetzte Zustände mit örtlicher Auflösung im Bereich weniger Ångström spektroskopiert werden können. Die hohe örtliche Auflösung bedeutet gleichzeitig eine Kontrolle über die Qualität der Probe. Eine weitere Besonderheit ist die hohe Energieauflösung der RTS von wenigen Millielektronenvolt [Yaz 97].

Die Aufnahme eines Spektrums erfolgt bei ausgeschalteter Rückkopplung, d.h. der Abstand zwischen Spitze und Probe wird nicht verändert. Die Zeit für die Aufnahme eines Spektrums und damit die Genauigkeit der Messung wird im wesentlichen durch die Stabilität der Spitze und der thermischen Driftrate des Aufbaus bestimmt. Änderungen der Spitze oder Veränderungen in der Position können nämlich zu einer unterschiedlichen Austrittsarbeit Φ führen, was eine unterschiedliche Tunnelwahrscheinlichkeit für den gleichen Übergang zur Folge hätte.

Spannungsabhängigkeit und Auflösung der Spektren

Die Zuordnung der beobachteten Strukturen im Spektrum kann aber nicht nur durch eine plötzliche Änderung in der Tunnelwahrscheinlichkeit erschwert werden. So ist bekannt, dass die Methode empfindlicher für die Untersuchung von unbesetzten Zuständen gegenüber der Untersuchung von besetzten Zuständen ist. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass die Elektronen an der Fermikante der negativ vorgespannten Elektrode maßgeblich zum Tunnelstrom beitragen, wie es in Abb. 2.4 durch die Pfeile verdeutlicht wird. Die tiefer gelegenen Zustände der besetzten Seite hingegen tragen aufgrund der erhöhten effektiven Barrierenhöhe viel weniger zum Tunnelstrom bei. Im Gegensatz dazu besitzen die unbesetzten Zustände, die knapp oberhalb von E_F liegen, eine hohe Wahrscheinlichkeit, tunnelnde Elektronen aufzunehmen. Die Anzahl der unbesetzten Zustände variiert deshalb den Tunnelstrom stark. Um den Einfluss der exponentiell mit der Spannung abnehmenden Tunnelwahrscheinlichkeit T , die auch in Gl. 2.1 eingeht, zu eliminieren, schlugen Feenstra et al. eine Normierung der differentiellen Leitfähigkeit durch die Division von Gl. 2.9 mit der totalen Leitfähigkeit I/U vor [Fee 87]:

