

Kapitel 2

Die Rastertunnelmikroskopie

Das erste funktionierende Rastertunnelmikroskop (RTM) wurde im Jahre 1981 von Binnig und Rohrer gebaut [1]. Ein Jahr später wurden die ersten Bilder mit atomarer Auflösung aufgenommen [2].

Im folgendem wird die Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops beschrieben.

Die Rastertunnelmikroskopie ist eine Realraummethode. Sie ist geeignet zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen an leitenden und halbleitenden Oberflächen. Im Gegensatz zu Beugungsmethoden, die sich aufgrund ihres mittelnden Charakters zur Untersuchung periodischer Strukturen eignen, liegt die Stärke des Rastertunnelmikroskops in der Aufklärung lokaler Strukturen.

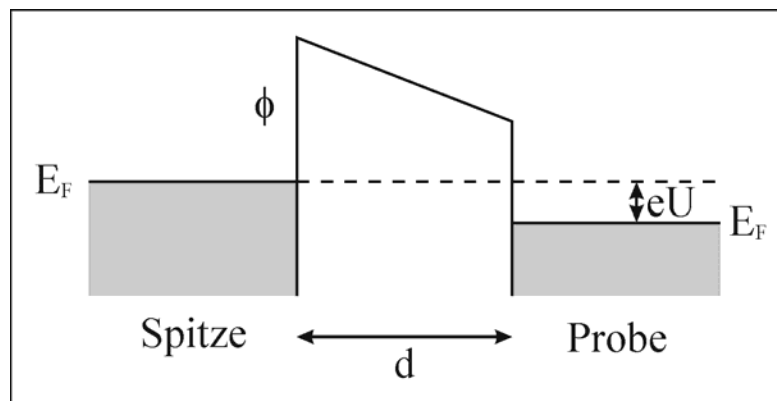


Abb. 2.1: Bändermodell einer eindimensionalen Potentialbarriere unter der Annahme gleicher Austrittsarbeit für Spitze und Probe bei einer angelegten Tunnelspannung.

Das Funktionsprinzip eines Rastertunnelmikroskops besteht im Abfahren einer leitenden Oberfläche mittels einer Metallspitze unter Ausnutzung des quantenmechanischen Tunneleffekts. Die Spitze wird dabei nur einige Angstrom über die Oberfläche positioniert und eine Spannung in der Größenordnung von einigen mV bis zu einigen Volt wird zwischen Spitze und Probe angelegt. Abbildung 2.1 zeigt ein eindimensionales Tunnelschema. Nach den Gesetzen der klassischen Physik befindet sich zwischen Spitze und Probe eine Energiebarriere,

die mit der Austrittsarbeit ϕ verbunden ist. Diese Energiebarriere verbietet einen Übergang von Elektronen durch den Vakuumbereich. Quantenmechanisch betrachtet können die Elektronen den Vakuumbereich jedoch überwinden. Wird eine Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt dann fließt ein Tunnelstrom, der typischerweise wenige pA bis zu einigen nA beträgt. Der Tunnelstrom klingt exponentiell mit dem Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Auf Grund dieser starken Abstandsabhängigkeit ist es möglich, durch einen Regelkreis mit Hilfe eine Piezokeramik einen zeitlich konstanter Strom einzustellen.

Für die meisten Anwendungen nutzt man den Konstantstrom-Modus. In diesem Modus (siehe Abbildung 2.2) wird die Spitze beim Rastern senkrecht zur Oberfläche mittels einer Regelschleife stets so gefahren, dass der Strom konstant bleibt. So erhält man ein Abbild in dem die Position der Spitze senkrecht zur Oberfläche, z-Position genannt, als Funktion der lateralen Position über der Oberfläche aufgezeichnet wird. Um ein zweidimensionales Bild der Oberfläche darzustellen, werden die vertikalen Auslenkungen der Spitze in Form von Grauwerten dargestellt. Im Konstantstrom-Modus gibt die Bildinformation bestehend aus Höhenunterschieden also Informationen über die Topographie der Probe.

Desweiteren gibt es den Modus konstanter Höhe, in dem zunächst die Spitze so weit an der Probe angenähert wird, bis ein bestimmter Strom fließt und dann die Spitze im konstanten Abstand über der Probe gerastert wird. Dabei wird der Tunnelstrom gemessen und dargestellt.

Der Vorteil des Modus konstanter Höhe ist, dass man die z-Position nicht nachregelt und man deswegen schneller als im Konstantstrom-Modus messen kann. Der Nachteil ist, dass die Probenkorngation einen bestimmten Wert nicht überschreiten darf, da sonst die Spitze die Probe berührt.

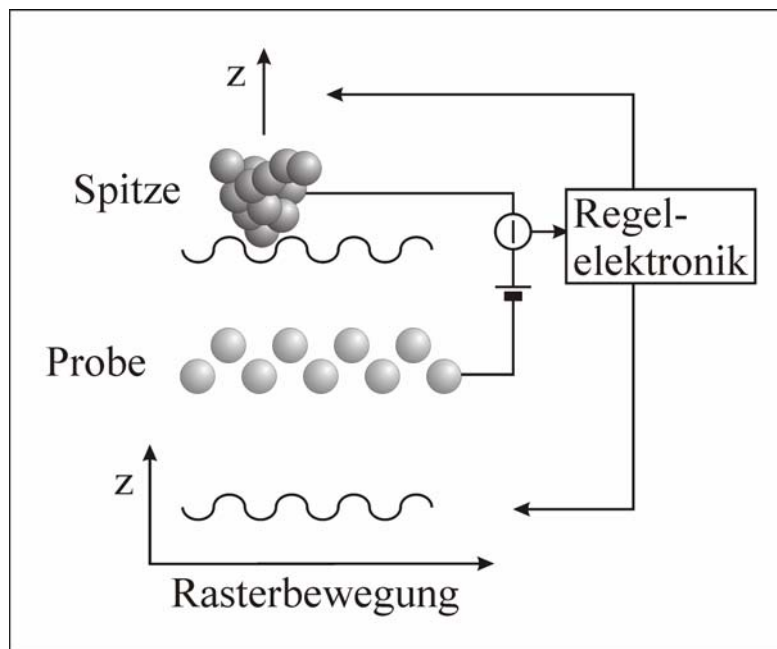


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Konstantstrom-Modus. Die Regelelektronik variiert beim Rastern über die Oberfläche die Spitzenhöhe, so dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Das Auftragen der z-Position der Spitze gegen die Rasterbewegung erzeugt in erster Näherung ein Topographiebild der Probe.

Um mit dem RTM messen zu können, müssen hohe Standards erfüllt werden. Die Positionierung der Spitze muss mit Pikometergenauigkeit erfolgen. Für diesen Zweck nutzt man piezoelektrische Kristalle [3]. Um einen Piezo zu bewegen, nutzt man Spannungen bis zu einigen

100 V, die eine Längenveränderung in der Größenordnung von 10 Å/V bewirken. Bei 5 K Messtemperatur und einer Piezolänge von 1,4 cm entspricht dies bei dem von uns verwendeten Piezomaterial einem Rasterbereich von 1 µm.

Das RTM ist sehr störungsanfällig, deswegen sind Vibrations- und erschütterungsfreie Voraussetzungen erwünscht. Gebäudeschwingungen liegen im Bereich 1...100 Hz und sind in der Regel geringer in den unteren Etagen. Die Entkopplung des RTMs gegenüber diesen Schwingungen erfolgt durch Federn und Wirbelstromdämpfung. Die gesamte Kammer wird zusätzlich auf pneumatische Schwingungsisolatoren gestellt.

2.1. Theorie der Rastertunnelmikroskopie

Die qualitative und quantitative Interpretation von RTM Aufnahmen ist aufgrund der Überlagerung von elektronischen und geometrischen Effekten sehr schwer. Bei der Interpretation von RTM Aufnahmen müssen neben der geometrischen Struktur der Oberfläche zusätzlich auch elektronische Effekte berücksichtigt werden. Auf Grund der Überlagerung von elektronischen und geometrischen Effekten besteht die Gefahr der Fehldeutung von RTM Messungen. Um Fehldeutung auszuschließen, muss der Tunnelprozess genauer berücksichtigt werden. In folgendem wird die Theorie der Rastertunnelmikroskopie auf Metalloberflächen eingeführt.

Für ein einzelnes Elektron lässt sich die Tunnelwahrscheinlichkeit durch eine rechteckige eindimensionale Potentialbarriere analytisch lösen. Für eine große Barriere, mit der Näherung $k_0 d \gg 1$, erhält man für den Transmissionskoeffizienten [4]:

$$T \approx \frac{16k^2 k_0^2}{(k^2 + k_0^2)^2} \exp(-2k_0 d) \quad \text{mit} \quad k_0 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}, \quad (2.1)$$

Dabei sind V_0 die Barrierenhöhe, d die Barrierenbreite; m , k und E die Masse, Wellenzahl und Energie des Elektrons. Der Tunnelstrom ist dabei proportional zum Transmissionskoeffizient. Daraus folgt:

$$I \approx \exp(-2k_0 d), \quad (2.2)$$

Hierbei ist d der Abstand zwischen Spitze und Probe und k_0 der Imaginärteil des Wellenvektors im Vakuumbereich. Aus dieser einfachen Gleichung kann man die Empfindlichkeit der Methode abschätzen. Mit einem typischen Wert von $V_0 - E = 4 \text{ eV}$ folgt $k_0 = 10 \text{ nm}^{-1}$. Aus der Gleichung 2.2 folgt, dass eine Veränderung des Abstandes zwischen Spitze und Probe um 0.1 nm eine Veränderung des Tunnelstromes um etwa eine Größenordnung bewirkt. Schon diese einfache Näherung zeigt die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes vom Abstand zwischen Spitze und Probe.

Bardeen hat 1961 eine dimensionsunabhängige Gleichung zur Bestimmung der Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen zwei Elektroden berechnet [5]. In diesem Formalismus ist das Tunneln durch den Überlapp der Wellenfunktionen von beiden Elektroden in der Potentialbarriere beschrieben. Dabei werden die Elektroden als entkoppelt betrachtet und die Lösung der stationären Schrödingergleichung der getrennten Systeme wird verwendet. Das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ wird durch den Überlapp der Wellenfunktionen beider Elektroden an einer vollständig in der Potentialbarriere liegenden, virtuellen Trennfläche S bestimmt:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\Psi_{\mu}^* \vec{\nabla} \Psi_{\nu} - \Psi_{\nu} \vec{\nabla} \Psi_{\mu}^*), \quad (2.3)$$

Ψ_μ und Ψ_ν beschreiben die Elektronen-Wellenfunktionen zu beiden Seiten der Potentialbarriere. Die Transmissionsrate von einem bestimmten Zustand μ zu einem bestimmten Zustand ν beträgt $|M_{\mu\nu}|^2$.

Die erste umfassende Theorie zur Berechnung des Tunnelstroms für einen dreidimensionalen Fall wurde von Tersoff und Hamann [6], [7] geliefert.

Den Gesamtstrom erhält man hierbei aus der Multiplikation von Transmissionsmatrixkoeffizienten $|M_{\mu\nu}|^2$ mit der mittleren Besetzung des Zustandes f und der Wahrscheinlichkeit $(1-f)$, dass der andere Zustand unbesetzt ist. Weiter muss man $|M_{\mu\nu}|^2$ über alle Zustände auf beiden Seiten der Barriere summieren, die die gleiche Energie haben und dabei die gegenläufige Transmissionsrate abziehen.

Man erhält für den Tunnelstrom folgende Beziehung:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} \{ f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] - f(E_\nu + eU)[1 - f(E_\mu)] \} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - (E_\nu + eU)), \quad (2.4)$$

Dabei ist $f(E)$ die Fermi-Dirac-Verteilung, U die angelegte Spannung, $M_{\mu\nu}$ das Tunnelmatrixelement zwischen den Zuständen Ψ_μ der Spitze und Ψ_ν der Probe, δ die Dirac'sche Delta-Funktion.

Auf Grund der Fermi-Dirac-Verteilung können nur Tunnelprozesse von besetzten in unbesetzte Zuständen erfolgen. Die enthaltene Delta-Funktion zeigt, dass nur die elastischen Tunnelprozesse berücksichtigt werden.

Für tiefe Temperaturen und kleine Spannungen ist die Fermi-Dirac-Verteilung eine Stufenfunktion und in diesem Fall lässt sich Gleichung (2.4) vereinfachen zu:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F), \quad (2.5)$$

wobei E_F die Fermi-Energie bezeichnet. Um den Tunnelstrom zu berechnen, müssen erst die Tunnelmatrixelemente berechnet werden. Zur Berechnung der Tunnelmatrixelemente behandeln Tersoff und Hamann die Wellenfunktionen der Probe exakt. Für die Elektronen in der Probe setzen sie Wellenfunktionen an, die sich parallel zur Oberfläche frei ausbreiten können und senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfallen.

$$\Phi_\nu = \Omega_s^{-1/2} \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} \cdot \exp\left(-\sqrt{\kappa^2 + |\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}|^2} r_{\perp}\right) \cdot \exp(i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}) \cdot \vec{r}_{\parallel}), \quad (2.6)$$

Dabei ist $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$ die Abklinglänge aufgrund der Austrittsarbeit Φ , Ω_s das Probenvolumen und \vec{G} ein reziproker Gittervektor. Im Allgemeinen kennt man nicht die genaue Form der Spitze und deswegen wird in dieser Näherung diese lokal als sphärischer Potentialwall mit dem Radius R genähert und somit bei der Berechnung der Tunnelmatrixelemente die Wellenfunktion der Spitze als s Welle approximiert. Der Mittelpunkt der Spitze hat den Ortsvektor \vec{r}_0 , der kleinste Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt d (siehe die Abbildung 2.3).

$$\Psi_{\mu} = \Omega_t^{-1/2} c_t \frac{\kappa \operatorname{Re}^{\kappa R}}{\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} \cdot \exp(-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|) , \quad (2.7)$$

κ ist wie oben definiert, da in dieser Näherung die Austrittsarbeit für Spitze und Probe gleich ist, c_t mit dem Wert $c_t \approx 1$ ist ein Normierungsfaktor, Ω_t bezeichnet das Volumen der Spitze.

Unter diesen Annahmen erhält man für den Tunnelstrom folgenden Ausdruck:

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 U \Phi^2 R^2 e^{2\kappa R}}{\hbar \kappa^4} \frac{1}{\Omega_s} \sum_{\mu\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \delta(E_{\mu} - E_F) . \quad (2.8)$$

Die Doppelsumme in (2.8) kann aufgelöst werden. Die Verwendung der lokalen Zustandsdichte der Probe am Ort der Spitze $\rho_P^{\text{lokal}}(\vec{r}_0, E_F) = \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F)$ und der totalen

Zustandsdichte der Spitze $\rho_s(E_F) = \frac{1}{\Omega_s} \sum_{\mu} \delta(E_{\mu} - E_F)$ vereinfacht letzte Formel und so folgt für den Tunnelstrom:

$$I \propto U \rho_s(E_F) \rho_P^{\text{lokal}}(\vec{r}_0, E_F) . \quad (2.9)$$

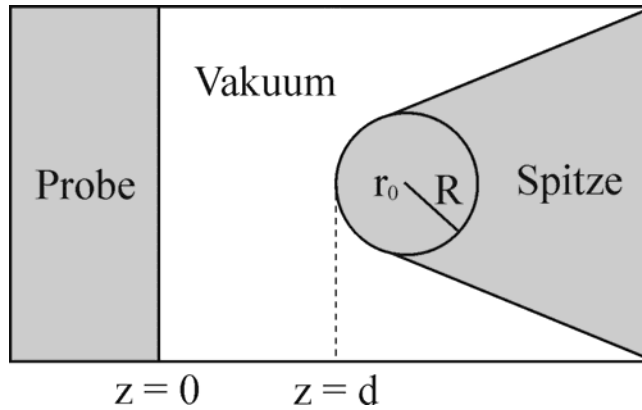


Abb. 2.3: Schema der Tunnelgeometrie in der Theorie von Tersoff und Hamann. In dieser Theorie wird die Spitze durch einen sphärischen Potentialwall mit Radius R approximiert [6], [7]

Der Tunnelstrom ist für kleine Spannungen U proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe $\rho_P^{\text{lokal}}(\vec{r}_0, E_F)$ am Ort der Spitze \vec{r}_0 bei der Fermi-Energie E_F . In dieser Näherung misst das RTM die Kontur konstanter Zustandsdichte an der Oberfläche, das heißt die lokale elektronische Struktur und nicht die Positionen von Atomkernen auf der Oberfläche.

2.2. Methode der Greenschen Funktionen

Die Standardmethode für die Interpretation von RTM-Aufnahmen basiert auf der Projektion der differentiellen Leitfähigkeit auf die lokale Zustandsdichte des Substrats im Rahmen der Tersoff-Hamann Theorie [6], [7]. Die Tersoff-Hamann Theorie erklärt gut den Tunnelprozess auf sauberen Metalloberflächen, aber sie ist nicht geeignet für die Beschreibung des Tunnelprozesses durch Adsorbate. Die genaue Berechnung des Tunnelstromes ist im Greensche Funktionen (GF) Formalismus möglich und zeigt, dass die Leitfähigkeit von molekularen

Adsorbaten auf der Oberfläche von der Tersoff-Hamann Näherung abweicht [11], [12]. Die für diese Arbeit durchgeführten theoretischen Rechnungen basieren auf dem Todorov-Pendry GF Modell [11], [12] unter der Berücksichtigung der qualitativen Näherung, die von Sautet entwickelt wurde [10]. Die in diesem Kapitel beschriebene Methode wurde von J. Nieminen entwickelt und die Rechnungen für die von mir gemessenen Moleküle von J. Nieminen und E. Niemi von der Universität Tampere in Finnland durchgeführt.

Es wird angenommen, dass der Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe über verschiedenen Tunnelkanälen fließen kann [10], [13] (siehe die Abbildung 2.4). Man unterscheidet dabei zwischen den „durch Raum“ (TS= through space) und durch „Adsorbat“ (TA= through adsorbate) Kanälen (siehe Abbildung 2.4).

Die komplexen GF werden benutzt, um die elektronische Struktur des Adsorbats, des Substrats und der Spitze zu beschreiben. Dabei werden die GF für die Spitze und die Probe approximiert [15]. Die gesamte GF des Moleküls kann in der tight-binding (TB) Basis aus GF von einzelnen Atomen, die ein Valenzniveau E_a haben, konstruiert werden [14]:

$$G_{aa} = \frac{1}{E - E_a + i\eta} = \frac{\exp(i\varphi_{aa})}{\sqrt{(E - E_a)^2 + \eta^2}}. \quad (2.10)$$

$\varphi_a = \arctan\left[\frac{-\eta}{(E - E_a)}\right]$ ist die Phase der GF. Der absolute Wert der GF ist nur in der Nähe des Eigenzustandes $E = E_a$ von Null verschieden, wobei der Parameter η die Höhe der Resonanzenergie bestimmt.

Es wird angenommen, dass die Anwesenheit des Adsorbats die Zustandsdichte des Substrats modifiziert und umgekehrt. Durch diese Modifikation ist der Tunnelprozess wesentlich beeinflusst. Im GF Formalismus wird der Einfluss des Adsorbats auf die Wellenfunktion des Tunnelelektrons in Form der Lippmann-Schwinger Gleichung formuliert [14]:

$$|\psi^+\rangle = |\phi\rangle + G^+V|\phi\rangle = |\phi\rangle + G^0T|\phi\rangle. \quad (2.11)$$

ϕ ist hierbei die ungestörte Welle, ψ^+ ist die Welle in Adsorbatsanwesenheit, G^0 ist eine GF für das System ohne Adsorbat, G^+ ist die GF in Adsorbatsanwesenheit, V ist die durch das Adsorbat verursachte Störung, T ist der Übergangoperator zwischen der Spitze und dem Substrat.

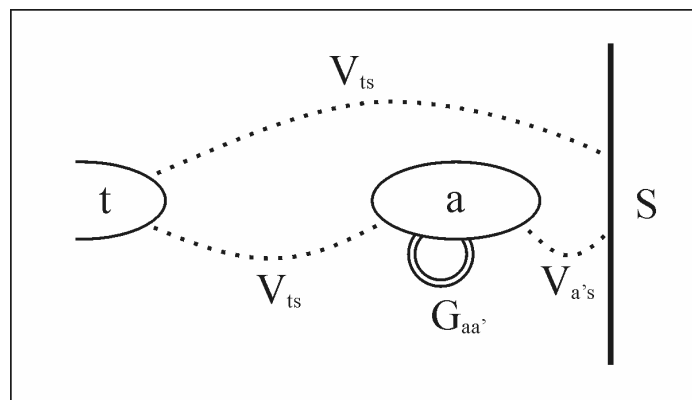


Abb. 2.4: a) Schematische Darstellung von möglichen Tunnelwegen zwischen Spitze und Probe, wobei V die Übergangsintegrale und G Greensche Funktionen beschreiben.

Die GF des ungestörten Systems G^0 wird mit der GF des gestörten Systems G^+ durch die Gleichung von Dyson verbunden:

$$G^+ = G^0 + G^0 V G^+ . \quad (2.12)$$

Die GF des gestörten Systems ist enthalten in der Übergangsmatrix, die für die Berechnung des Tunnelstromes im Todorov-Pendry Modell benutzt wird:

$$T = V + V G^+ V \quad (2.13)$$

Im Todorov-Pendry Modell ist der Tunnelstrom proportional zu $|T|^2$ und hat folgende Form [11], [12]:

$$j = \frac{2\pi e}{\hbar} \int [f(E) - f(E + eV_b)] \text{Tr} [\rho_{s^{\#} s}^0(E) T_{st}(E) \rho_{tt}^0(E) T_{ts}^+(E)] dE \quad (2.14)$$

Der Index t bezieht sich auf die Orbitale der Spitze, der Index s auf die Orbitale des Substrats, ρ^0 ist die Zustandsdichtematrix für das System ohne Wechselwirkung und ohne Adsorbat, T ist die Übergangsmatrix zwischen den Eigenzuständen der Spitze und der Probe. Die Anwesenheit des Adsorbats ist in folgender Übergangsmatrix enthalten:

$$T_{st} = V_{st} + V_{sa} G_{ab}^+ V_{bt} . \quad (2.15)$$

V ist die Matrix für die Übergangintegrale der Spitze-Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung. Der erste Term in Gleichung 2.15 beschreibt das Tunneln zwischen Spitze und Probe ohne Adsorbat, der zweite Term beschreibt das Tunneln durch das Adsorbat. Real- und Imaginärteil der Green's Funktion in der T-Matrix enthalten Informationen über die Natur des Tunnelstromes.

In Abbildung 2.5 ist ein Beispiel für das Tunneln durch das Benzolmolekül dargestellt.

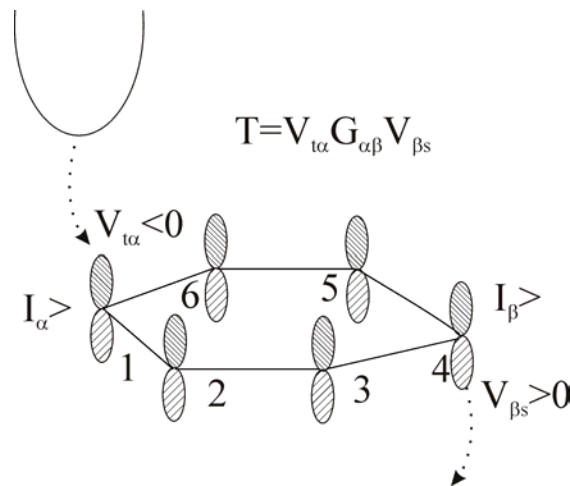


Abb. 2.5: Ein Beispiel für einen Tunnelkanal durch Benzol in der Terminologie von Atomorbitalen. Das Tunneln findet zwischen der Spitze und dem Substrat durch die Atomorbitale α und β statt. Das Bild zeigt das Tunneln durch $G_{1,4}$ [16].

Im Todorov-Pendry Modell ist die differentielle Leitfähigkeit proportional zur Übergangsmatrix [11]:

$$\sigma \propto T_{st} T_{ts}^+ \rho_s(r, E). \quad (2.16)$$

Im Gegensatz zur Tersoff-Hamann Theorie ist die differentielle Leitfähigkeit in der GF Näherung nicht proportional zur lokalen Zustandsdichte des Substrats, weil die T-Matrix stark von der chemischen Zusammensetzung und von der Position der Spitze abhängig ist.

Wenn man das Tunneln von Elektronen von der Spitze zum Substrat betrachtet, braucht man eine GF, die das Adsorbat mit dem Substrat verbindet. Wenn diese zwei Systeme schwach gekoppelt sind, lautet die Gleichung von Dyson:

$$G_{sa}^+ \approx G_{ss}^0 V_{sa} G_{aa}^0. \quad (2.17)$$

Dabei wurde angenommen, dass im Falle eines ungestörten Systems das Adsorbat (a) komplett vom Substrat (s) getrennt ist. Bei der Modellierung des Tunnelstroms von der Spitze zum Substrat in Adsorbatsanwesenheit nutzt man folgende Gleichung:

$$G_{sa}^+ V_{at} |\phi_t\rangle \approx G_{ss}^0 V_{sa} G_{aa}^0 V_{at} |\phi_t\rangle. \quad (2.18)$$

Die Matrixelemente des StörPotentials V sind in der TB Basis vom Abstand und der Orientierung des Moleküls abhängig und besitzen eine konstante Energie. Zusätzlich wird angenommen, dass sich die Matrixelemente des Substrats in der Nähe der Fermienergie nicht ändern. Man sieht, dass die elektronische Struktur des gesamten Substrat-Adsorbatsystems stark vom Adsorptionsplatz und der Orientierung des Moleküls abhängig ist.

Im Falle einer Chemisorption wird durch das Adsorbat die lokale Zustandsdichte des Substrats modifiziert [14]. In Abbildung 2.6 ist die Veränderung der Zustandsdichte des s-Orbitals des Substrats in der Nähe der Fermienergie aufgrund der Anwesenheit des Adsorbats auf der Oberfläche dargestellt [16]. Die gestrichelte Linie zeigt die Zustandsdichte des Substrats ohne Anwesenheit des Adsorbats. Die Zustandsdichte des s-Orbitals des Substrats ist in der Nähe der Fermienergie aufgrund der Anwesenheit des Adsorbats wesentlich reduziert.

$$\delta\rho_{ss} = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\delta G_{ss}) = \frac{-|V_{as}|^2}{b^2 \pi \sqrt{(E - E_a)^2 + \eta^2}} \sin(\varphi + 2\theta) \quad (2.19)$$

Deswegen nimmt der Tunnelstrom am Adsorptionsplatz ab. Auf der anderen Seite erhöht die Anwesenheit eines Adsorbats die Tunnelwahrscheinlichkeit. Die Ströme, die über die verschiedenen Kanäle fließen, haben verschiedene Phasen φ_s und φ_a . Der Gesamtstrom ist immer eine Überlagerung zwischen allen Tunnelkanälen [8],[9]. Der Phasenunterschied $\Delta\varphi = \varphi_a - \varphi_s$ bestimmt, ob der gesamt Tunnelstrom klein oder groß wird. Damit wird auch der Kontrast in RTM-Aufnahmen bestimmt [14]. Die einzelnen Tunnelkanäle sind also nicht für den Kontrast in RTM-Bildern verantwortlich, sondern die Interferenz zwischen den verschiedenen Tunnelkanälen.

Joachim klassifiziert zusätzlich den elastischen Transport in zwei Bereichen: resonanter Transport durch Resonanzniveaus des Moleküls und nicht-resonantern Transport durch die Energielücke zwischen HOMO und LUMO Niveaus [17], [18]. Für letzteren Bereich sind die Interferenzeffekte zwischen verschiedenen Kanälen besonders wichtig. Alle in dieser Arbeit präsentierten Messungen fallen in diesen Bereich.

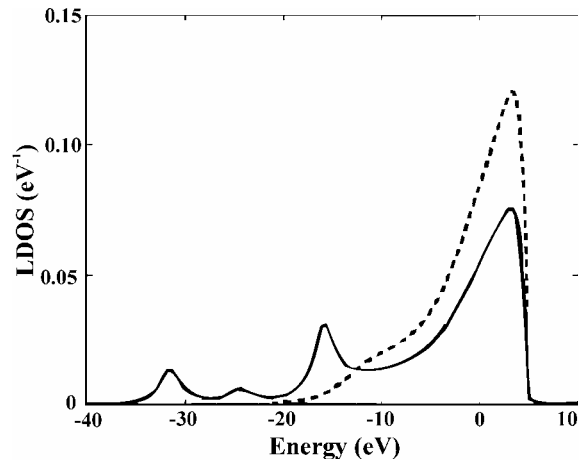


Abb. 2.6: Die Zustandsdichte des s-Orbitals des Cu(111)-Substrats in der Nähe der Fermienergie. Die gestrichelte Linie zeigt die Zustandsdichte des Substrats ohne Anwesenheit des Adsorbats. Die zweite Linie zeigt die Zustandsdichte des Substrats bei Anwesenheit des Adsorbats.

2.3. Manipulationstechniken

Das Rastertunnelmikroskop bietet die Möglichkeit Strukturen auf Nanometerskala gezielt zu verändern [26], [43] und Strukturen aus Einzelbausteinen herzustellen [44].

Im Prinzip werden drei grundlegende von mehreren Manipulationstechniken benutzt, um einzelne Atome und Moleküle zu bewegen. Entweder kann das Adsorbat parallel zur Oberfläche verschoben werden, ohne dass es dabei die Bindung zum Substrat verliert (laterale Manipulation) oder ein Adsorbat wird zwischen Oberfläche und Spitze übertragen und umgekehrt, wobei die Bindung zum Substrat vollständig gebrochen wird (vertikale Manipulation), oder elektroneninduzierte Manipulation führt zu einer zufälligen Bewegung (Diffusion) des Moleküls.

Dabei unterscheidet man zwischen verschiedenen Kräften, die für die Manipulation benutzt werden. Bei der lateralen Manipulation wird die Manipulationskraft durch die Spitze ausgeübt und kann attraktiver oder repulsiver Art und chemischer oder elektronischer Natur sein. Dabei reichen oft reine van-der-Waals Kräfte aus, um die Adsorbate gezielt zu bewegen, ohne dass Tunnelstrom oder Feld benutzt werden müssen. Die Größe der Kraft wird über den Abstand zwischen Spitze und Probe variiert. Im Gegensatz zur lateralen Manipulation spielen bei der vertikalen Manipulation Feld und Strom die entscheidende Rolle. Bei der elektroneninduzierten Manipulation ist die Energie der Tunnelelektronen für die Anregung entscheidend.

Vertikale und laterale Manipulation wurden zuerst in Eiglers Gruppe bei IBM [26], [46] und in der AG Rieder [47], [49] benutzt um Nanostrukturen aus einzelnen Atomen und Molekülen zu bilden.

Bei der lateralen Manipulation wird die Spitze über dem Adsorbat positioniert und dem Adsorbat soweit genähert bis das Adsorbat mit der Spitze in Wechselwirkung tritt. Die Spitze wird parallel zur Oberfläche bewegt und das Adsorbat durch die Wechselwirkung kontrolliert verschoben. Die Spitze wird am Ende der Manipulation zurückgezogen. Während der Manipulation wird die Spitzenhöhe in der Abhängigkeit von der lateralen Bewegung aufgenommen. Auf Grund der Form des Manipulationssignals ist es möglich verschiedene Manipulationsmoden zu unterscheiden [50].

Die Abbildung 2.7 zeigt drei lateralen Manipulationsmoden:

- Im Zieh Modus zwingt die anziehende Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Spitze das Adsorbat die Spitze zu folgen. Die Spitzenhöhe steigt immer wenn das Adsorbat unter der Spitze springt um die Bewegung der Spitze zu folgen. Die Spitzenhöhe sinkt wenn sich die Spitze von dem Adsorbat entfernt, bis das Adsorbat wieder unter der Spitze springt. Die Periodizität des Signals entspricht den Adsorptionspositionen auf dem Weg des Adsorbats.
- Im Schiebe Modus verursacht die abstoßende Wechselwirkung zwischen der Spitze und dem Adsorbat einen Sprung des Adsorbats immer wenn die Spitze genug nah kommt.
- Das Adsorbat wird im Fall einer starken anziehenden Wechselwirkung im Sliding Modus bewegt. Der Abstand zwischen dem Adsorbat und der Spitze bleibt während der Manipulation konstant. In diesem Fall wird die Probe mit einer Spitze abgebildet, die an ihrem Ende ein Adsorbat hat.

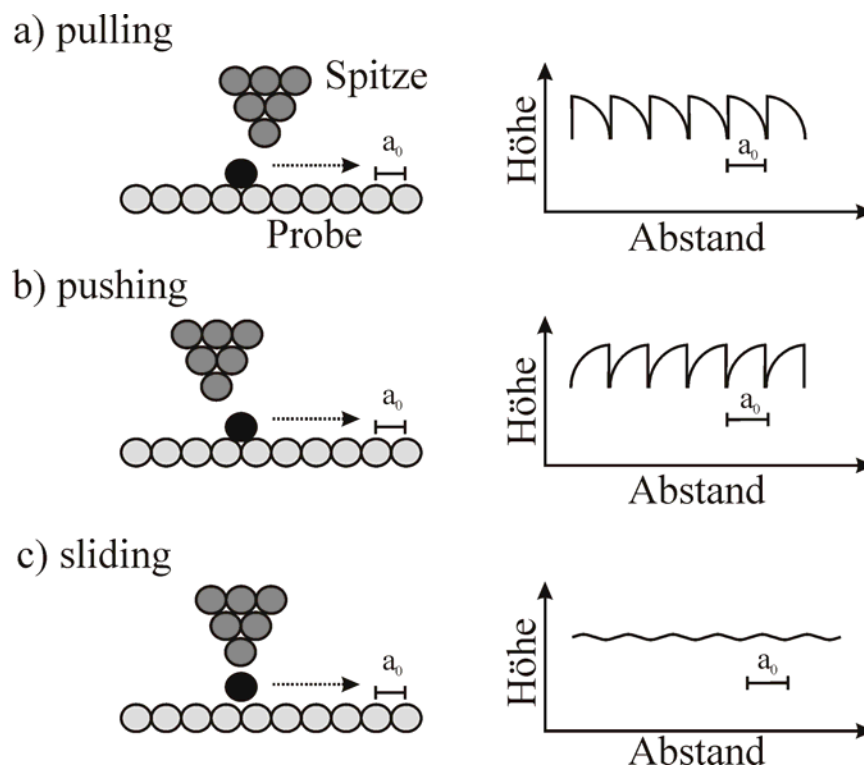


Abb. 2.7: Schematische Darstellung von drei Manipulationsmoden bei der lateralen Manipulation mit charakteristischen Manipulationskurven [48].

Die elektroneninduzierte Manipulation wird benutzt, um verschiedene chemische Reaktionen auf der Oberfläche anzuregen. Bei der elektroneninduzierten Manipulation werden durch Elektronen aus der Spitze molekulare Schwingungen angeregt und damit eine Reaktion des Adsorbats induziert. So können die Adsorbate rotiert [51], diffundiert [52], [53] chemische Reaktionen durchgeführt [22], [34], [54], [58], [59] und Desorption kann angeregt werden [32], [55], [60]. Ferner ist es möglich die interne Konformation zu verändern [56].

In dieser Arbeit wurde überwiegend die letzte Manipulationsprozedur verwendet. In Abbildung 2.8 a) ist das Energieschema beim Tunneln dargestellt. Tunneln ist normalerweise ein elastischer Prozess, das bedeutet, dass die Elektronen auf dem Weg zwischen Spitze und Probe keine Energie verlieren. Elastisches Tunneln wird bei der Abbildung benutzt. Wenn Tun-

neln über Adsorbatresonanzen erfolgt, dann kann ein Teil der Elektronenenergie an das Adsorbat übertragen werden. In letztem Fall tritt inelastisches Tunneln auf. Ein Teil der inelastisch tunnelnden Elektronen kann eine Anregung induzieren, wobei diese Manipulationsart als elektroneninduzierte Manipulation bezeichnet wird. In der Abbildung 2.8 b) ist die elektroneninduzierte Manipulation schematisch dargestellt. In so einem Manipulationsexperiment wird am Anfang ein RTM Bild mit normalen Tunnelparametern aufgenommen. Dann wird die Spitze über dem Adsorbat positioniert und auf konstantem Abstand gehalten, der Rückstellkreis wird abgeschaltet, und die Spannung auf den Manipulationswert erhöht und auf diesem Wert für einige Sekunden gehalten. Für diese Zeit wird der Tunnelstrom aufgenommen, wobei ein Sprung im Tunnelstrom zeigt, dass ein Prozess am Molekül stattgefunden hat. Am Ende nimmt man noch ein RTM Bild auf und überzeugt sich vom Erfolg der Manipulation.

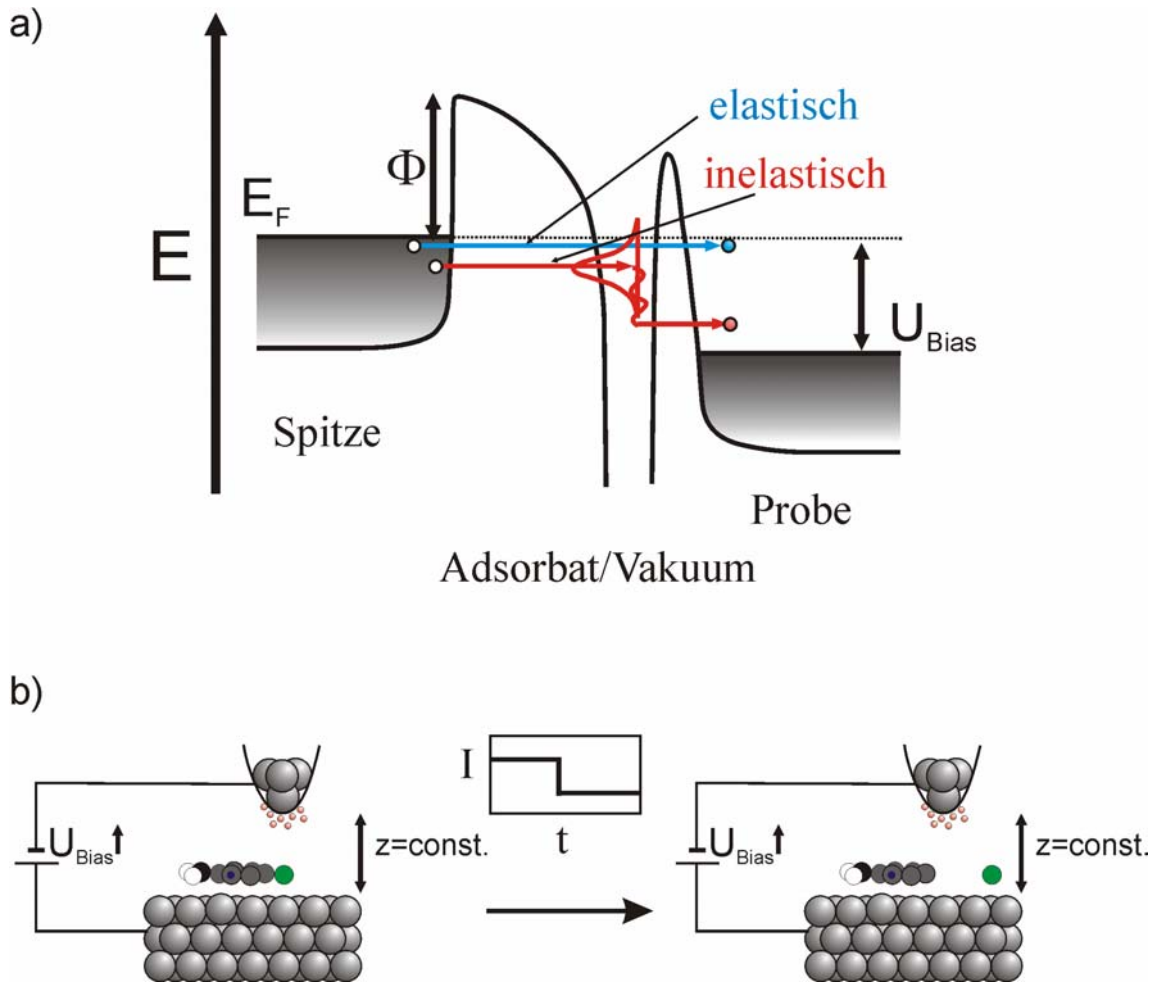


Abb. 2.8: a) Energieschema beim Tunneln. Links sind die Energiezustände der Spitze und rechts die Zustände der Probe gezeigt. Die angelegte Spannung verschiebt die Fermi-niveaus, so dass die Elektronen den Vakuumbereich zwischen Spitze und Probe überwinden können. Die Elektronen können beim Tunneln einen Teil der Energie dem Adsorbat abgeben und dann spricht man von inelastischem Tunneln. Auf diese Weise wird von einem Teil der inelastisch tunnelnden Elektronen die elektroneninduzierte Manipulation angeregt. b) Während der elektroneninduzierten Manipulation wird der Tunnelstrom aufgenommen, wobei der Sprung im Tunnelstrom zeigt, dass die Manipulation stattgefunden hat. In diesem Beispiel zeigt der Abfall im Tunnelstrom den Moment an, in dem Chlor vom Chlornitrobenzol Molekül abgespalten wurde.

In dieser Arbeit wurde die elektroneninduzierte Manipulation benutzt, um die Isomerisierung innerhalb von einzelnen Dichlorbenzol- und Chlornitrobenzolkolekülen zu induzieren. Mit der gleichen Manipulationsprozedur wurden die Nitrobenzolkoleküle nach oben gekippt und die Rotation von einzelnen Chlornitrobenzolkolekülen angeregt.

2.4. Modell des Heizens über Schwingungsanregung

Die Theorie des Heizens über Schwingungsanregung wurde ursprünglich entwickelt, um Dissoziation (Atomtransfer) zu beschreiben [27], [28], [29]. Die experimentell beobachtete nicht-lineare Abhängigkeit der Transferrate von der angelegten Spannung in vielen Manipulationsexperimenten [19], [26], [31], [32], [33], [20], [21] [22], [34], [35], wurde in dem Modell des Heizens über Schwingungsanregung via inelastisch tunnelnden Elektronen durch die schrittweise Anregung der Substrat-Adsorbat Bindung modelliert. In Rahmen dieser Arbeit wird die Theorie von H. Ueba und B. N. J. Persson benutzt [38], um die Manipulationsexperimente auf Chlornitrobenzol- und Dichlorbenzolkolekülen zu erklären. Im Folgenden wird diese Theorie kurz zusammengefasst.

Die von H. Ueba und B. N. J. Persson entwickelte RTM-IETS Theorie des Heizens über Schwingungsanregung [38] basiert auf dem Modell der adsorbatinduzierten Resonanz mittels Technik der Keldysh-Green'schen Funktionen [40]. Die elektronische Struktur von Adsorbaten auf Metalloberflächen ist durch die Entstehung induzierter Resonanzzustände in der Nähe der Fermienergie des Substrats charakterisiert [36], wie in Abbildung 2.9 dargestellt ist. Bei großen Spitze-Probe Abständen stellt dieser Resonanzzustand den dominanten Tunnelkanal für den Tunnelstrom dar [37]. Ein Elektron kann beim Tunneln über Resonanzzustände Schwingungen des Adsorbats anregen.

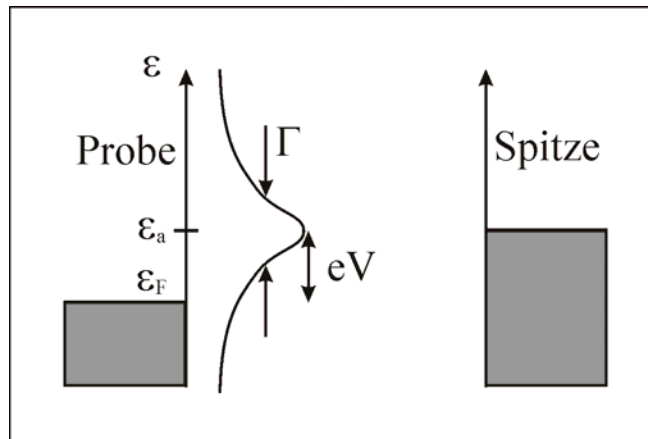


Abb. 2.9: Modell der elektronischen Struktur der Spitze und der Probe mit einem Adsorbat auf der Probe.

Weiterhin wurde in der Theorie eine Reaktionskoordinate mit einer Potentialbarriere als Modell für eine Substrat-Adsorbat Bindung eingeführt. Die Barriere entspricht dabei der Energie E_B , die nötig ist, um die Bindung zu brechen (siehe Abbildung 2.10). Die Barriere wird in diesem Modell durch einen harmonischen Potentialwall mit n Schwingungsniveaus modelliert.

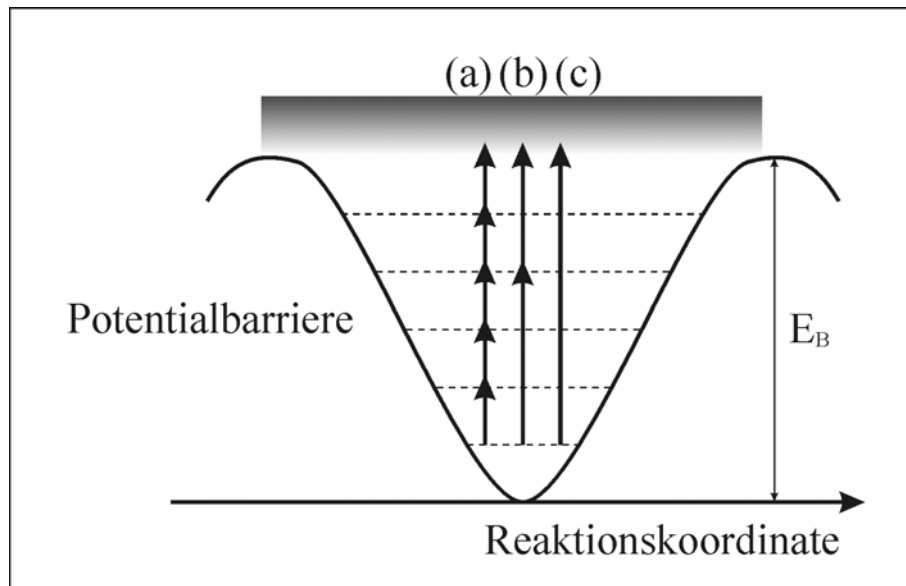


Abb. 2.10: Harmonischer Potentialwall mit n Schwingungsniveaus. Die Barriere kann entweder durch a) nicht kohärente und b) kohärente schrittweise Anregungen oder c) Anregung durch ein Elektron überwunden werden.

Falls die Elektronenenergie beim Tunneln über den Resonanzzustand höher als die Potentialbarriere ist, ist es möglich, dass das Adsorbat bei der Anregung in einem Schwingungszustand landet, der oberhalb der Barriere liegt (siehe Abbildung 2.10 c)). Somit kann die Adsorbat-Substrat Bindung bereits durch die Anregung mittels eines einzigen Elektrons gebrochen werden.

Im Gegensatz dazu, wenn das Tunnelelektron eine Energie hat, die unterhalb der Barriere der Reaktionskoordinate liegt, kann die Potentialbarriere durch schrittweise Schwingungsanregungen der Substrat-Adsorbat Bindung entweder in einem nicht kohärentem (siehe Abbildung 2.10 a)) oder (b) einem kohärenten Prozess (siehe Abbildung 2.10 b)) überwunden werden. Für die schrittweise Anregung sind im Prinzip mehrere Elektronen nötig. Das Adsorbat landet bei einer schrittweisen Anregung zunächst in einem schwingungsangeregten Zustand unterhalb der Barriere, aber es besteht die Möglichkeit die Barriere später durch Einbeziehung zusätzlicher Elektronen in den Resonanzzustand zu überwinden.

Die schrittweisen Übergänge zwischen benachbarten Schwingungsniveaus werden als nicht kohärente Überlagerung der Schwingungsanregungen bezeichnet, ähnlich wie im DIMET (desorption induced by multiple electronic transitions) Mechanismus. Bei der Überwindung einer Potentialbarriere durch kohärente mehrfache Schwingungsanregungen erfolgt die Anregung nicht unbedingt über schrittweise Population benachbarter Schwingungsniveaus [28], was ähnlich mit dem Modell von Gadzuk [42] für Elektronen induzierte Desorption (DIET=desorption induced by electronic transitions) ist.

Der kohärente Prozess dominiert bei kleinen Anregungsströmen, wenn die durchschnittliche Zeit zwischen zwei Anregungen länger ist als die Schwingungsrelaxierungsrate. Im Gegensatz dazu dominiert der nicht kohärente Prozess bei höheren Anregungsströmen, wenn die durchschnittliche Zeit zwischen zwei Anregungen kürzer ist im Vergleich zur Schwingungsrelaxierungsrate.

Im Folgenden wird zuerst die Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Spannung bei einem nicht kohärentem Prozess erklärt. Die Schwingungsverteilung im thermischen Gleichgewicht

bei der Proben temperatur T wird durch die Bose-Einstein Verteilungsfunktion $n_{ph,T}(\omega)$ beschrieben. Die Schwingungsanregung durch Tunnelelektronen resultiert in der Erhöhung der Schwingungstemperatur und aus diesem Grund wird die Verteilung modifiziert. Die Schwingungstemperatur kann dabei höher als die Substrattemperatur sein.

Die Verteilungsfunktion bei gestörtem thermischem Gleichgewicht $n_{ph}(\omega)$ ist:

$$n_{ph}(\omega) = n_{ph,T}(\omega) + \frac{\Gamma_{in}(\omega)}{\gamma_{eh}(\omega)} \quad (2.20)$$

Dabei ist $n_{ph,T}(\omega)$ die Schwingungsverteilung im thermischen Gleichgewicht bei der Proben temperatur T, $\Gamma_{in}(\omega)$ ist die Rate der Schwingungsanregung durch den inelastischen Tunnelstrom, und $\gamma_{eh}(\omega)$ die Rate für Schwingungsdämpfung. Die Gleichung (2.20) ist die effektive Bose-Einstein Verteilungsfunktion $n_{ph} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT_{eff}) - 1}$ in der Anwesenheit der Schwingungsanregung Γ_{in} und Schwingungsdämpfung γ_{eh} .

Der entscheidende Faktor in der Gleichung (2.20) ist $\frac{\Gamma_{in}(\omega)}{\gamma_{eh}(\omega)}$. Abhängig von seinem Verhältnis zum ersten Term in der Gleichung kann die Bindungsbrechung (Atomtransfer) im thermisch aktiviertem Regime $\Gamma/\gamma \ll n$, im stromaktivierten Regime $\Gamma/\gamma \gg n$ oder in einem Zwischenregime $\Gamma/\gamma \approx n$ sein. Für die Theorie und für unsere Experimente bei 5 K, wo $n_{ph,T}(\omega) \approx 0$ ist, ist natürlich das stromaktivierte Regime von Interesse.

Die Gleichung (2.20) kann in folgender Form umgeschrieben werden:

$$T_{eff} = \frac{\hbar\omega}{k} \frac{1}{\ln \frac{\Gamma_{\downarrow}(\omega)}{\Gamma_{\uparrow}(\omega)}} \quad \text{oder} \quad \Gamma_{\uparrow}(\omega) = \Gamma_{\downarrow}(\omega) \exp\left[-\frac{\hbar\Omega}{kT_{eff}}\right] \quad (2.21)$$

wo $\Gamma_{\uparrow}(\omega) = n_{ph,T}\gamma_{eh} + \Gamma_{in}(\omega)$ und $\Gamma_{\downarrow}(\omega) = (n_{ph,T} + 1)\gamma_{eh} + \Gamma_{in}(\omega)$ Anregungs- und Relaxierungsrate zwischen zwei benachbarten Schwingungsniveaus sind. $\hbar\Omega$ ist die Energie der Schwingungsmode.

Die generalisierte Form für die Schwingungserzeugungsrate lautet: $\Gamma_{iet} = \int d\omega \rho_{ph}(\omega) \Gamma_{in}(\omega)$,

wobei $\rho_{ph}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{eh}(\omega)}{[(\omega - \Omega)^2 + \gamma_{eh}^2(\omega)]}$ die Schwingungszustandsdichte darstellt. Im Limit $\hbar\Omega \gg kT, |eV| \gg \hbar\Omega, \Delta_s \gg \Delta_t$, $\rho_{ph}(\omega) = \delta(\omega - \Omega)$ folgt:

$$\Gamma_{iet}(V) = \Gamma_{in}(\Omega) = \frac{\Delta_t}{\Delta_s} \gamma_{eh}^2 \frac{|eV| - \hbar\Omega}{\hbar\Omega} \theta(|eV| - \hbar\Omega) \quad (2.22)$$

V ist die Spannung, Δ_s und Δ_t sind die partiellen Höhen der Resonanzenergie Δ ($\Delta = \Delta_s + \Delta_t$) aufgrund der Wechselwirkung mit der Probe und mit der Spitze.

Die nichtlineare Abhängigkeit der Transferrate von der angelegten Spannung wird durch die schrittweise Anregung der Substrat-Adsorbat Bindung modelliert. Um die Rate $R(V)$ für Atomtransfer (Dissoziation) zu berechnen wird ein Arrhenius-Gesetz benutzt. Aus der Boltzmann Gleichung für die Besetzung des $(n-1)$ ten Niveaus und der Rate für den Transfer von diesem Niveau zum n -ten Niveau $n\Gamma_{\uparrow}$ bei einer nicht kohärenten Anregung folgt:

$$R(V) = n\Gamma_{\uparrow} \left(\frac{\Gamma_{\uparrow}}{\Gamma_{\downarrow}} \right)^{n-1} \cong n \frac{\Gamma_{iet}^n(V)}{[\Gamma_{iet}^n(V) + \gamma]^{n-1}} \propto (|eV| - \hbar\Omega)^n, \quad \gamma \gg \Gamma_{iet}(V) \quad (2.23)$$

Die Abhängigkeit der Rate von der Spannung für $\gamma \gg \Gamma_{iet}(V)$ folgt aus der Boltzmannverteilung für die Schwingungsbesetzung und n ist die Anzahl von Schwingungsniveaus in der Potentialbarriere.

In einem Experiment kann die Rate in der Abhängigkeit vom Tunnelstrom bei konstanter Spannung berechnet werden. Der elastische Tunnelstrom durch das Adsorbat kann wie folgt geschrieben werden:

$$I_{ela} = \frac{2e}{\hbar} \int d\varepsilon \frac{\Delta_s \Delta_t}{\Delta} \rho_a(\varepsilon) [n_s(\varepsilon) - n_t(\varepsilon)] \cong \frac{e^2 V}{\pi \hbar} \frac{\Delta_s \Delta_t}{(\varepsilon_a - \varepsilon_F)^2 + \Delta^2} \quad (2.24)$$

Für $|eV| \gg \hbar\Omega$ können die Gleichungen (2.22) und (2.24) kombiniert werden:

$$\Gamma_{iet} = \frac{\pi \gamma_{eh}^s}{\Omega} \frac{(\varepsilon_a - \varepsilon_F)^2 + \Delta^2}{\Delta_s^2} \frac{|I_{el}|}{e} = f_{in} \frac{|I_{el}|}{e} \quad (2.25)$$

f_{in} bezieht sich auf inelastischen Tunnelstrom. In Gleichung 2.25 ist die Schwingungsgenerierungsrate proportional zu $|I_{el}|$.

Die Rate in Abhängigkeit vom Tunnelstrom bei konstanter Spannung in dieser Theorie ist:

$$R(V) \propto I_t^n \quad (2.26)$$

Der gesamte Strom I_t wird dabei als eine Summe von elastischem und inelastischem Strom dargestellt.

Eine Potentialbarriere kann auch durch kohärente, mehrfache Schwingungsanregungen überwunden werden, wobei das System die Potentialbarriere nicht unbedingt durch schrittweise Population benachbarter Schwingungsniveaus überwinden muss.

Der Strom, der die Anregung zum m -ten Niveau induziert, kann in folgender Form geschrieben werden:

$$I_m = \frac{2e\Delta_s\Delta_t}{\hbar\Delta} \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F+eV} P_m(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.27)$$

$P_m(\varepsilon)$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Adsorbat in dem m -ten angeregten Schwingungszustand auf der Potentialenergiekurve befindet, Δ_s und Δ_t sind die partiellen Höhen der Resonanzenergie Δ . Wenn der Potentialwall n Schwingungsniveaus hat und ein Elektron nur den Übergang von dem Grundzustand zum m -ten Zustand induziert ($m < n$), dann sind mehrere Elektronenprozesse nötig, um die Barriere zu überwinden. Für $|eV| \geq m\hbar\Omega$ kann das

Adsorbat die Barriere durch die kohärente Überlagerung von mehrfachen Sprüngen überwinden. Die Rate auf Grund solcher kohärenten Überlagerungen von mehrfachen Sprüngen ist

$R_{coh} \cong \left| \frac{I_m}{e} \right|^N$, $m \cdot N \geq n$, N ist Anzahl von Elektronen, die nötig sind, um die Barriere zu überwinden.

Die Manipulationsexperimente wurden in Rahmen dieser Arbeit mit Tunnelströmen im Pikoamperebereich durchgeführt. Der inelastische Tunnelstrom ist dabei näherungsweise $I_{inel} \approx 10^{-3} I_{el}$, das heißt, dass die Manipulationsexperimente bei sehr kleinen Strömen durchgeführt wurden. Dementsprechend ist das Modell des Heizens über kohärente schrittweise Anregungen geeignet als Erklärung für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente.