

## 3.5 Direkt abbildende Verfahren

### 3.5.1 Rastertunnelmikroskopie

Über die erfolgreiche Anwendung eines Rastertunnelmikroskops (RTM, im Weiteren STM) berichteten 1982 erstmals G. Binnig und H. Rohrer [Binnig1982]. In Ihrem Artikel wird nicht nur der experimentelle Aufbau des STMs beschrieben, sondern es werden auch Bilder der ersten Aufnahmen an einer Si(111)- $7 \times 7$  rekonstruierten Oberfläche gezeigt. Später trugen sie mit ihren Ergebnissen maßgeblich zum Verständnis der Si(111)- $7 \times 7$  Oberfläche bei [Binnig1983]. Den Grundstein für diese Methode legten sie mit ihren Tunnelexperimenten an einer kontrollierten Vakuumbarrriere [Binnig1982a].

Das Funktionsprinzip eines Rastertunnelmikroskops ist genauso einfach wie genial. Es nutzt

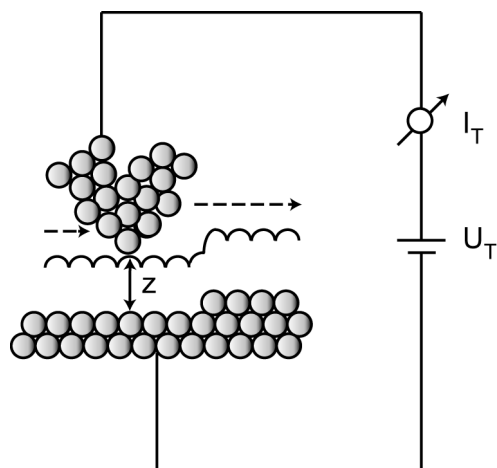


Abb. 3.5.1.1  
Prinzipskizze des STM. Die gestrichelten Pfeile deuten die Scanrichtung an.

die starke Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand der Elektroden. Im Experiment ist eine Elektrode die Probe selber, die andere eine am Ende möglichst kleine Spitze. Die Spitze wird dann in einem Abstand von  $1 \text{ \AA}$  bis  $10 \text{ \AA}$  mittels eines oder mehrerer Piezokristalle über die Probe geführt. Der Tunnelstrom wird durch Verändern der  $z$ -Position der Spitze gegenüber der Probe konstant gehalten (constant current). Trägt man die Änderung der  $z$ -Position der Spitze gegen die laterale Position auf, so erhält man in nullter Näherung ein Abbild der Elektronendichte der Probenoberfläche, aus der Rückschlüsse auf die Topographie möglich sind

(Abb. 3.5.1.1). Ein anderer Modus ist der, dass man den Abstand  $z$  konstant lässt und die Änderung des Tunnelstroms aufträgt (constant height). Bei genauerer Betrachtung der Methode erkennt man, dass nicht nur die Topographie der Probe, sondern auch ihre elektronischen Eigenschaften und die Spitzengeometrie in die Abbildung mit einfließen.

Im Folgenden soll hier nun ein Überblick über die Theorie zur Tunnelmikroskopie gegeben werden, wobei dieser keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Tiefergehende Betrachtungen findet man in der Literatur unter anderem in dem Buch „Scanning Tunneling Microscopy III“ [Wiesendanger1993] und dem Artikel [Briggs1999], denen auch Teile der folgenden Betrachtungen zugrunde liegen.

Der einfachste Ansatz zur theoretischen Beschreibung des Tunnelprozesses ist die Betrachtung einer rechteckigen Tunnelbarriere (Abb. 3.5.1.2), mit  $E < V_B$ . Dabei wird in der Regel das Problem der nicht identischen Austrittsarbeiten von Probe und Spitze ignoriert und

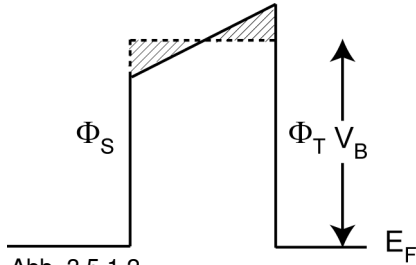


Abb. 3.5.1.2  
Schematische Darstellung einer Tunnelbarriere. Die gestrichelte Linie deutet die allgemein gängige Vereinfachung zu einer rechteckigen Barriere an.  $\Phi_{S/T}$  ist dabei die Austrittsarbeit an der Probe (S) oder Spitze (T),  $V_B$  die Höhe der Potentialbarriere.

die Barriere als rechteckig angenommen, mit  $\Phi$  dem Mittelwert aus  $\Phi_S$  und  $\Phi_T$ . Aus der Quantentheorie erhält man dann die Lösung  $\Psi = A \cdot e^{-\kappa \cdot z}$  der Schrödingergleichung für eine rechteckige Potentialbarriere. Die Abklingkonstante  $\kappa$  ist gegeben durch

$$\kappa = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot (V_B - E)}}{\hbar}, \quad (3.5.1.1)$$

mit  $m$  der Masse der Elektronen,  $V_B$  der Höhe der Tunnel-(Potential-)barriere und  $E$  der Energie des Zustands. Die Transmissionswahrscheinlichkeit durch die Potentialbarriere ist durch die Wentzel-Kramers-Brillouin-(WKB-)Näherung für ebene Elektroden gegeben durch:

$$I(z) \propto |\psi|^2 \propto e^{-2 \cdot \kappa \cdot z} \quad (3.5.1.2)$$

Für sphärische Spitzen, die der Realität näher kommen, finden Garcia *et al.* [Garcia1983] eine den ebenen Elektroden sehr ähnliche Formel:

$$I(z) \propto e^{-2.14 \cdot \kappa \cdot z} \quad (3.5.1.3)$$

Diese exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand der Spitze zur Probe nutzten Binnig *et al.* [Binnig1982a] zum Nachweis des quantenmechanischen Tunnelns zwischen Spitze und Probe.

Des Weiteren wurde von Tersoff und Hamann eine Betrachtung des Problems mittels 1. Ordnung Störungsrechnung durchgeführt [Tersoff1983, 1985, 1990]. Sie erhalten für den Tunnelstrom:

$$I_T = \frac{2 \cdot \pi \cdot e}{\hbar} \cdot \sum_{\mu, \nu} \{f(E_\mu) \cdot [1 - f(E_\nu)] - f(E_\nu) \cdot [1 - f(E_\mu)]\} \cdot \delta(E_\mu + eV - E_\nu) \cdot |M_{\mu\nu}|^2, \quad (3.5.1.4)$$

mit  $f(E)$  der Fermifunktion,  $V$  der angelegten Tunnelspannung,  $E$  der Energie von  $\psi$ , relativ zum jeweiligen Fermi-niveau,  $\delta$  der Diracschen  $\delta$ -Distribution und  $M$  dem Tunnelmatrixelement der beiden als unabhängig angenommenen Elektroden.

Als Näherung wird das System auf kleine Tunnelspannungen ( $e \cdot V \ll \Phi$ ) und niedrige Temperaturen ( $T \rightarrow 0$ ) beschränkt. Damit erhält man:

$$I = \frac{2 \cdot \pi}{\hbar} \cdot e^2 \cdot V \cdot \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\nu - E_F) \cdot \delta(E_\mu - E_F) \quad (3.5.1.5)$$

Von Bardeen wurde gezeigt [Bardeen1961], dass sich das Matrixtunnelement schreiben lässt als:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad (3.5.1.6)$$

Das Integral wird über alle komplett in der Barriere liegenden Oberflächen gebildet, lässt sich in der Regel aber nicht gut berechnen, da sowohl die genaue geometrische und damit auch die elektronische Struktur nicht bekannt sind.

Unter der Annahme, dass die Spitze eine Punktquelle mit strukturloser Zustandsdichte an der Position  $\vec{r}_T$  ist, erhält man:

$$I \propto \sum_v |\psi_v(\vec{r}_T)|^2 \cdot \delta(E_v - E_F) \equiv \rho(r_T, E_F), \quad (3.5.1.7)$$

wobei  $v$  die elektronischen Zustände der Probe sind.

Das ideale STM würde also die lokale Zustandsdichte  $\rho(\vec{r}_T, E_F)$  (local density of states, LDOS) der Probenoberfläche am Ort der Spitze, aber in Abwesenheit derselben messen. Mit anderen Worten, bei der Abbildung von Flächen mit konstantem Tunnelstrom, erhielten wir nach der obigen Näherung eine Abbildung konstanter lokaler Zustandsdichte am Fermi-Niveau. In [Tersoff1985] wird gezeigt, dass Gl. (3.5.1.7) auch unabhängig von der Spitzengröße gültig ist, solange das Matrixtunnelement durch s-Wellenfunktionen beschrieben werden kann.

Nach dieser Betrachtung stellt sich die Frage, ob es gerechtfertigt ist, die Messungen an Halbleiteroberflächen mit den beschriebenen Näherungen zu interpretieren. Die niedrigeren Temperaturen sind zumindest teilweise erfüllt, da die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen bei Raumtemperatur entstanden sind ( $\sim 25$  meV). Die niedrigen Tunnelspannungen sind dagegen problematisch, da die Messungen an den halbleitenden Siliziumsubstraten bei Tunnelspannungen um  $\pm 1.5$  V und  $\pm 1.9$  V durchgeführt wurden, und auch die Mangan- und Bismutproben höhere Tunnelspannungen erforderten. Erstaunlicherweise sind die bisherigen theoretischen Betrachtungen ausreichend, um die gemessenen Bilder zu verstehen.

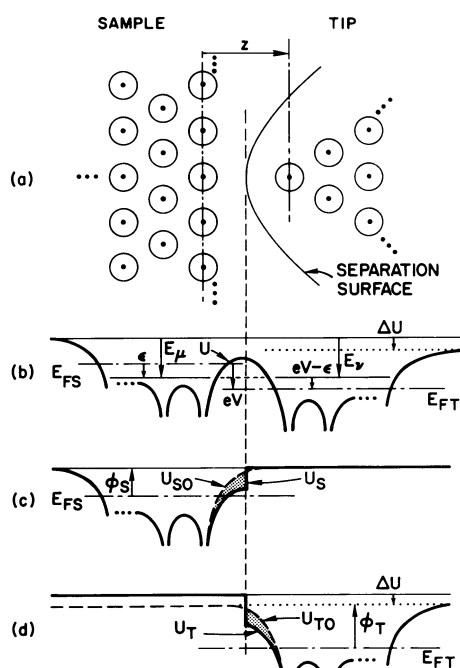


Abb. 3.5.1.3

Darstellung des Modells von C.J. Chen [Wiesendanger1993, S. 146, Fig. 7.2.].

- Trennfläche zwischen den zwei Untersystemen,
- Potentialoberfläche des Gesamtsystems,
- und d) Potentialoberflächen der Untersysteme.

Selloni *et al.* [Selloni1985] erhalten in der WKB-Näherung für die Annahme identischer Austrittsarbeiten für Spitze und Probe und einer dreieckigen Potentialbarriere den spannungsabhängigen Transmissionskoeffizienten:

$$T(V) = e^{-\left(\frac{3\sqrt{2m}}{4h} \frac{z}{V} [\Phi^{3/2} - (\Phi - V)^{3/2}]\right)} \cdot e^{-\left(2 \frac{\sqrt{2m}}{h} z (\Phi - V)^{1/2}\right)}, \quad (3.5.1.8)$$

wobei  $\Phi$  die mittlere Austrittsarbeit und  $V$  die angelegte Tunnelspannung ist.

C.J. Chen schlägt einen gegenüber Tersoff-Hamann und Bardeen erweiterten Ansatz vor. Er geht nicht von einem getrennten Spitzen-Proben-System aus, in dem es eine „freie Spitze“ und eine „freie Probe“ gibt. Er zieht stattdessen eine Wechselwirkung zwischen den beiden Systemen in Betracht [Wiesendanger1993]. Dazu werden zwei Potentialuntersysteme  $U_T$  (Spitze) und  $U_S$  (Probe) eingeführt. Diese sind so definiert, dass ihre Summe der des gesamten Systems entspricht und das Produkt der beiden Unterpotentiale im

ganzen System Null ist. Die Unterpotentiale sind, wie in Abb. 3.5.1.3 zu erkennen ist, verschieden von denen der „freien Spitze“ ( $U_{S0}$ ) und der „freien Probe“ ( $U_{T0}$ ). Der Unterschied ( $U_{S0} - U_S$ ), bzw. ( $U_{T0} - U_T$ ), wird als Störung der Wellenfunktion betrachtet und als die Ursache der van-der-Waals-Wechselwirkung interpretiert. Er erhält für die gegenüber Bardeens Ansatz, korrigierte Übergangswahrscheinlichkeit  $T$  im eindimensionalen Fall:

$$T = T_0 \cdot \left[ 1 - \frac{m}{\kappa \cdot \hbar^2} \cdot \int_{-\infty}^{z_0} V(z) dz \right]^2 \cdot \left[ 1 - \frac{m}{\kappa \cdot \hbar^2} \cdot \int_{z_0}^{\infty} V(z) dz \right]^2 \quad (3.5.1.9)$$

Mit  $T_0$  der nach Bardeen errechneten Übergangswahrscheinlichkeit,  $m$  der Elektronenmasse,  $V(z)$  der Potentialbarriere und  $\kappa$  der Abklingkonstanten.

Eine weitere Möglichkeit der Analyse der im STM untersuchten Oberflächen bietet die Rastertunnelspektroskopie (RTS oder im Englischen: Scanning Tunneling Spectroscopy, STS). Selloni *et al.* [Selloni1985] geben für die differentielle Leitfähigkeit, unter den Annahmen von Tersoff und Hamann, an:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho(\vec{r}, V) \cdot T(V), \quad (3.5.1.10)$$

mit  $T(V)$  dem unter (3.5.1.8) angegebenen Transmissionskoeffizienten. C.J. Chen kommt zu dem Schluss, dass die Ableitung des Logarithmus des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung, abgesehen von einer konstanten Korrektur, eine gute Beschreibung der lokalen Zustandsdichte liefert [Chen1988]:

$$\frac{d \ln |I|}{dV} = -\frac{e \cdot \kappa \cdot L}{2 \cdot \Phi_S} + \frac{\rho_S(r, eV) \cdot |M(eV)|^2}{\left| \int_0^{eV} \rho_S(r, eV) \cdot |M(eV)|^2 dE \right|}, \quad (3.5.1.11)$$

hierin bedeutet  $L$  den mittleren Abstand von der Mitte des aktiven Spitzenatoms zur Mitte der Oberflächenatome und  $\Phi_S$  die Austrittsarbeit der Probe.

Hier bekommt wieder die Bedingung der kleinen Temperaturen Bedeutung. Als Maß kann man sagen, dass diese Näherung gerechtfertigt ist, wenn  $k_B T$  kleiner ist als die benötigte Energieauflösung, und die Fermiverteilung mit einer Stufenfunktion approximiert wird.

Andererseits darf man aber nicht vergessen, dass auch die Symmetrie der Zustände und  $k_{||}$  eine Rolle spielen. Beispielsweise können in Bildern von Oberflächen mit p-artigen Zuständen nahe dem Fermineiveau die Atome zwischen den beobachteten Erhöhungen sitzen oder Atome auf Grund der Energie- und Impulsauswahl in STM-Bildern nicht sichtbar sein. Des Weiteren sollte man bei der Interpretation von STM-Bildern nicht das „reciprocity principle“ von Chen [Chen1993] vernachlässigen (Abb. 3.5.1.4). Nach diesem hat die Vertauschung der Symmetrie der bildgebenden Zustände in Spitze und Probe keine Auswirkung auf das resultierende Bild. Daraus werden auch die Probleme ersichtlich die sich ergeben können, wenn sich die Zustände an der Spitze ändern. Beispiele zu solchen Fällen

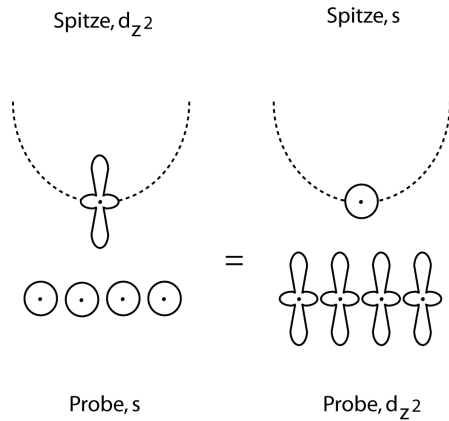


Abb. 3.5.1.4:  
Chens „reciprocity principle“, nach  
[Chen1993].

finden sich in der bereits zitierten Literatur. Neben diesen Effekten können auch Erdschleifen oder andere elektrische Effekte zu einer Verfälschung der STM-Bilder führen.

Zu der Messgenauigkeit ist anzumerken, dass diese sehr stark von dem Vorhandensein von Vergleichsstrukturen abhängt. Finden sich in einer STM-Aufnahme bekannte, wie auch unbekannte Strukturen, so wird in der vorliegenden Arbeit von Fehlern ausgegangen, die kleiner oder gleich 3% sind. Dieser wird durch das Mitteln über möglichst viele Strukturen noch weiter verkleinert. Ohne solche Kalibrierungs-

strukturen hängt die Genauigkeit davon ab, wie viel Zeit seit der letzten Scannerkalibrierung vergangen ist, und ob Drifteffekte eine Rolle spielen. Die Drifteffekte treten immer im Zusammenhang mit Veränderungen des Messbereichs auf. Liegt eine ausreichende Zeit zwischen der Änderung des Scanbereichs und einer Messung, so können die Drifteffekte vernachlässigt werden. Bei den späteren Messungen wird, wenn keine Vergleichsstrukturen vorhanden sind, von einem Fehler zwischen 5% und 8% ausgegangen. Der Fehler wurde an bekannten Strukturen ermittelt.