$$\frac{(dI/dU)}{I/U} = \frac{d \log I}{d \log U}. \quad (2.10)$$

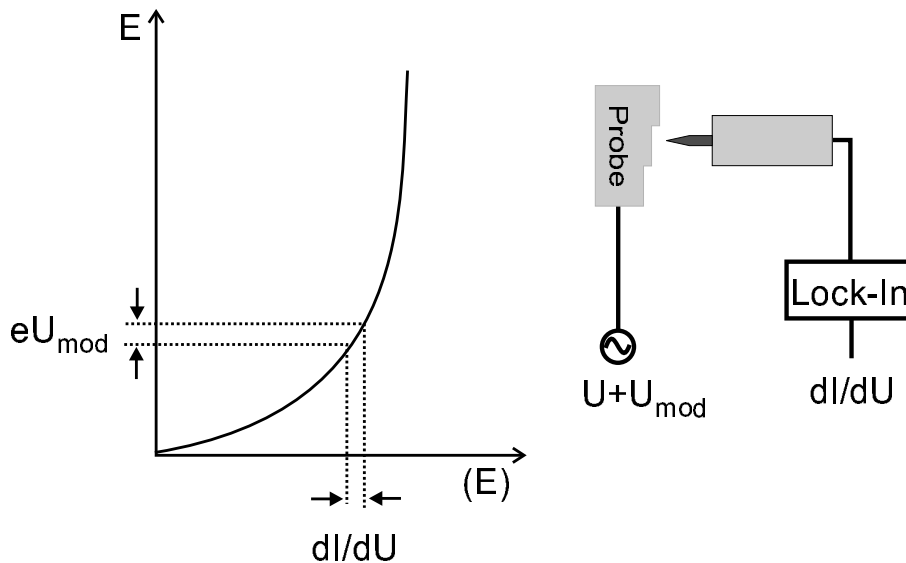


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der experimentellen Bestimmung der differentiellen Leitfähigkeit, die in etwa der lokalen Zustandsdichte bei einer Energie $E=eU$ entspricht. Dem DC-Anteil der Probenspannung wird eine kleine Modulationsspannung hinzuaddiert. Ein Lock-In-Verstärker detektiert als phasenrichtiges Signal dI/dU .

Die exponentielle Abhängigkeit von $T(U)$ wird auf diese Weise durch einen Faktor ersetzt, der sich nur wenig mit der Spannung U ändert. Während dI/dU experimentell zugänglich ist, wird die logarithmische Leitfähigkeit aus den gemessenen Werten berechnet. Beim Nulldurchgang besitzt sie eine Singularität, was bei kleinen Spannungen zu starken Schwankungen des Signals führt. Dies ist ein Grund, bei kleinen Spannungen auf die Normierung zu verzichten. In dieser Arbeit sind deshalb abhängig vom untersuchten Spannungsbereich normierte und nicht normierte Spektren gezeigt.

Die DOS der Spitze kann nicht immer, wie es oben diskutiert wurde, als konturlos angenommen werden. Vielmehr trägt die DOS der Spitze in gleicher Weise zum Signal bei wie die DOS der Probe (vergl. Gl. 2.5). Um den Einfluss der DOS der Spitze zu minimieren, präpariert man üblicherweise sehr stumpfe Spitzen, von denen man annimmt, dass deren strombestimmende Wellenfunktionen s-artigen Charakter besitzen. Dies lässt sich über den interessierenden Bereich als konstante Zustandsdichte interpretieren. Trotzdem bleibt die elektronische Struktur der Spitze meist unbekannt und nicht ohne Einfluss auf die Spektren. Eine weitere Möglichkeit, den Einfluss der Spitze zu verringern, ist, die Aufnahme der Spektren an derselben Probe mit unterschiedlich präparierten Spitzen zu wiederholen.

Die Energieauflösung der RTS wird von verschiedenen Faktoren limitiert. Avouris et al. konnten beispielsweise zeigen, dass die Energieauflösung stark vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt [Avo 91]. Dies ist eine Folge der Unschärferelation. Je kleiner der Abstand zwischen Spitze und Probe ist (und damit der Ort festgelegt wird), desto größer wird die Unschärfe im Impuls (und damit auch in der Energie). Eine wei-

tere Grenze für die Energieauflösung ist die thermische Verbreiterung, die durch die Fermifunktionen in Gl. 2.5 eingeht. Im Fall einer konstanten Zustandsdichte kann die differentielle Leitfähigkeit geschrieben werden als

$$\frac{dI}{dU} = \int n(E) \frac{df_{sp}(E-U, T)}{dU} dE.$$

Hier bezeichnet $f_{sp}(E-U, T)$ die Fermifunktion der Spitze. Deren Ableitung ist

$$\frac{df_{sp}(E-U, T)}{dU} = \frac{1}{e^{(E-U)/kT} + 1} \frac{1}{e^{(U-E)/kT} + 1}. \quad (2.11)$$

Die differentielle Leitfähigkeit ist also gerade das Faltungsintegral der Zustandsdichte mit dem Produkt von zwei Fermifunktionen.

Für den Fall, dass eine Modulationstechnik angewendet wird, um das dI/dU -Signal zu erhalten, ergibt sich eine weitere Quelle für eine Verbreiterung, die von der Modulationsspannung U_m abhängt. Für eine gegebene Frequenz ω ist das Signal

$$I_\omega = \int_{-eU_m}^{eU_m} I(U+E) \frac{\sqrt{U_m^2 - E^2}}{U_m} dE. \quad (2.12)$$

Dies resultiert in einer Verbreiterung des Signals um ca. $1,2 U_m$ [Han 82]. Üblicherweise wird U_m im Bereich von 1 – 20 mV gewählt.

Bei der Interpretation der Daten hilft der Vergleich mit Spektren, die durch andere Messmethoden gewonnen wurden. Da zum Tunnelstrom vor allem Wellenfunktionen der Oberfläche beitragen, müssen diese Messungen eine vergleichbare Empfindlichkeit für die elektronische Struktur der Oberfläche besitzen. Hier sind in erster Linie die Photoemission und die Inverse Photoemission zu nennen, denen die besetzten bzw. unbesetzten Zustände zugänglich sind. Ergänzend zu den gemessenen Daten gibt es von vielen Oberflächen berechnete Zustandsdichten. Im nächsten Abschnitt werden die Besonderheiten der elektronischen Struktur an Oberflächen und ihr Beitrag zum Tunnelstrom erörtert.

2.4 Wellenfunktionen an der Oberfläche

In einem perfekten Kristall gehorchen die Wellenfunktionen dem Bloch-Theorem. An der Oberfläche erfolgt allerdings ein Symmetriebruch und damit eine veränderte elektronische Struktur. Die Wellenfunktionen an der Oberfläche verhalten sich wie zweidimensionale Blochwellen, deren Komponente senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfällt

$$\Psi(z) \propto \exp(-\kappa z).$$

Hier bezeichnet z den Abstand zur Grenzfläche und

$$\kappa = \sqrt{k_{||}^2 + (2m^* \Phi / \hbar)^2}$$

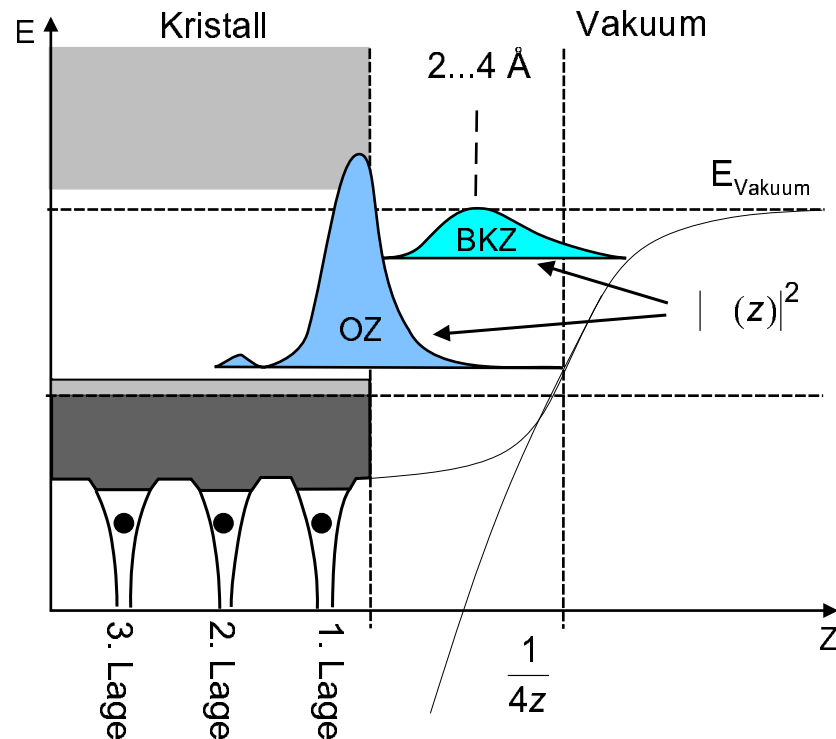


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung von Wellenfunktionen an der Kristalloberfläche. Eingezeichnet ist ein kristallinduzierter Oberflächenzustand (OZ) und ein Bildkraftzustand (BKZ) sowie deren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten bezüglich der Oberfläche.

die inverse Abklinglänge, die sich für ein freies Elektronengas mit der effektiven Masse m^* ergibt. Aus dieser Näherung folgt, dass die Wellenfunktionen von Elektronen mit großen $k_{||}$ -Werten mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit zum Tunnelstrom beitragen als die mit kleinem $k_{||}$, da diese schneller ins Vakuum abklingen. Üblicherweise vergleicht man Tunnelspektren mit Spektren, die im Zentrum der Brillouinzone aufgenommen wurden. Allerdings ist die $k_{||}$ -Abhängigkeit der gemessenen Energiewerte im Tunnelspektrum, insbesondere für Zustände, die keine Dispersion zeigen, nicht exakt bestimmt.

Neben den Volumenzuständen können sich an der Oberfläche neue Zustände ausbilden, die sowohl ins Vakuum als auch in den Festkörper exponentiell abklingen. Parallel zu der Oberfläche sind sie ausgedehnte 2D-Blochwellen, deren Dispersion in der Näherung des freien Elektronengases durch

$$E = E_B + \frac{\hbar k_{||}^2}{2m}$$

gegeben ist. Hier bezeichnet E_B die Bindungsenergie. Allerdings kann ein solcher Oberflächenzustand nur dann existieren, wenn er an keinen Volumenzustand mit der gleichen Symmetrie senkrecht zur Oberfläche ankoppeln kann. Diese Forderung ist beispielsweise in den Bandlücken von Metallen erfüllt. Weitere Eigenschaften von Oberflächenzuständen werden ausführlich in Ref. [Mem 98] dargestellt, bzw. in Kapitel 5 dieser Arbeit

erläutert.

Mit Hilfe des Matrixelements (Gl. 2.6) können die Tunnelamplituden von Wellenfunktionen mit unterschiedlichem Bahnmoment berechnet werden [Che 90]. Es zeigt sich, dass im Gegensatz zu freien Atomen auch stark lokalisierte Zustände wie d -Zustände weit aus dem Festkörper herausragen können. Dies wurde beispielsweise für einen stark lokalisierten d_{z^2} -Oberflächenzustand gezeigt, der sich weiter ins Vakuum ausdehnt als atomare $6s$ -Wellenfunktionen. Da d -artige Zustände die DOS an der Fermikante von Übergangsmetallen bestimmen, erwartet man für niedrige Tunnelspannungen einen hohen Anteil dieser Elektronen. Das Tunneln in oder aus d -artigen Zuständen wird auch für die atomare Auflösung verantwortlich gemacht, da diese Zustände eine große Korruption hervorrufen.

In Abb. 2.6 sind schematisch zwei verschiedene Arten von Zuständen an einer Oberfläche dargestellt. Neben den oben vorgestellten kristallinduzierten Oberflächenzuständen existieren zusätzlich Bildkraftzustände. Deren Bindungsenergien liegen im Gegensatz zu denen von Oberflächenzuständen ausschließlich oberhalb der Fermienergie. Sie lassen sich als eine Rydbergserie von Energieeigenzuständen erklären, die analog zum Wasserstoffatom behandelt werden kann. Als attraktives Potential sieht das Elektron, welches sich vor einer Metalloberfläche befindet, das aus der klassischen Elektrodynamik bekannte Bildkraftpotential [Jac 75]. Die Lage der Energieniveaus E_n , die durch

$$E_n = E_V - \frac{R_\infty}{16n^2}$$

gegeben ist, hängt stark von der Vakuumenergie E_V ab, wobei $R_\infty = 13.6$ eV die Rydbergkonstante ist. Über $\Phi = E_V - E_F$ ist die Vakuumenergie mit der Austrittsarbeit verbunden. Von Jung et al. wurde am Beispiel Cu/Mo(110) gezeigt, dass man dies nutzen kann, um Materialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten auf einer Oberfläche spektroskopisch zu unterscheiden [Jun 95].

