

Das Rastertunnelmikroskop eine „Pinzette für Atome“

Ludger Koenders

Neben der Abbildung der Struktur von Oberflächen mit atomarer Auflösung eröffnet das Rastertunnelmikroskop neue Möglichkeiten, um Materialien im atomaren Bereich zu verändern. Dabei wird die feine Metallspitze des Rastertunnelmikroskops als Bearbeitungsinstrument eingesetzt.

Die Entwicklung immer kleinerer Strukturen ist nicht nur auf die Halbleiterindustrie und entsprechende elektronische Bauelemente beschränkt. In zunehmenden Maße findet auch in der Mikromechanik eine stetig fortschreitende Miniaturisierung mechanischer Komponenten statt. Deshalb wird der Strukturierung von Materie bis hin zu atomaren Dimensionen heute ein beträchtliches wissenschaftliches Interesse gewidmet.

Die Schaffung derart kleiner Strukturen wird durch den Einsatz des Rastertunnelmikroskops (engl. „Scanning Tunnelling Microscope“ (STM) [1]) vorstellbar, das es erlaubt, einzelne Atome oder Moleküle auf Oberflächen sichtbar zu machen (siehe „Rastertunnelmikroskopie“). Im Gegensatz zum konventionellen Rasterelektronenmikroskop ist das Rastertunnelmikroskop nicht auf bestimmte Umgebungsbedingungen beschränkt, sondern lässt Untersuchungen von Oberflächen im Vakuum, in Luft und sogar in Flüssigkeiten zu. Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten erlauben es, Adsorptionsvorgänge, Oxidation und andere Prozesse sogar in ihrem zeitlichen Verlauf zu beobachten [2]. Selbst Materialien, die den elektrischen Strom nur schlecht leiten, wie Polymerketten oder biologische Strukturen, beispielsweise die DNA, konnten bereits ohne zusätzliche Präpara-

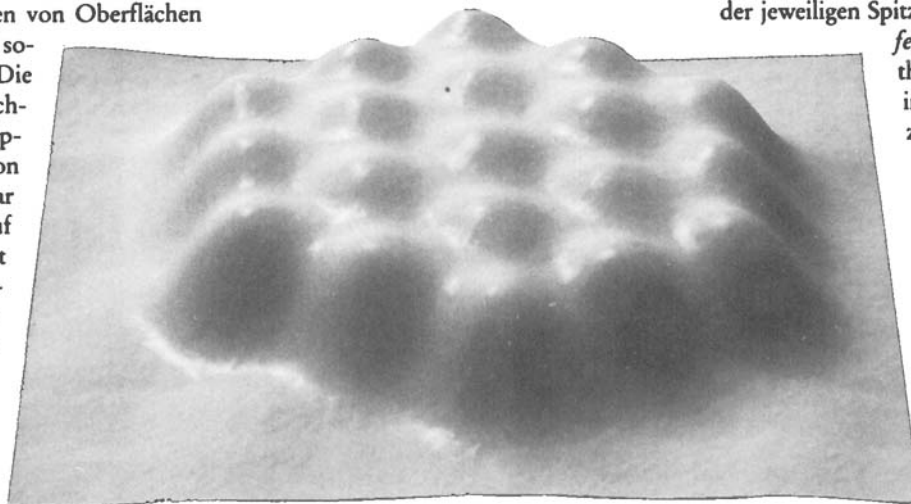
tionstechniken, etwa das Aufdampfen von Metallfilmen, sichtbar gemacht werden [3]. Durch geeignete Veränderungen des Instrumentes ist es möglich, andere physikalische Größen wie Kraft, elektrische Ladung, magnetische Momente sowie die Temperatur ortsaufgelöst zu messen und so ein mikroskopisches Bild des Verhaltens der entsprechenden Größe auf der Oberfläche zu erhalten [4, 5].

Oberflächenbearbeitung mit dem Rastertunnelmikroskop

Neben dem reinen Aufzeichnen von Oberflächenstrukturen mit atomarer Auflösung möchte man auch Veränderungen an der Oberfläche vornehmen können, und zwar möglichst ebenfalls im atomaren Bereich. Dazu wären Instrumente von der Art einer Pipette und einer Pinzette notwendig. Mit ei-

ner *Pipette* könnte man kleinste Mengen eines Materials auf eine Oberfläche bringen oder davon entfernen. Zur Bearbeitung einer Oberfläche wäre eine *Pinzette* oder eine *Graviernadel* erforderlich. Diese Instrumente können in Verbindung mit geeignet gewählten Parametern durch die feine Metallspitze des Rastertunnelmikroskops nachgeahmt werden. Mittels geeigneter Spannungen am Piezostellsystem kann man die Spitze so dicht an die Oberfläche heranzuführen, daß es gerade zur Berührung kommt. Bewegt man nun die Spitze, so werden Atome in den oberflächennahen Bereichen verschoben. Man *kratzt* Spuren in die Oberfläche. Dies wurde von Forschern von Philips in Eindhoven mit Spitzen aus Wolfram an Siliziumoberflächen durchgeführt [6]. Die *Kratzer* konnten anschließend mit der gleichen Metallspitze abgebildet werden. Neben dieser rein mechanischen Methode, bei denen die Kratzer von der jeweiligen Spitzenform abhängen, gibt es *feinere* physikalische Methoden, um Atome an und in Oberflächen zu modifizieren.

So wird beispielsweise der Tunnelspannung ein kur-



„Wackelpudding“ aus CO-Molekülen auf einer Platinoberfläche, „handgegossen“. (Foto von P. Zeppenfeld zur Verfügung gestellt.)

