

### 3 Allgemeine Grundlagen

Positioniert man eine feine leitende Spitze im geringen Abstand  $d$  nahe einer leitenden Probe (Metall oder dotierte Halbleiter) so ist es Elektronen auf Grund des Überlappens der Wellenfunktionen von Spitze und Probe möglich, zwischen beiden Elektroden zu ‘tunneln’.

Der einfachste Fall ergibt sich, wenn man von einem eindimensionalen Tunnelvorgang durch eine rechteckige Potentialbarriere der Breite  $d$  und der Höhe  $\Phi$  ausgeht. Durch ein stetiges, glattes Anpassen der Wellenfunktionen vor, in und nach der Tunnelbarriere erhält man hier eine exakte Lösung für das Problem. Aus dem Transmissionskoeffizienten erhält man für kleine Spannungen ( $eU \ll \Phi$ ) den Tunnelstrom  $I$ :

$$I \propto \frac{U_t}{d} \cdot e^{-\alpha \sqrt{(\Phi - e|U_t|/2)}d}$$

**Gl. 3.1**

Der Tunnelstrom ist also in erster Näherung exponentiell vom Abstand der Spitze zur Oberfläche abhängig. Auf Grund dieser starken Abstandsabhängigkeit kann durch einen Regelkreis mit Hilfe einer Piezokeramik als Stellglied für die Abstandsregelung ein zeitlich konstanter Strom eingestellt werden.

Im März 1981 beobachteten Binnig und Rohrer [BiR82] das Tunneln von Elektronen zwischen einer scharfen Wolframspitze und einer Platinprobe durch Vakuum hindurch. Durch eine schrittweise Bewegung der Spitze parallel zur Probe wurde eine Rasterung der Oberfläche erreicht. Das Feedbacksignal für die Konstantstromregelung lieferte dabei ein Abbild der Oberfläche. Das Konzept des Rastertunnelmikroskops (*Scanning Tunneling Microscope*: STM) war geboren. Schon wenig später gelang es ihnen, Bilder mit atomarer Auflösung aufzunehmen. Dieses einfache Konzept führte zur rasanten Entwicklung der verschiedenen Arten der '*Scanning Probe Microscopy*' [Wie94].

### 3.1 Theorie der Rastertunnelmikroskopie

Werden zwei Elektroden miteinander verbunden, so gleichen sich ihre Fermi-niveaus an, d.h. Elektronen aus den besetzten Zuständen der einen Elektrode können nicht ohne Energiezufuhr in unbesetzte Niveaus der anderen Elektrode gelangen. Verschiebt man die Fermi-niveaus durch eine externe Spannung  $U$  gegeneinander, so können Elektronen aus den besetzten Zuständen durch den Potentialwall hindurch in unbesetzte Zustände der anderen Elektrode tunneln, ein Strom fließt.

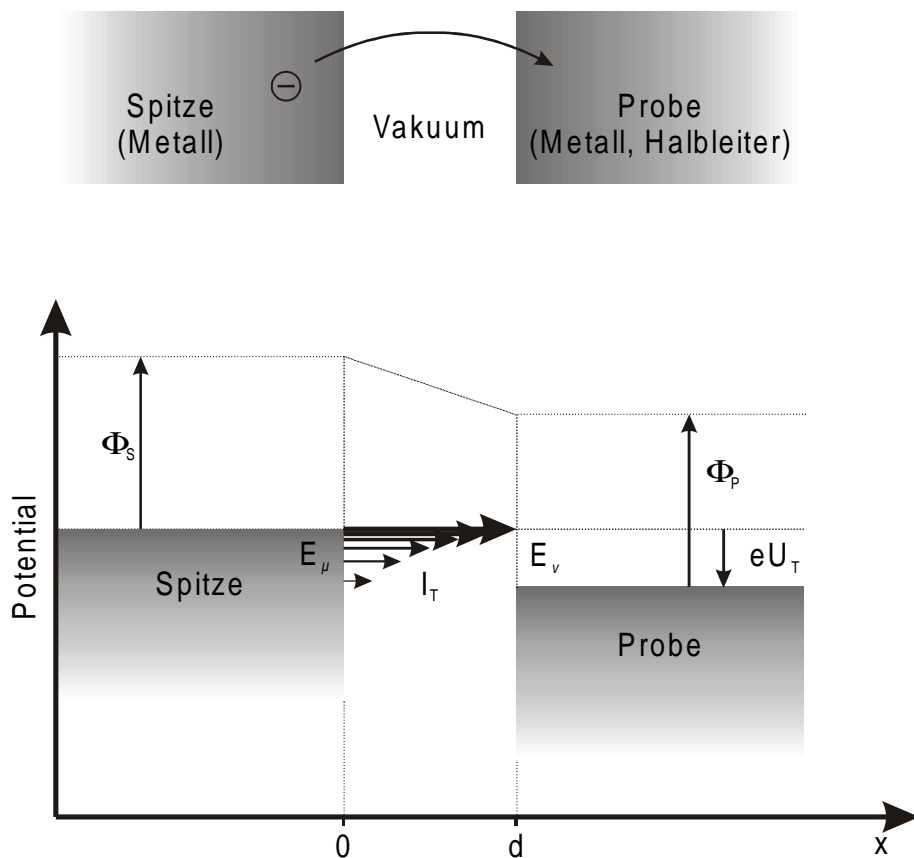


Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Tunnelvorgang zwischen zwei Leitern. Zwischen Spitze und Probe wurde eine Tunnelspannung  $U_T$  angelegt, die viel kleiner als die Austrittsarbeit  $\Phi$  ist. Der resultierende Tunnelstrom  $I_T$  hängt exponentiell vom Abstand  $d$  ab. Elektronen von der Fermikante tragen am stärksten zum Tunnelstrom bei.

Tersoff und Hamann [TeH83], [TeH85] behandeln den Tunnelvorgang störungstheoretisch, indem sie die allgemeine Transfer-Hamiltonian-Näherung von Bardeen [Bar61] auf schwach gekoppelte Elektroden mit STM-spezifischer Geometrie übertragen. Die Rechnung liefert für ungestörte Elektronenwellenfunktionen von Probe und Oberfläche (d.h. geringe Tunnelströme) in erster Ordnung Störungstheorie für den Tunnelstrom  $I$ :

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

**Gl. 3.2**

Dabei sind  $E_{\mu,\nu}$  die Energien der Zustände  $\varphi_{\mu,\nu}$  sowie  $M_{\mu\nu}$  das Übergangsmatrixelement zwischen den Zuständen  $\varphi_\mu$  der Spitze und  $\varphi_\nu$  der Oberfläche. Für Temperaturen und Tunnelspannungen  $U_t$ , die klein gegenüber den Austrittsarbeiten von Spitze und Probe sind, kann die Fermifunktion  $f(E)$  als Stufenfunktion angesehen werden. Damit vereinfacht sich Gl. 3.1 zu:

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

**Gl. 3.3**

$E_F$  ist die Fermienergie.

Das Hauptproblem besteht nun darin, das Übergangsmatrixelement  $M_{\mu\nu}$  zu bestimmen.

Bardeen zeigte, daß

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\varphi_\mu^* \vec{\nabla} \varphi_\nu - \varphi_\nu \vec{\nabla} \varphi_\mu^*)$$

**Gl. 3.4**

wobei sich das Integral über den Stromdichteoperator  $\vec{S}$  auf eine beliebige Oberfläche zwischen Probe und Spitze bezieht.

Um  $M_{\mu\nu}$  zu bestimmen, wird die Oberflächenwellenfunktion im potentialfreien Raum folgendermaßen zerlegt:

$$\varphi_\nu = \Omega_S^{-1/2} \sum_G a_G \exp \left[ - \left( k^2 + |\vec{k}_\parallel + \vec{G}|^2 \right)^{1/2} z \right] \cdot \exp \left[ i \left( \vec{k}_\parallel + \vec{G} \right) \cdot \vec{x} \right]$$

**Gl. 3.5**

Hier ist  $\Omega_S$  das Normierungsvolumen der Oberfläche,  $k = \hbar^{-1}(2m\Phi)^{1/2}$  die minimale reziproke Zerfallslänge der Wellenfunktion im Vakuum,  $\vec{k}_\parallel$  ein Oberflächenblockwellenvektor und  $\vec{G}$  reziproker Gittervektor der Oberfläche.

Da die Wellenfunktion der Spitze i.a. unbekannt ist, wird an ihrer Stelle ein lokales sphärisches Potential dort angesetzt, wo sie der Oberfläche am nächsten kommt. Tersoff und Hamann wählten dafür eine asymptotisch radialsymmetrische Wellenfunktion der Form:

$$\varphi_\mu = \Omega_t^{-1/2} k R e^{kR} \left( k |\vec{r} - \vec{r}_0| \right)^{-1} e^{-k|\vec{r} - \vec{r}_0|}$$

$\Omega_t$  ist das Normierungsvolumen der Spitze,  $k$  ist wie oben definiert. Die Austrittsarbeiten  $\Phi$  für Oberfläche und Spitze werden zur Vereinfachung im folgenden als gleich groß behandelt.

Durch Einsetzen von Gl. 3.5 und Gl. 3.6 in Gl. 3.4 erhält man für  $M_{\mu\nu}$ :

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi k^{-1} \Omega_t^{-1/2} k R e^{kR} \varphi_\nu(\vec{r}_0)$$

Gl. 3.7

In Gl. 3.3 eingesetzt, ergibt sich für den Tunnelstrom:

$$I = \text{const.} U_t \Phi^2 D_t(E_F) R^2 k^{-4} e^{2kR} \sum_\nu \left| \varphi_\nu(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_\nu - E_F)$$

Gl. 3.8

$D_t$  ist die Zustandsdichte der Spitze pro Volumeneinheit. Die lokale Zustandsdichte  $\rho$  am Punkt  $\vec{r}_0$  bei der Energie  $E$  ist definiert als:

$$\rho(\vec{r}_0, E) \equiv \sum \left| \varphi_\nu(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_\nu - E)$$

Gl. 3.9

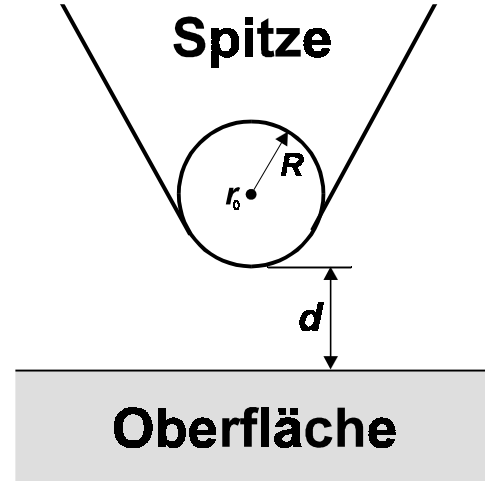


Abbildung 3.2 zeigt ein Modell des Teils der Spitze, das der Oberfläche am nächsten kommt. Am Punkt  $\vec{r}_0$  befindet sich der Mittelpunkt der Spitze mit dem Krümmungsradius  $R$  und dem Abstand  $d$  zur Oberfläche.

---

Das heißt also, daß ein STM bei konstant gehaltenem Tunnelstrom näherungsweise die lokale Zustandsdichte der Probe an der Fermienergie abtastet. Diese Aussage trifft nur in erster Näherung zu, denn verschiedene in der Kalkulation unberücksichtigte Effekte können die berechnete Korrugation der Oberfläche verändern. So müssen bei der theoretischen Betrachtung des Tunnelns zwischen zwei Metallen u.a. auch Bildladungseffekte zur Erklärung herangezogen werden. Wenn die Distanz zwischen Spitze und Probe in den Bereich der Länge der chemischen Bindungen kommt, können van der Waals und quantenmechanische Kräfte die lokale Struktur der Oberfläche beeinflussen. Auf relativ weichen Materialien wie Graphit führen diese Kräfte zu Korrugationsamplituden von einigen Ångström [SBR86], die nicht anders erklärt werden können.

Werden hohe Ströme verwendet, etwa um die Auflösung zu verbessern oder um die Oberfläche lokal zu manipulieren, kann der störungstheoretische Ansatz nicht mehr zur Beschreibung des STM-Experimentes dienen.

Um Strukturen, die mit dem STM abgebildet wurden, in eindeutiger Weise Adsorbaten zuordnen zu können, kann auch die Beschaffenheit und Form der Spitze nicht vernachlässigt werden. Speziell dem der Oberfläche am nächsten stehenden Atom kommt eine große Bedeutung zu, denn es bestimmt die Abbildungseigenschaften der Spitze, den chemischen Kontrast am stärksten [BoS98].

Während in den meisten Fällen die Positionen der Atome mit den Maxima in den STM-Bildern übereinstimmen, kann bei der Abbildung von einigen Metallen auch das Gegenteil der Fall sein. Dieser Effekt wird Antikorrugation genannt. Hier liegen die Maxima der Elektronendichte des Metalls auf Grund d-artiger elektronischer Zustände genau zwischen den Atomen [Bie97].

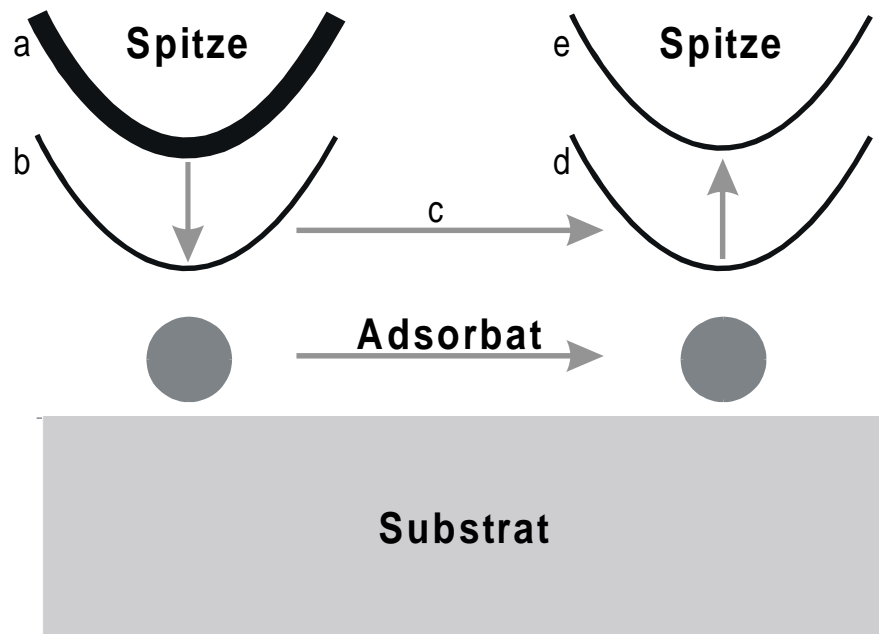
## **3.2 Manipulationstechniken**

Ein großer Vorteil des STM besteht darin, daß mit ihm Oberflächen nicht nur atomar aufgelöst abgebildet, sondern auch auf atomarer Ebene manipuliert werden können. Das ermöglicht die Perspektive der Modellierung von Strukturen auf atomarer bzw. molekularer Ebene und damit den Aufbau von Strukturen aus ihren Einzelbausteinen (*'Bottom up approach'*). Als Beispiel hierfür sei das *'quantum corral'* von Crommie et al. [CLE93] genannt.

Auch die Durchführung lokaler chemischer Reaktionen wurde demonstriert. So gelang es McIntyre et al. [MSS94], Wasserstoffmoleküle mit Hilfe einer Pt-Rh-STM-Spitze zu dissoziieren und mit dessen Hilfe Kohlenstoffverunreinigungen von der Pt(111)-Oberfläche zu entfernen. Vor kurzem gelang Hla et al. [HBR] in unserer Arbeitsgruppe die Synthese von Dibenzolen.

Die Grundlage dieser Anwendungen der Rastertunnelmikroskopie sind die verschiedenen Manipulationstechniken zum Aufbau der Strukturen. Man unterscheidet dabei zwischen lateraler und vertikaler Manipulation.

Bei der lateralen Manipulation wird das zu manipulierende Atom oder Molekül parallel zur Oberfläche bewegt, ohne daß es dabei die Bindung zum Substrat vollständig verliert - es 'gleitet' über die Oberfläche. Die zur Manipulation nötige Kraft wird durch die STM-Spitze ausgeübt und kann attraktiver oder repulsiver Art und elektrostatischer sowie chemischer Natur sein. Die Größe dieser Kraft kann dabei über den Abstand zwischen Spitze und Adsorbat bzw. Substrat variiert werden, wobei der Tunnelwiderstand als Maß für den Abstand dienen kann. Die zur Manipulation nötige Kraft wird durch die Energiekorngation der Oberfläche bestimmt, die auf dicht gepackten Metalloberflächen üblicherweise 10...30% der Adsorptionsenergie [StE91] beträgt.



**Abbildung 3.3 zeigt schematisch das Prinzip der lateralen Manipulation: Die STM-Spitze wird a) über dem Adsorbat positioniert, dann b) soweit angenähert, bis das Adsorbat mit der Spitze in Wechselwirkung tritt. Mit dieser verringerten Distanz wird c) die Spitze parallel zur Oberfläche bewegt und durch die Kraftwirkung des Adsorbats kontrolliert verschoben. Dabei wird die Bindung zwischen Adsorbat und Substrat nie gebrochen. Nachdem die Spitze wieder zurückgezogen worden ist d)-e) nimmt man nochmals ein Bild der Oberfläche auf und überzeugt sich vom Erfolg der Manipulation.**

Die ersten erfolgreichen Atommanipulationen wurden von Eigler et al. [EiS90] berichtet. Ihnen gelang es, mit einer STM-Spitze Xe-Atome auf Ni(110) mit atomarer Präzision zu positionieren. Dazu war eine Abkühlung der Probe auf 4K nötig. Bei tiefen Temperaturen gelang in der Folgezeit auch die laterale Manipulation anderer Adsorbate. Im Januar 1996 berichteten Jung et al. [JSJ96] von einer Manipulation bei Raumtemperatur. Sie verwendeten ein speziell dafür ausgesuchtes Porphyrinmolekül, das trotz starker Bindung zum Cu(100)-Substrat stabil genug war, um von der STM-Spitze geschoben zu werden, ohne dabei zu zerbrechen.

Im Unterschied zur lateralen wird bei der vertikalen Manipulation ein Atom oder Molekül von der Oberfläche auf die Spitze übertragen und umgekehrt, dabei wird die Bindung des manipulierten Adsorbates zum Substrat gebrochen. Dafür in Frage kommende Transfermechanismen sind:

- der Transfer bei Kontakt oder Fast-Kontakt,
- die Ionisierung der Adsorbate infolge des elektrischen Feldes zwischen Spitze und Probe mit anschließendem Transfer der Ionen,
- sowie Elektromigration.

Mit Hilfe der vertikalen Manipulation ist man in der Lage, eine große Unbekannte bei den STM-Untersuchungen zu eliminieren, die STM-Spitze. Sie kann mit dieser Technik ein definiertes aktives Ende erhalten und damit die Interpretation der Bilder vereinfachen.

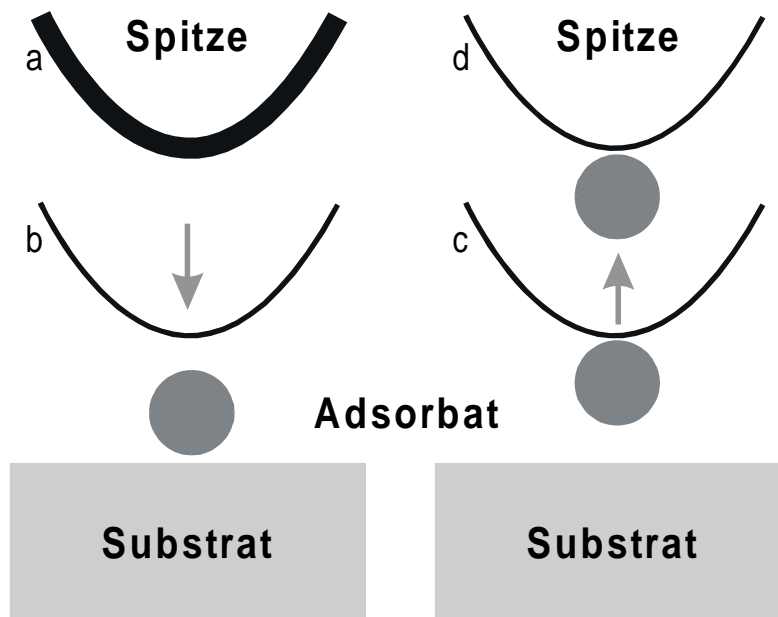


Abbildung 3.4 zeigt schematisch das Prinzip der vertikalen Manipulation: Die STM-Spitze wird a) über dem Adsorbat positioniert und dann b) dem Adsorbat soweit genähert, daß es über einen der im Text beschriebenen Mechanismen zur Spitze transferiert. Die Spitze wird d) mit dem Adsorbat zurückgezogen. Anschließend kann das Adsorbat mit dem umgekehrten Mechanismus wieder abgesetzt werden.

Auf Cu(111) wurde von Bartels et al. [Bar97] eine Methode für den reversiblen Transfer von CO-Molekülen an die Spitze vorgestellt. Dazu werden Elektronen in den antibindenden  $\pi^*$ -Zustand (ca. +2.7V) des CO gebracht und so dessen Bindung zum Kupfer gelöst. Dieselbe Methode konnte hier auch auf Cu(211) zur Erzeugung von CO-Spitzen eingesetzt werden.

### 3.3 Die (211)- und (311)-Oberflächen des Kupfers

Kupfer ist ein fcc Kristall mit einer Gitterkonstanten von 3.61Å. Der nächste Nachbarabstand beträgt 2.55Å. Die untersuchten (211) und (311)-Oberflächen des Kupfers bestehen aus (111) und (100) vicinalen. Dabei ist die (211) eine (111)-Terrasse breiter als die (311). Die oberen Lagen sind nach innen relaxiert [Bar97]. Der Abstand der dicht gepackten Kupferreihen beträgt 6.25Å bzw. 4.23Å, welche unter normalen Tunnelbedingungen ( $I = \max. 50 \text{ nA}$ ,  $U = 0.01 \dots 1 \text{ V}$ ) als Streifen erhöhter Elektronendichte im STM-Bild zu sehen sind.



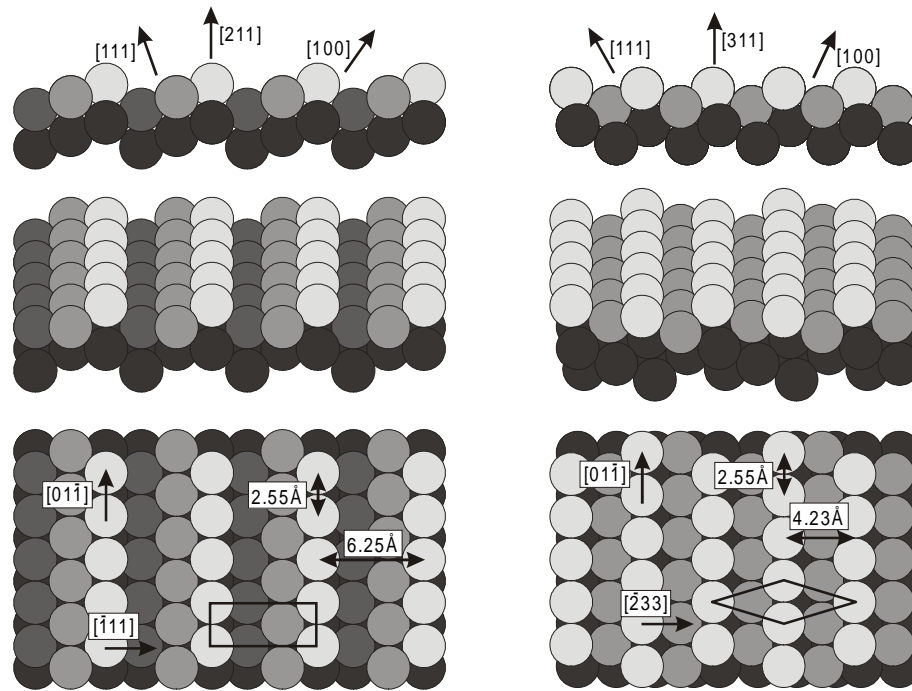
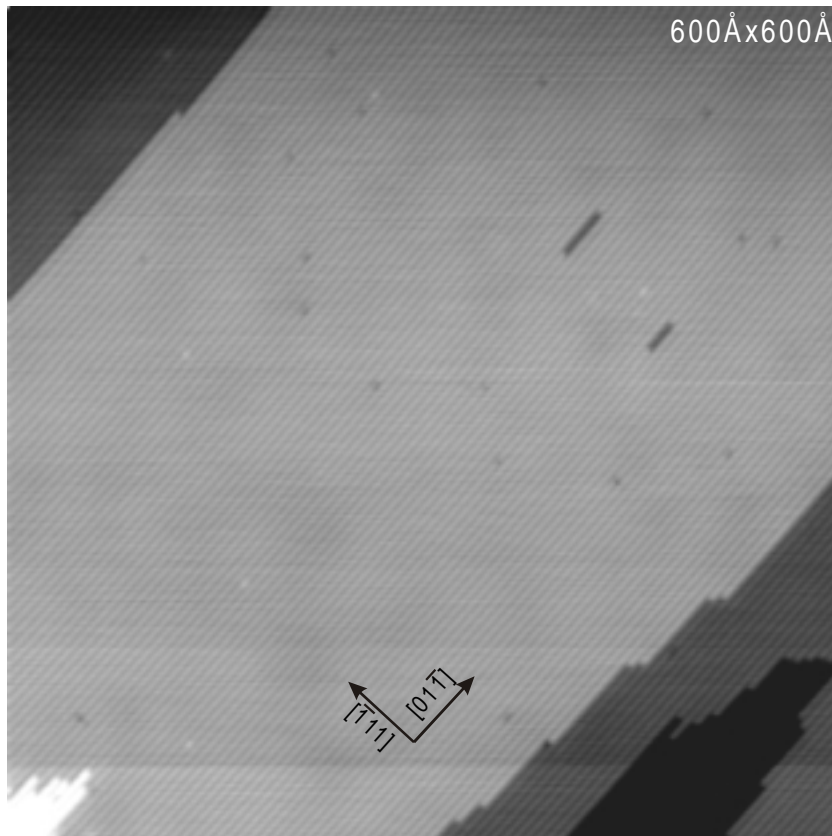


Abbildung 3.5 zeigt den Aufbau der Cu(211) (links) und der Cu(311) (rechts) anhand von Kugelmodellen. Die Richtungen der Oberflächennormalen sowie der Vicinalflächen wurden in der Seitenansicht (oben) eingetragen. In der Aufsicht (unten) sind die Abstände der dicht gepackten Kupferreihen und sowie der Abstand der Atome in den Reihen eingezeichnet. Die Einheitszellen der Oberflächen sind mit Vierecken gekennzeichnet. Die 3D-Ansichten (Mitte) dienen nur der Übersicht.

### 3.4 Die Präparation der Proben

Die Kupferproben wurden durch mehrfache Sputter-Heiz-Zyklen bei Raumtemperatur gereinigt. Das eingesetzte Neon ( $5 \cdot 10^{-5}$  mbar) wurde während der Sputterzyklen in der Kammer belassen und von der mit der Stickstoff gekühlten Titansublimationspumpe gesäubert. Die  $\text{Ne}^+$ -Ionen ( $4 \dots 6 \mu\text{A}$ ) trafen dabei mit einer Energie von  $800 \dots 1000 \text{ eV}$  im Winkel von  $60 \dots 90^\circ$  auf die Probe. Nach  $15 \dots 30 \text{ min}$  Sputterdauer wurden die entstandenen Schäden der Oberflächen durch Heizen auf  $400 \dots 550^\circ\text{C}$  ausgeheilt. Eine Überprüfung der Probenreinheit mit LEED war nur im Anfangsstadium der Präparation von Nutzen. Verunreinigungen im Bereich von unter 1% sind für diese Methode nicht mehr sichtbar, die notwendige Oberflächenreinheit liegt aber deutlich höher.

Mit dieser Technik konnte auf Cu(211) eine Terrassenbreite von  $\text{ca. } 100 \text{ \AA}$  erzielt werden. Auf der in Abbildung 3.6 dargestellten Oberfläche sind nur einige wenige Verunreinigungen zu erkennen.



**Abbildung 3.6 zeigt die saubere Cu(211). Auf dem  $(600\text{\AA})^2$  großen Bild sind ca. 20 atomare Verunreinigungen zu sehen.**

Die Cu(311) konnte nicht in derselben Qualität präpariert werden. Die vorliegende Probe hat Volumendefekte, die sich als Mosaik im LEED-Bild äußern. Schon mit bloßem Auge ist eine Welligkeit der Oberfläche auszumachen, die sich in einer unterschiedlich starken lokalen Fehlneigung der Cu(311) bemerkbar macht. Trotzdem konnten STM-Untersuchungen an dieser Probe durchgeführt werden, da immer einige flache (311)-Bereiche zu finden waren.

### **3.5 Die Präparation der Spitze**

Ein wichtiger Punkt bei Messungen mit dem STM ist die Präparation einer wohldefinierten, sauberen Spitze. Obwohl tatsächlich nur das letzte, der Probe am nächsten kommende Stück - der *Apex* - der Spitze eine Rolle im Tunnelprozeß spielt, ist auch eine makroskopische Reinigung und Schärfung der Spitze wünschenswert, um ihre Stabilität während des Tunnelprozesses zu erhöhen. Die Spitzen wurden durch elektrochemisches Ätzen in Natronlauge (12.5%-ige Wasserlösung) aus Wolframdraht hergestellt. Nach einer

---

Reinigung mit Wasser und Alkohol wurden die Spitzen im Hochvakuum geglüht (ca. 650°C) um die Oxidschicht zu entfernen.

Während der Messungen haben die Spitzen mehrfachen Kontakt zum Substrat, so daß davon ausgegangen werden kann, daß sie mit Kupfer bedeckt sind. Wenn der Kontrast der STM-Aufnahmen (z.B. auf Grund einer Mehrfachspitze) deutlich schlechter wird, gibt es zwei Möglichkeiten, die Spitze zu regenerieren. In einigen Fällen genügt ein längeres Rastern der Oberfläche bei hohen negativen Probenspannungen. Ansonsten wird am Rand der Probe eine neue Spitze formiert. Dazu wird durch einen (Kontakt-) Strom von max. 1mA die Probe lokal kurz angeschmolzen. Anschließend wird die Spitze zurückgezogen und von der Oberfläche entfernt. Da unser System nur bei tiefen Temperaturen betrieben wird, ist diese neue Kupferspitze stabil. Für Untersuchungen bei Raumtemperatur müßten andere Materialien für eine Neuformation der Spitze verwendet werden.