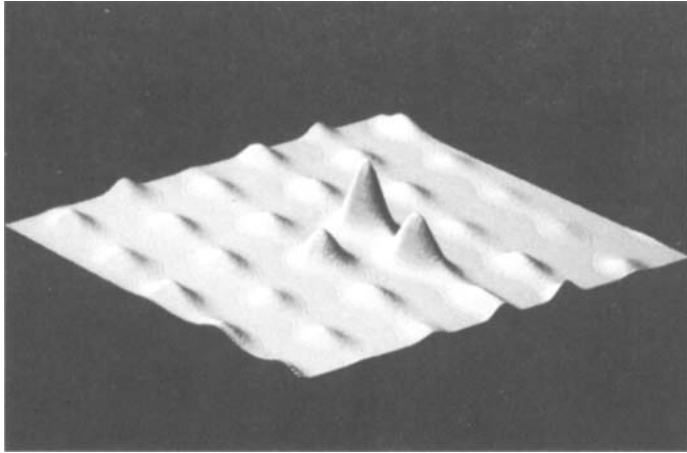
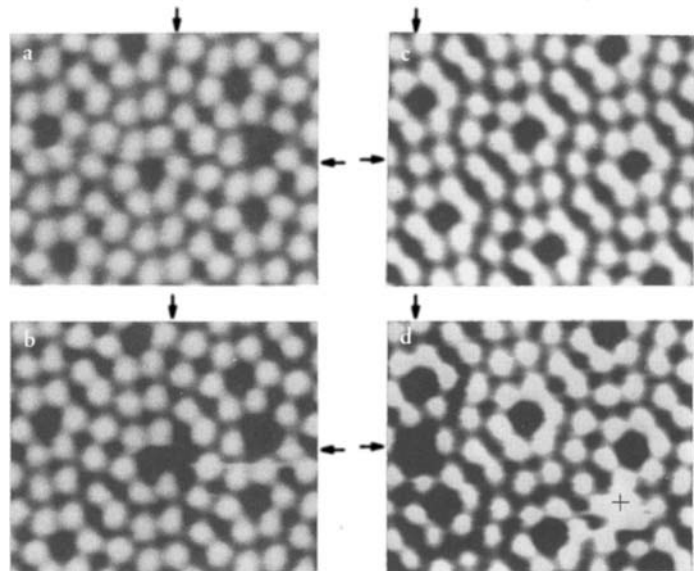


Abb. 1. Pseudo-3D-Darstellung einer Struktur, die mittels Spannungsimpuls einer WSe_2 -Oberfläche eingeprägt wurde. Die Erhebungen repräsentieren die atomare Struktur der Oberfläche. Der durch den Impuls beeinflusste Bereich beschränkt sich auf die drei größeren Erhebungen in der Bildmitte. (H. Fuchs et al. *Adv. Mater.* 3, 112, Fig. 2 (1991)).

Abb. 2. (Rechts) Extraktion und Deposition einzelner Siliziumatome an einer Silizium (111)-Oberfläche. Teilbilder (a) und (c) zeigen jeweils die relativ defektfreien Probenbereiche vor einem Spannungsimpuls. Die Pfeile kennzeichnen Atome, die durch



nachfolgende Impulse entfernt wurden. Die Wirkung eines Spannungsimpulses von $-4V$ bei einer Dauer von 10 ms ist in Teilbild (b) zu sehen. An der durch Pfeile gekennzeichneten Stelle erkennt man im Vergleich mit Teilbild (a) nur noch einen dunklen Fleck. Hier wurde ein Siliziumatom aus der Oberfläche entfernt. In Teilbild (d) tritt im Vergleich zu (c) ein zusätzliches Atom in der Nähe einer neu entstandenen Leerstelle auf (Spannungsimpuls $-6V$). (Bilder von H. Uchida zur Verfügung gestellt)

zer Spannungsimpuls überlagert. Ist dieser sehr kurz, so kann die Regelung nicht schnell genug folgen und die Spitze verharrt in ihrem Arbeitsabstand vor der Oberfläche. Aus dem kleinen Abstand und dem Spannungsimpuls ergeben sich aber außerordentlich hohe elektrische Felder von etwa 10 Millionen Volt pro Zentimeter zwischen Spitze und Probe. Damit können kleine Oberflächenbereiche verändert werden. Dies belegen Experimente von H. Fuchs und Kollegen [7] an WSe_2 -Oberflächen. Bei geeignet gewählten Parametern wurden dabei durch kurzzeitige Spannungsimpulse oberhalb einer gewissen kritischen Spannung jeweils nur drei benachbarte Atome der Oberflächenschicht modifiziert (Abbildung 1).

Weiter entfernt vom Ort des Spannungsimpulses befindliche Atome wiesen keine Veränderungen auf. Die so erzeugten Strukturen blieben sowohl unter Vakuumbedingungen als auch an Luft über Beobachtungszeiträume von einigen Stunden stabil. Die genaue Ursache für die induzierte lokale Änderung der Elektronendichte ist gegenwärtig noch nicht klar. Defekte, wie die Erzeugung von Leerstellen durch ein Entfernen von Atomen, lassen sich wohl ausschließen.

Neben diesen mehr elektronischen Veränderungen der Probenoberfläche treten bei Spannungsimpulsen auch Effekte auf, die mit einem Materialtransport verbunden sind.

Anlagerung von Atomen

So gelang es R. S. Becker u. a. [8] an den AT&T Bell Laboratorien mit Spannungsimpulsen gezielt einzelne Atome auf Oberflächen abzusetzen. Die Experimente wurden an Germaniumoberflächen im Ultrahochvakuum durchgeführt. Durch gezielte Spannungsimpulse konnten einzelne Germaniumatome auf die Oberfläche zurückgebracht werden. Diese waren zuvor bei einzelnen Kontakten zwischen Metallspitze und Probe, wie beispielsweise an hohen Stufen, auf die Spitze gelangt. Dies folgerten die Forscher aus der Tatsache, daß das Absetzen von Atomen nur mit Metallspitzen gelang, mit denen die Oberfläche zuvor einige Zeit abgerastert worden war. Mit frischen Metallspitzen und an untersuchten Siliziumoberflächen bei gleichen Parametern trat der Effekt nicht auf. Daß er allerdings auch an Siliziumoberflächen möglich ist, zeigen Untersuchungen von H. Uchida u. a. [13]. Hier benutzte man Spannungsimpulse von einigen Volt über Zeiten von etwa 10 Millisekunden. Hierbei können einzelne Atome aus der Oberflächenschicht entfernt werden (Abbildungen 2 a und b). Bei Verwendung anderer Parameter beobachtete man in unmittelbarer Nähe neben der entstandenen Leerstelle jeweils ein zusätzliches Atom (Abbildungen 2 c und d).

Für solche Effekte ist selbstverständlich die

Sauberkeit der Metallspitze sehr wichtig. So wurden die für Siliziumoberflächen benutzten Spitzen vor Gebrauch im Ultrahochvakuum einer thermischen Reinigung bei 1200 °C unterzogen. Danach noch verbleibende Verunreinigungen mußten durch einige Spannungsimpulse entfernt werden. Erst nach dieser Säuberung konnte das Entfernen und Absetzen einzelner Atome aus der Oberflächenschicht beobachtet werden.

Die Übertragung von Material der Spitze auf die Probenoberfläche beobachteten Rugar u. a. [9] bei Experimenten mit Spitzen aus Gold. Sie überlagerten der Tunnelspannung ebenfalls kurzzeitige Impulse von etwa 4 Volt über Zeitintervalle von 300 Nanosekunden und weniger. Dabei löste sich Material von der Spitze in Form von kleinen Goldtröpfchen ab und lagerte sich auf der Probenoberfläche an. Mit derselben Nadelspitze konnten danach die üblichen tunneltroskopischen Bilder aufgezeichnet werden. In Abbildung 3 ist das Ergebnis des Experiments zu sehen. Die auf diese Weise hergestellte Struktur hat einen Durchmesser von nur etwa drei milliardstel Metern. Wendet man nun weitere Spannungsimpulse an, so beobachtet man ein eigenartiges Verhalten (Abbildung 3 c-h). Die Analyse der Prozesse zeigt, daß bei einem Impuls über einem flachen oder konkaven Probenbereich Material von der Spitze auf die Probe übertragen wird. Hingegen findet man an Stellen konvexer Krümmung, daß Material

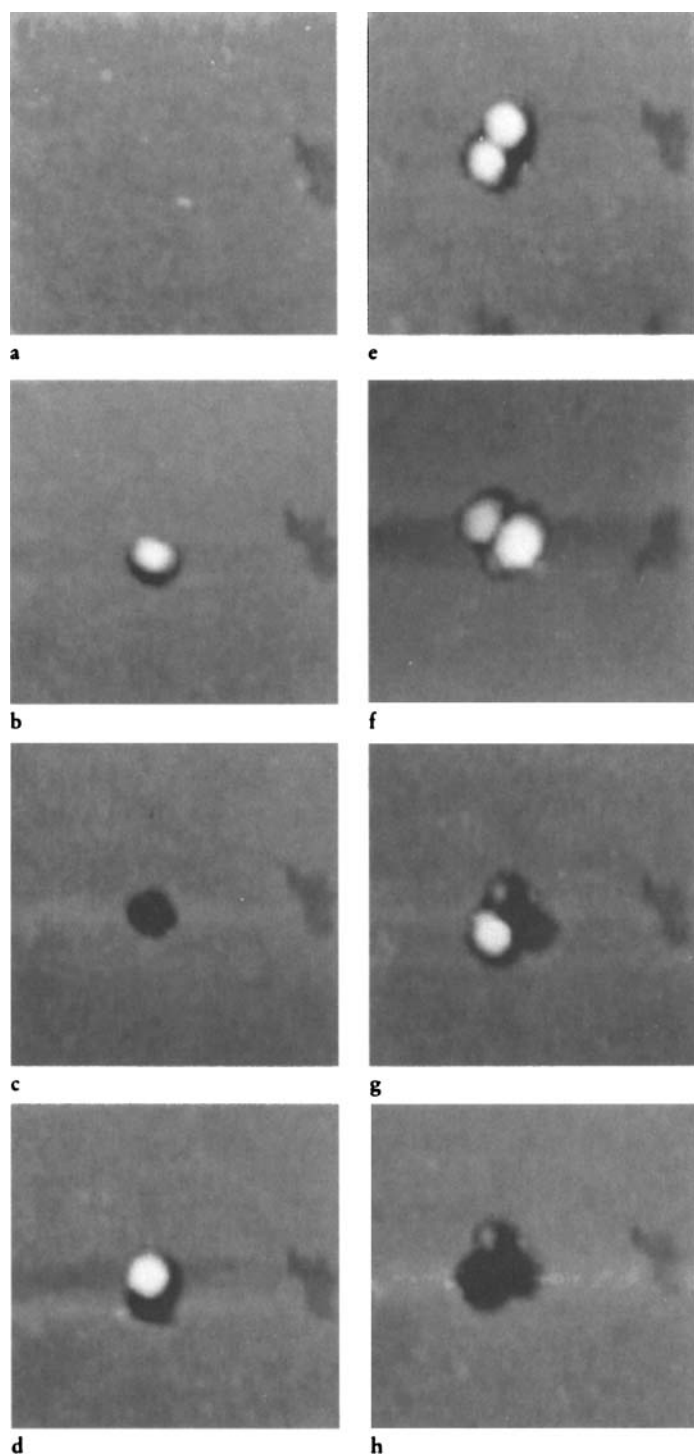


Abb. 3. Serie von Bildern über dem jeweils gleichen Probenbereich. (a) zeigt die reine Fläche vor der ersten Modifikation, (b) die durch einen Spannungsimpuls von -4 V bei einem Zeitintervall von 300 ns auf der flachen Oberfläche abgelagerte Struktur. (c) zeigt die Oberfläche nach einem weiteren Impuls über der höchsten Stelle. Die zuvor erzeugte Struktur verschwindet wieder. Zudem hinterläßt dieser Impuls eine Vertiefung. (d) (e) und (f) Oberfläche nach Spannungsimpulsen über der jeweils tiefsten Stelle auf der Probe. Dabei wird Material von der Spitze auf die Oberfläche übertragen. (g) und (h) weitere Impulse über der jeweils höchsten Stelle führen ebenfalls zur Entfernung von Material von der Oberfläche (c) (von M. J. Mamin, IBM, zur Verfügung gestellt).

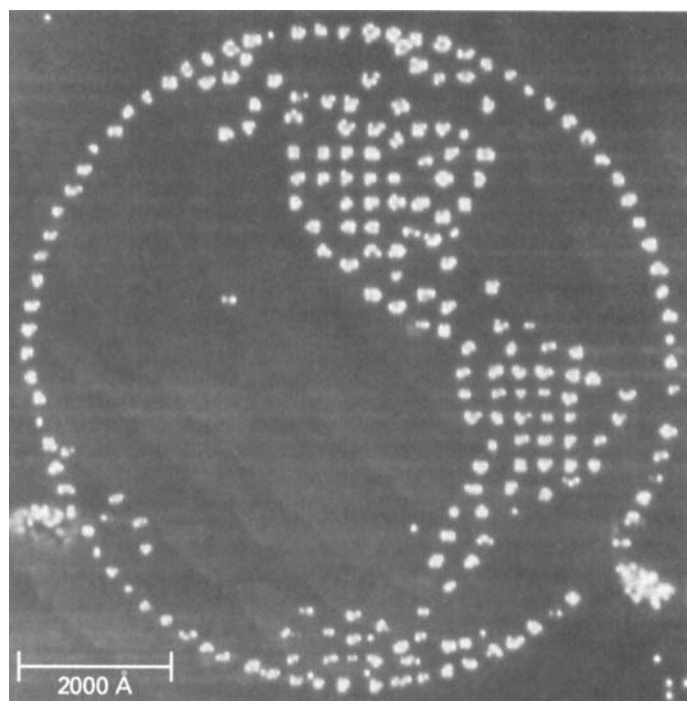


Abb. 4. Demonstration zur Stabilität der erzeugten Markierungen auf der Probe. Das Bild zeigt die Erdkugel mit den beiden amerikanischen Kontinenten. Bei den feinen Linien im Bild handelt es sich um monoatomare Stufen. Diese Struktur konnte 17 Tage lang beobachtet werden. Ein Einfluß durch Heizen der Probe war nicht erkennbar (von M. J. Mamin).

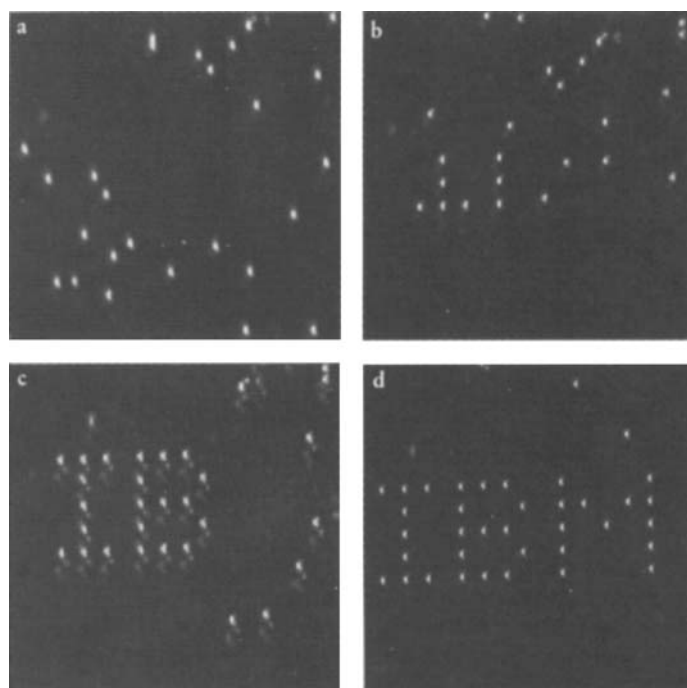


Abb. 5. Folge von tunnelmikroskopischen Bildern einer Nickeloberfläche nach der Adsorption von Xenonatomen bei 4 K. Die Grauskala korreliert mit den Steigungen auf der Oberfläche. Die atomare Struktur der Nickeloberfläche wurde nicht aufgelöst. (a) zeigt die Oberfläche nach der Adsorption, (b–d) sind Aufnahmen mit dem Rastertunnelmikroskop nach den im Text beschriebenen Modifikationen. Die Größe eines Buchstabens beträgt etwa 5 nm. (Aufnahme von D. M. Eigler, IBM, zur Verfügung gestellt)

von der Probe entfernt wird. Die mit diesem Schreibprozeß auf glatten Oberflächen erzeugten Strukturen sind sehr stabil. Experimente, bei denen die Probe nach dem Strukturieren bei 65 °C für 83 Stunden angelassen worden waren, wiesen keinerlei Veränderungen auf. Für die Erklärung dieses Phänomens werden derzeit verschiedene Modelle diskutiert. Die Autoren gehen dabei von einer Verdampfung von Spitzenmaterial im hohen elektrischen Feld aus. Dabei soll sich Material von der Spitze in Form eines Tröpfchens ablösen, während gleichzeitig durch das hohe elektrische Feld Material zur Spitze hin transportiert werden soll, das zur Regeneration der Spitze benutzt wird. Gegen dieses Modell spricht die Beobachtung, daß Experimente im Ultrahochvakuum nicht so gut reproduzierbare Ergebnisse lieferten. Zudem ist noch unklar, inwieweit sich Temperaturänderungen auf den Prozeß auswirken, die durch die kurzzeitig fließenden hohen Ströme induziert werden. Dessen ungeachtet konnten die Autoren aber mit ihrem Verfahren nahezu beliebige Strukturen erzeugen (Abbildung 4). Untersuchungen von T. Schaub u. a. [10] mit anderen Oberflächen und Spitzenmaterialien ergaben, daß der Vorgang auch mit Spitzen aus Platin und Eisen möglich ist, während Experimente mit Spitzen aus Nickel weniger erfolgreich waren.

Verschiebung einzelner Atome

Man kann aber nicht nur Material auf eine Oberfläche aufbringen oder entfernen. Mit der feinen Metallspitze des Tunnelmikroskops lassen sich auch einzelne Atome verschieben. Dies ergaben Experimente von D. Eigler u. a. [11] am IBM Forschungslaboratorium in San Jose. Unter extremen Vakuumbedingungen ($p < 10^{-10}$ mbar) und bei Temperaturen von 4 K kondensierten sie Xenonatome auf einer reinen Metalloberfläche. Ersteres, um eine Verunreinigung der gekühlten Probe durch Adsorption von Atomen aus dem Restgas zu verhindern. Die Temperatur von 4 K wurde benötigt, um Xenonatome auf der Metalloberfläche kondensieren zu können.

Die kondensierten Xenonatome werden durch van der Waalsche Kräfte (siehe „Van der Waalsche Kraft“) an die Oberfläche gebunden. Abbildung 5 a zeigt die tunnelmikroskopische Aufnahme einer Nickeloberfläche, nachdem Xenonatome kondensiert worden waren. Einzelne Atome der Nickeloberfläche konnten hierbei nicht aufgelöst werden. Die hellen Punkte in der Ab-

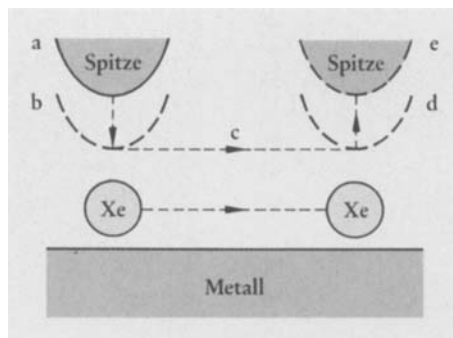


Abb. 6. Schematische Darstellung des durchgeführten Verschiebeprozesses. In (a) wird die Metallspitze direkt über einem Xenonatom positioniert. (b) Danach wird die Nadelspitze durch Wahl geeigneter Tunnelparameter näher an das Xenonatom herangebracht. (c) Bei richtiger Wahl des Abstandes folgt das Xenonatom der Bewegung der Spitze zu einer neuen Position. (d) Am Zielort wird die Metallspitze wieder zurückgezogen (von D. M. Eigler).

bildung können Stellen zugeordnet werden, an denen Xenonatome kondensiert sind (siehe „Tunnelmikroskopische Abbildung von Xenonatomen“). Die Amplitude beträgt hier nur weniger als zwei zehntel milliardstel Meter. Um diese Strecke mußte die Metallspitze zurückgezogen werden, damit der Tunnelstrom konstant blieb. Nach der Aufnahme des Bildes wurde die Metallspitze an ausgewählte Positionen mit Xenonatomen

gebracht. Hier wurde, wie in Abbildung 6 dargestellt, die Metallspitze über eine Veränderung der Regelparameter näher an die Oberfläche herangeführt. Danach bewegte man die Metallspitze in konstantem Abstand zu einem zuvor gewählten Ort. Durch eine erneute Veränderung der Parameter wurde der Abstand Spitze – Oberfläche wieder vergrößert. Mit dem richtigen Parameter für den Verstellweg konnten Xenonatome auf der Metalloberfläche gezielt verschoben werden.

Durch die Annäherung der Spitze wird die Bindung der Xenonatome zur Metalloberfläche etwas geschwächt, die Kraft zwischen Metallspitzenatom und Xenonatom dagegen etwas größer, so daß bei einer Bewegung der Spitze das Xenonatom auf der Metalloberfläche dieser Bewegung folgen kann. Vergrößert man den Abstand wieder, so wird die Bindung an die Oberfläche wieder stärker und das Xenonatom verharrt an dieser Position. Die Abbildungen 5 b–d zeigen den interessanten Bereich der Oberfläche nach einigen Schritten sowie das Endergebnis.

Damit bietet das Rastertunnelmikroskop die Möglichkeit, Atome auf glatten Oberflächen zu verschieben. Neuere Untersuchungen derselben Forschergruppe ergaben, daß das Verfahren nicht nur auf Edelgasatome beschränkt ist. Es gelang CO-Moleküle und sogar Platinatome auf einer Platinoberfläche zu verschieben [12]. Abbildung 7 und 8 zeigen entsprechende Ergebnisse.

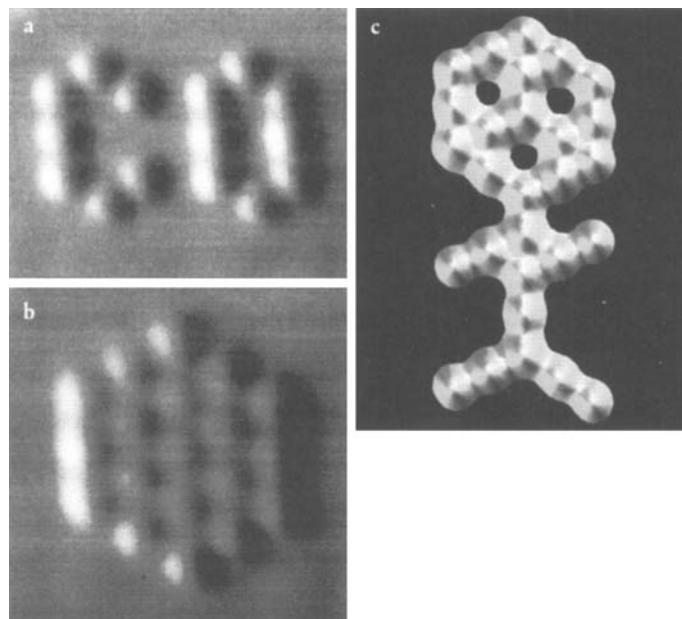


Abb. 7. Gezieltes Positionieren von CO-Molekülen mit der Metallspitze eines Rastertunnelmikroskops und einer Platinoberfläche. (a) „CO“ mit CO-Molekülen geschrieben. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Molekülen beträgt 0,48 nm. (b) Hexagonale Insel aus CO-Molekülen. (c) „Molekularmännchen“ aus 28 CO-Molekülen. Größe 4,5 nm von Kopf bis zu den Füßen (von D. Eigler, IBM, zur Verfügung gestellt).

Für ein Verschieben von Atomen sind störungsfreie Oberflächen eine notwendige Voraussetzung. Defekte, wie etwa Störstellen, Leerstellen und Stufen können die Bewegung erschweren oder sogar verhindern. Dies wird in Abbildung 9a und 9b verdeutlicht. Hier wurden CO-Moleküle auf Platinoberflächen zunächst mit einer Tunnelspannung von $-0,1$ V bei einem Tunnelstrom von $1,0$ nA beobachtet. Danach erfolgte die Aufzeichnung mit einem zehnfach größeren Tunnelstrom.

Beim Vergleich der beiden Abbildungen fallen zwei Stellen auf, an denen im ersten Bild Erhebungen zu sehen sind. Hier wurden CO-Moleküle durch die bei höherem Tunnelstrom nähere Metallspitze aus dem Beobachtungsbereich herausgeschoben. Diesen Prozeß erklärt man folgendermaßen. Ist die Metallspitze beim Abfahren einer Linie noch nicht nahe genug am betreffenden Adsorbatatom, um dieses beeinflussen zu können, so wird nur der durch das Adsorbatatom gestörte Probenbereich abgebildet. Bei einer der danach folgenden Linien kommt die Metallspitze schließlich nahe genug heran und kann das CO-Molekül bis auf die nächste stabile Position stoßen. Dort verbleibt das Molekül, bis die Metallspitze auf einer der folgenden Linien wieder nahe genug herankommt. Auf diese Weise wird das CO-Molekül aus dem abzubildenden Bereich herausgeschoben.

Der Vergleich der beiden Abbildungen zeigt, daß der Vorgang nur an solchen Stellen beobachtet werden konnte, an denen sich die CO-Moleküle nicht unmittelbar neben einem Defekt der Metalloberfläche befinden. An solchen Stellen ist möglicherweise eine größere Kraft und damit ein kleinerer Abstand der Spitze zur Oberfläche erforderlich. In der Abbildung 9 b sind Spuren der Bahn der CO-Moleküle zu sehen. Verbunden mit der höheren Tunnelstromstärke sind hier auch die Atome der Platinoberfläche zu sehen.

Systematische Untersuchungen zur Verschiebung von Atomen auf Oberflächen ergaben, daß erst bei Unterschreiten eines gewissen Abstandes zwischen Metallspitze und Oberfläche, der durch den zugehörigen Tunnelleitwert oder -widerstand (siehe „Rastertunnelmikroskopie“) charakterisiert werden kann, ein Verschieben des Adsorbatoms erfolgt. Einen Einfluß auf die Bewegung durch die elektrischen Felder zwischen Metallspitze und Probenoberfläche konnten die Autoren durch Experimente ausschließen, in denen der gleiche Abstand mit anderen Spannungs-

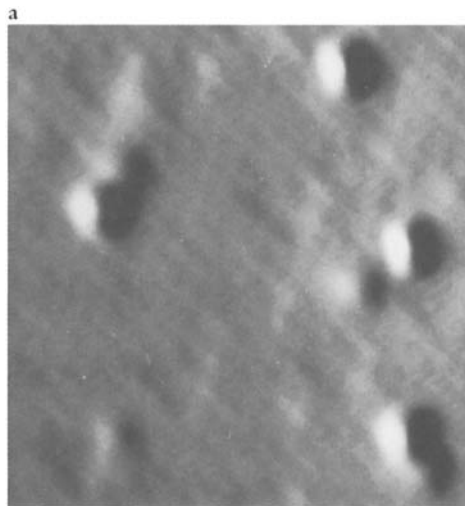
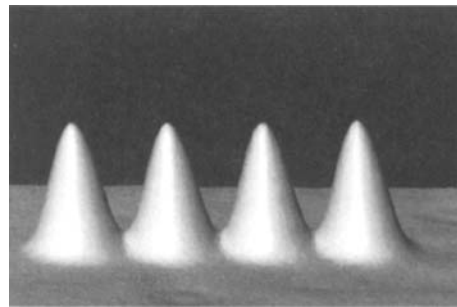


Abb. 8. Anordnung von Platinatomen zu einer linearen Kette auf einer Platinoberfläche. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen beträgt $1,1$ nm. Die beobachtete Höhe der Atome ist mit $0,154$ nm kleiner als die Höhe einer monoatomaren Stufe auf einer Pt(111)-Oberfläche, die $0,226$ nm beträgt (von D. Eigler, IBM, zur Verfügung gestellt).

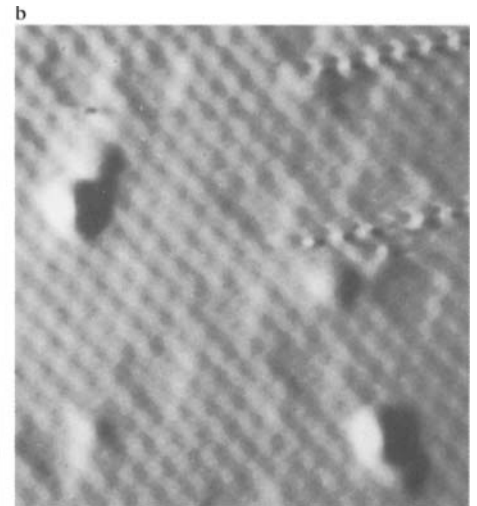


Abb. 9. Abbildungen einer Platinoberfläche (5×5 nm²). Die Tunnelspannung war für beide Aufnahmen dieselbe. In (a) wurde im Konstant-Strom-Modus mit $I = 1,0$ nA aufgezeichnet. Für Abbildung (b) wurden 10 nA benutzt. Die vier dominanten Erhebungen werden einzelnen CO-Molekülen zugeordnet. Bei den kleineren Erhebungen geht man von Störungen der Oberfläche aus. Die beiden oberen Moleküle auf der rechten Seite in Teilbild (a) werden durch die Bewegung der Tunnelspitze bei höherem Tunnelstrom aus dem Bildbereich herausgestoßen (von P. Zeppenfeld zur Verfügung gestellt).

und Stromwerten eingestellt wurde. So muß für das Verschieben von Xenonatom auf Nickeloberflächen der Tunnelwiderstand kleiner als 8 MOhm sein, für CO-Moleküle auf Platinoberflächen kleiner als 500 kOhm und für Platinatome auf Platin sind sogar Werte von 20 kOhm notwendig. Bei konstanter Tunnelspannung von 100 mV entspricht dies Tunnelstromstärken von 12 nA, 200 nA beziehungsweise 5 μ A. Die daraus abgeleiteten erforderlichen Abstände zwischen Spitze und Oberfläche weisen auf van der Waalsche Kräfte hin, die zwischen dem Atom an der Metallspitze und dem Xenonatom wirksam werden müssen, um eine Bewegung zu ermöglichen.

Zusammenfassung

Die beschriebenen Experimente zeigen, daß es mit dem Rastertunnelmikroskop möglich ist, Atome oder Moleküle auf reinen und glatten Metalloberflächen gezielt anzulagern oder zu verschieben. Bei einem Einsatz von Spitzen aus unterschiedlichen Metallen wäre so beispielsweise ein Aufbau von neuen Materialien möglich. Ferner könnten sogar Materialien mit völlig neuen „abstimmbaren“ Eigenschaften hergestellt werden. Im Bereich der Halbleiterschichtstrukturen ist das mit Hilfe des Aufdampfens einzelner Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie heute bereits Realität – ein faszinierender Gedanke.

Rastertunnelmikroskopie

Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie ist relativ einfach. Eine feine Metallnadel wird dicht an eine elektrisch leitende Oberfläche herangebracht. Bei sehr kleinen Abständen von etwa 0,5 nm zwischen Metallspitze und Probenoberfläche überlappen die quantenmechanischen Wellenfunktionen der Spitze und der Probe, die im Vakuumbereich exponentiell abfallen (Abbildung). Aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffektes können Elektronen von einem Material ins andere gelangen und umgekehrt. Legt man zwischen Probe und Spitze eine externe Spannung an, die bei Metalloberflächen etwa 0,1 V und bei Halbleiteroberflächen ungefähr 2 V betragen muß, so fließt über den äußeren Stromkreis ein resultierender Tunnelstrom von etwa 1 nA. Die Richtung des Stroms hängt von der gewählten Polarität der Spannung ab. Für eine negative Spannung an der Probe tunnelt hauptsächlich Elektronen aus besetzten Energieniveaus der Probe in unbesetzte Energieniveaus der Spitze. Bei positiver Spannung an der Probe ist dies umgekehrt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang kann man aus dem Grad der Überlappung der Wellenfunktionen der beteiligten Energieniveaus und deren Besetzungswahrscheinlichkeit (Fermi-Dirac-Verteilung) unter Berücksichtigung der Energieerhaltung berechnen. Daraus ergibt sich bei kleinen Spannungen U eine lineare Abhängigkeit zwischen Stromstärke I und angelegter Spannung sowie eine exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwi-

schen Metallspitze und Probenoberfläche d

$$I \sim U e^{-2\kappa d} \quad (1)$$

Die Konstante κ hängt von der mittleren Barrierenhöhe $\Phi = (\Phi_{\text{Spitze}} + \Phi_{\text{Probe}})/2$ ab und ist durch

$$\kappa = \left(\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi - e_0 |U|) \right)^{1/2} \quad (2)$$

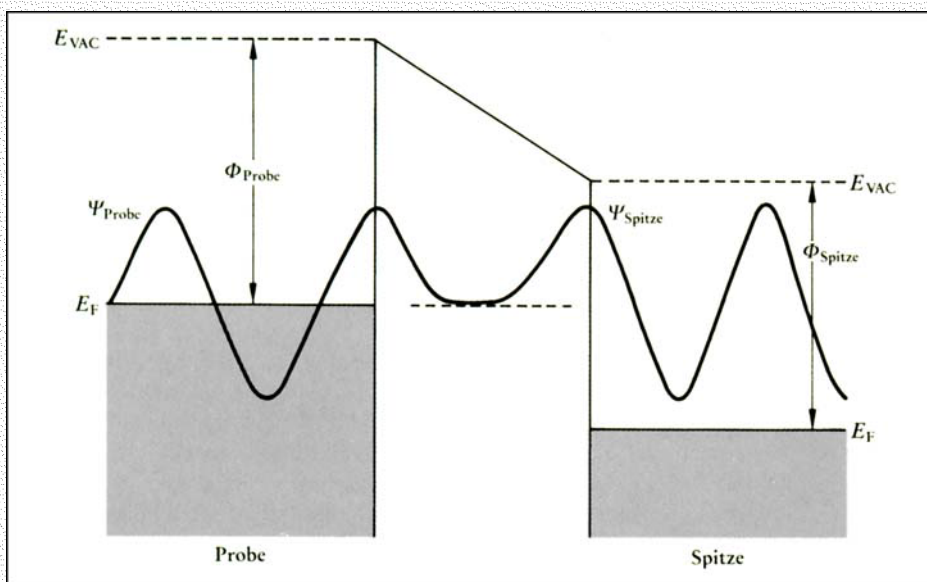
gegeben. Tunnelwiderstand bzw. -leitwert hängen also nur von d und κ ab.

Mittels piezoelektrischer Stallelemente (x, y, z) kann man die Metallnadel nahe genug an die Oberfläche bringen und auch über die Oberfläche führen. Dabei führen kleinste Änderungen im Abstand durch beispielsweise eine Stufe aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit zu merklichen Änderungen im Tunnelstrom. Vielfach benutzt man dabei den Tunnelstrom zur Regelung des Abstandes zwischen Metallspitze und Probenoberfläche. Das hierfür am Stallelement erforderliche Regelspannungssignal ist ein Maß für die Topographie der Oberfläche. Die Möglichkeit, mittels piezoelektrischer Elemente Auslenkungen im Bereich von Bruchteilen von Atomdurchmessern einzustellen, liefert in Verbindung mit der feinen Nadelspitze und der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand eine sehr hohe Auflösung in der Richtung senkrecht als auch parallel zur Oberfläche. Damit steht den Forschern ein Instrument zur Verfügung, mit dessen Hilfe einzelne Atome auf Oberflächen sichtbar gemacht werden können.

Van der Waalssche Kraft

In Atomen sind elektrische Ladungen nicht starr an einen bestimmten Platz gebunden, sondern können sich periodisch bewegen. Das nach außen hin elektrisch neutrale Atom stellt somit bei genauerer Betrachtung einen Dipol mit veränderlichem elektrischen Moment dar, mit anderen Worten einen Oszillator. Sind zwei solcher Oszillatoren nahe benachbart, so tritt zwischen ihren elektrischen Ladungen eine Wechselwirkung auf. Als Folge davon werden Kräfte wirksam, die man als van der Waalssche Kräfte bezeichnet. Sie können aus der Änderung der Gesamtenergie zweier benachbarter Atome gegenüber dem Zustand völliger Trennung abgeleitet werden und sind rein quantenmechanischer Natur (D. I. Blochinzew „Grundlagen der Quantenmechanik“, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt 1977). Klassisch sollten die oben erwähnten Oszillatoren am absoluten Nullpunkt der Temperatur nicht mehr schwingen und somit auch keine Wechselwirkung aufeinander ausüben. Quantenmechanisch verbleiben aber noch die Nullpunktsschwingungen. London fand für die Abhängigkeit des Wechselwirkungspotentials vom Abstand R der atomaren Dipole $U \sim R^{-6}$.

Die Wechselwirkungsenergie liegt im Bereich zwischen 0,1 und 0,6 eV und ist somit wesentlich geringer als normale Bindungsenergie in Festkörpern. Die Bindungskräfte in kristallinen Edelgasen, wie beispielsweise in Xenonkristallen, beruht ausschließlich auf den van der Waalsschen Kräften.



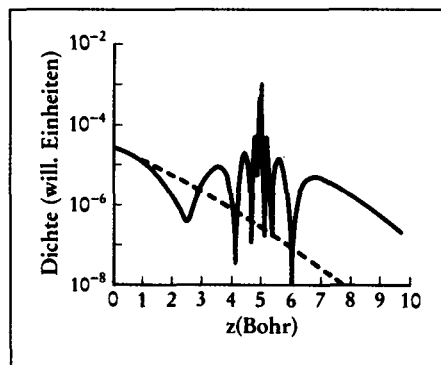
Schematisches Energieniveaudiagramm des Systems Metallspitze und Metalloberfläche. An der Probe liegt eine negative Spannung an. Dadurch ist das Vakuumenergieniveau, E_{vac} , der Probe gegenüber dem der Spitze erhöht. Sowohl in der Probe als auch in der Spitze sind die Niveaus bis zur Fermienergie E_F mit Elektronen besetzt. Die entsprechenden Wellenfunktionen werden im Vakuumbereich exponentiell gedämpft. Bei genügend kleinem Abstand zwischen Probe und Spitze können sich die Wellenfunktionen Ψ überlappen. Aus den besetzten Energieniveaus können Elektronen in unbesetzte Niveaus tunnelt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozeß hängt vom Abstand zwischen Probe und Spitze und von der Barrierenhöhe $\Phi = (\Phi_{\text{Spitze}} + \Phi_{\text{Probe}})/2$ ab.

Tunnelmikroskopische Abbildung von Xenonatomen

Bei einem Rastertunnelmikroskop folgt die Metallspitze nach der Theorie von Tersoff und Hamann (J. Tersoff und D. R. Hamann, Phys. Rev. B 31, 805 (1985)) bei kleiner Tunnelspannung und konstantem Tunnelstrom Linien konstanter Elektronendichte der Probe am Ort des Metallspitzenatoms bei der Fermienergie E_F . Die Bedingungen, unter denen ein Adsorbatatom mit dem Rastertunnelmikroskop beobachtet werden kann, sind davon abhängig, inwieweit es diese Elektronendichte ändert. Lang (Phys. Rev. Lett. 46, 842 (1981)) zeigte für einzelne Adsorbatome auf Metalloberflächen (Na, S, Cl, O), daß der kritische Parameter die durch das Adsorbatatom bedingte s- und p-artige Elektronendichte bei der Fermienergie ist. Nun liefert Xenon aber ähnlich wie andere Edelgasatome keinen Beitrag zur Elektronendichte am Fermienergielevel. Dies weiß man aus Photoemissionsexperimenten sowie Experimenten der Inversen Photoemission. In Photoemissionsexperimenten bestrahlt man Oberflächen mit monochromatischem ultravioletten Licht. Die dabei freigesetzten Elektronen, die aus besetzten Energieniveaus stammen, analysiert man hinsichtlich ihrer Energie. Hierbei beobachtete man, daß das höchste besetzte Energieniveau des Xenonatoms, das 5p Niveau, 6–8 eV unterhalb der Fermienergie des Metalls liegt (K. Wandelt, J. Vac. Sci. Technol. A 2, 802 (1984)). Bei der Inversen Photoemission bestrahlt man die Oberfläche mit monochromatischen Elektronen. Die beim Übergang dieser Elektronen in unbesetzte Niveaus frei werdende Energie wird in Form von Licht abgestrahlt. Dieses kann hinsichtlich der Wellenlänge analysiert werden. Für Xenon auf Ruthenium befindet sich das unbesetzte 6s Energieniveau des Xenons 4,5 eV oberhalb der Fermienergie (K. Wandelt, W. Jacob, N. Memmel und V. Dose, Phys. Rev. Lett. 57, 1643 (1986)). Aus der Kombination der beiden Experimente folgt, daß das adsorbierte Xenonatom selbst keine Energieniveaus in der Nähe der Fermienergie bereitstellt und somit nicht direkt mit dem Rastertunnelmikroskop beobachtbar ist.

Ändert sich aber durch die Anwesenheit des Xenonatoms die lokale Elektronendichte des Metalls, so müßte dies mit dem Rastertunnelmikroskop beobachtbar sein. D. Eig-

ler u. a. (D. M. Eigler, P. S. Weiss, E. K. Schweizer und N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. 66, 1189 (1991)) berechneten mit Hilfe der Modelle von Lang die Elektronendichte bei der Fermienergie für Xenonatome auf Nickel. Der berechnete Verlauf der Elektronendichte ist in der Abbildung als Funktion des Abstandes zur Metalloberfläche aufgetragen. Für die reine Metalloberfläche ist dies eine monoton abfallende Kurve (gestrichelt). Bei Anwesenheit eines Xenonatoms sieht dies völlig anders aus. Legt man den Schnitt direkt durch ein adsorbiertes Xenonatom, so kann man atomähnliche Oszillationen der Elektronendichte beobachten. Mit zunehmendem Abstand zeigt sich wiederum ein monotoner Abfall parallel zur Kurve für die reine Metalloberfläche. Durch die Anwesenheit eines Xenonatoms können die Elektronen des Metalls etwas weiter in den bislang verbotenen Bereich gelangen. Diese durch ein Xenonatom lokal induzierte Änderung der Elektronendichte an der Oberfläche des Metalls wird vom Rastertunnelmikroskop detektiert.



Halblogarithmische Darstellung des Verlaufs der Elektronendichte bei der Fermienergie als Funktion des Abstandes (1 Bohr = 0,053 nm) zur Metalloberfläche. Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf an der reinen Oberfläche wieder. Die durchgezogene Linie den Verlauf im Falle eines adsorbierten Xenonatoms. Der Schnitt verläuft hierbei durch die Mitte des Xenonatoms. (D. Eigler et al. Phys. Rev. Lett. 66, 1189, Fig. 2 (1991)).

Literatur

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).
- [2] R. Kliese, B. Röttger, D. Badt und H. Neddermeyer, Ultramicroscopy 42–44, 824 (1992).
- [3] T. P. Beebe, T. E. Wilson, D. F. Ogletree, J. E. Katz, R. Balhorn, M. B. Salmeron und W. J. Siekhaus, Science 243, 370 (1989).
- [4] P. K. Hamans und J. Tersoff, J. Appl. Phys. 61, R1 (1987).
- [5] H. Kumar Wickramasinghe, Spektrum der Wissenschaft, 62 (12/1989).
- [6] E. J. van Loenen, D. Dijkkamp, A. J. Hoeven, J. H. Lensink und J. Dieleman, Appl. Phys. Lett. 55, 1312 (1989).
- [7] H. Fuchs, Th. Schimmel, M. Lux-Steiner und E. Bucher, Ultramicroscopy 42–44, 1295 (1992).
- [8] R. S. Becker, J. A. Golovchenko und B. S. Schwarzenberger, Nature 325, 419 (1987).
- [9] H. J. Mamin, S. Chiang, H. Birk, P. H. Guethner und R. Rugar, J. Vac. Sci. Technol. B9, 1398 (1991).
- [10] T. Schaub, R. Wiesendanger und H. J. Güntherodt, Nanotechnology 3, 77 (1982).
- [11] D. M. Eigler und E. K. Schweizer, Nature 344, 524 (1990).
- [12] P. Zeppenfeld, C. P. Lutz und D. M. Eigler, Ultramicroscopy 42–44, 128 (1992).
- [13] H. Uchida, D. H. Huang, J. Yoshinobu und M. Aono, Surface Science 287/288, 1056 (1993).

Danksagung

Für die Bereitstellung von Originalfotos bedanke ich mich recht herzlich bei Don. M. Eigler, Peter Zeppenfeld, H. J. Mamin und Hironaga Uchida.



Der Autor:

Ludger Koenders, geb. 1954. Physikstudium in Duisburg (1978–1983). Diplom und Promotion (1989) über Adsorbate auf Oberflächen von III-V Verbindungshalbleitern. Seit 1989 Wissenschaftler im Labor Mikrostruktur-Meßsysteme der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig. Aufgabengebiet: Untersuchungen zum Einsatz von Rastertunnelmikroskopen in der Meßtechnik und Passivierung von Siliziumoberflächen.

Anschrift:

L. Koenders, Labor Mikrostruktur-Meßsysteme, Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig.