

UNIVERSITÄT REGENSBURG

FORTGESCHRITTENPRAKTIKUM

Versuch: Rastertunnelmikroskopie

Erik Fabrizzi, Fabian Tanzer



21. Mai 2021

Inhaltsverzeichnis

1 Fragen zur Vorbereitung	2
1.1 Rastersondenmikroskope	2
1.2 Piezoelektrische Effekt	2
1.3 Aufbau und Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops	3
1.4 Ultrahochvakuum	4
1.5 Geringe Temperaturen	4
1.6 Messmethoden	4
1.7 Herstellung von Spitzen	5
2 Durchführung	6
2.1 Über die Messungen	6
2.2 Graphit (HOPG)	6
2.2.1 Oberfläche-Topographie	6
2.2.2 Spektroskopie	7
2.3 Gold (Au)	8
2.3.1 Oberfläche-Topographie	8
2.3.2 Spektroskopie	9
2.4 Die Molybdändisulfidprobe (MoS_2)	10
2.4.1 Oberfläche-Topographie	11
2.4.2 Spektroskopie	11
3 Fazit	13

1 Fragen zur Vorbereitung

1.1 Rastersondenmikroskope

Man unterscheidet nach Art der Wechselwirkung folgende **Rastersondenmikroskope** (engl. scanning probe microscope, SPM):

- **Rastertunnelmikroskop** (RTM, engl. scanning tunneling microscope, STM):

Hierbei wird zwischen der Probe und Spitz einer Spannung angelegt und der Tunnelstrom gemessen. Dieser hängt exponentiell vom Abstand zwischen der Metallspitze und der elektrisch leitenden Probenoberfläche ab.

Vorteil: Sehr hohe räumliche Auflösung

Nachteil: Auf leitende Proben beschränkt

- **Rasterkraftmikroskop** (RKM, engl. atomic force microscope, AFM):

Hierbei wird „statt des Tunnelstroms die Kraft zwischen Spitz und Probe gemessen“[2]. Die Sonde wird also durch atomare Kräfte, normalerweise den Van-der-Waals-Kräften, mit Hilfe einer kleinen Blattfeder (Cantilever) ausgelenkt.

Vorteil: Es können auch elektrisch nicht leitende Proben betrachtet werden. So kann zum Beispiel in der Biologie auch in wässriger Lösung gearbeitet werden und damit auch an lebenden Zellen (vgl. [2, S.24]).

Nachteil: Durch Gebäudeschwingungen oder akustischen Schall kommt es zur Vibration des Cantilevers. Dies ist umso stärker, je näher die Resonanzfrequenz des Cantilevers erreicht wird. Manchmal wird ein Teil des Laserstrahls von der Probenoberfläche reflektiert und interferiert im Photodetektor mit dem Anteil, der vom Cantilever kommt.

- **Magnetkraftmikroskop** (engl. magnetic force microscope, MFM):

Im Gegensatz zum AFM werden beim MFM die magnetischen Kräfte zwischen der Sonde und Probe gemessen.

Vorteil: Sehr hohes Auflösungsvermögen

Nachteil: Die Sonde reagiert auf magnetische Streufelder der Probe, deren magnetische Eigenschaften untersucht werden können. Weist die Probe aber keine magnetischen Streufelder auf, kann das Magnetkraftmikroskop auch nichts messen. Außerdem können magnetische Felder in der Umgebung die Messung negativ beeinflussen.

- **Optisches Rasternahfeldmikroskop** (engl. near-field scanning optical microscope, SNOM):

Beim SNOM wird eine Spitz in das Nahfeld der Probe auf einen Abstand von ca. 1-10 nm gebracht und mit Hilfe eines Regelkreises auf konstantem Abstand gehalten.

Vorteil: Die Probe kann zerstörungsfrei untersucht werden. Es können chemische Informationen über die Probe erhalten werden, z. B. Raman-Effekt-Signale. Außerdem können aus der konventionellen optischen Mikroskopie bekannte Kontrastmechanismen genutzt werden.

Nachteil: Oft treten Artefakte auf und es kommt zu Schwierigkeiten bei der Auswertung der erhaltenen Daten. Es ergeben sich höhere Kosten als bei der konventionellen optischen Mikroskopie, da zusätzlich das Rastersonden-Prinzip angewendet werden muss. Es gibt noch theoretische Probleme bei der Beschreibung der Kontrastentstehung.

1.2 Piezoelektrische Effekt

Der Piezoelektrische Effekt (kurz: Piezoeffekt) beschreibt den Zusammenhang von mechanischer Spannung und elektrischen Oberflächenladungen bei Festkörpern. Es wird zwischen folgenden Arten unterschieden:

- direkter Piezoeffekt:

Bei der Verformung von Festkörpern treten mechanische Spannungen auf. Es bilden sich mikroskopische Dipole innerhalb der Elementarzellen, da es zur Verschiebung der Ladungsschwerpunkte kommt. „Die Aufsummierung über alle Elementarzellen des Kristalls führt zu einer makroskopisch messbaren elektrischen Spannung“[2, S.18]. „Dadurch entstehen auf der Oberfläche bestimmter Materialien elektrische Ladungen“[2, S.18].

- inverser Piezoeffekt:

Wird elektrische Spannung, also eine externes elektrisches Feld angelegt, so „... werden die Ionen in jeder Einheitszelle durch elektrostatische Kräfte so verschoben, dass sich der gesamte Kristall verformt“[2, S.18].

Durch den inversen Piezoeffekt werden die Piezoelemente gesteuert, welche die STM-Spitze bewegen:

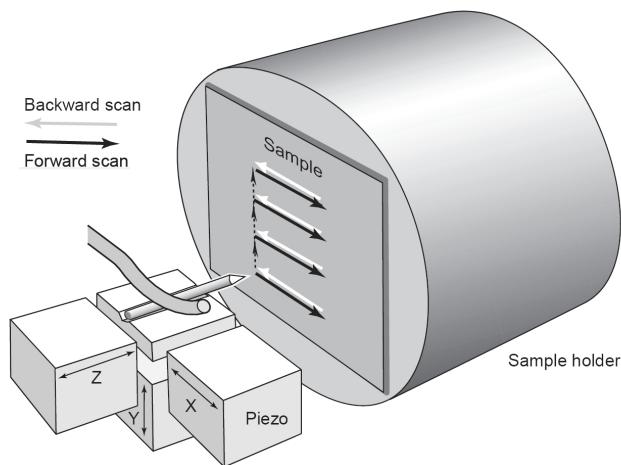


Abb. 1: Die Piezoelemente rastern die Spitze über die Oberfläche [2]

1.3 Aufbau und Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops

Das Rastertunnelmikroskop besteht aus einer Scanner-Einheit, welche von Piezoelementen angetrieben wird (s. Abb. 1). Diese Scanner-Einheit beinhaltet eine „... metallische Spitze, die im Idealfall nur ein Atom an der Spitze besitzt“[2, S. 12] und mit einem Bügel befestigt werden kann. Die Probe wird in einen Probenhalter gelegt. Dieser kann wiederum auf einer Schiene durch einen Motor bis auf einige Angström der Spitze genähert werden. Die Spitze wird über drei Piezoelemente bewegt (vgl. 1.2), welche über ein Computerprogramm gesteuert werden können. Um Vibrationen, wie zum Beispiel Gebäudeschwingungen, zu vermeiden, wird die Scanner-Einheit auf eine Steinplatte gestellt, die wiederum auf einem massiven Arbeitstisch liegt.

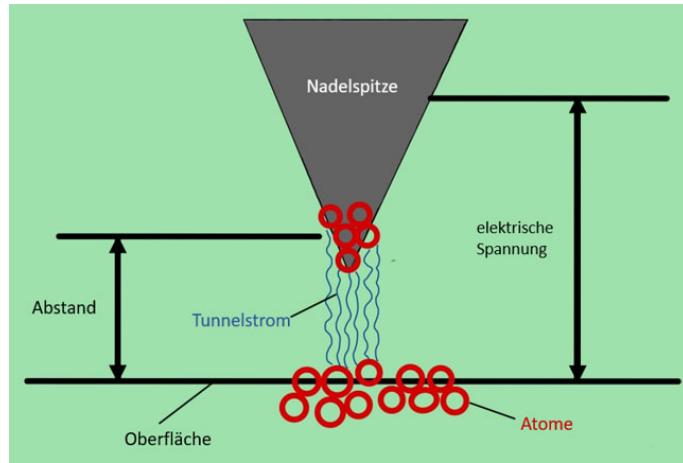


Abb. 2: Aufbau eines RTMs [1]

Die Spitze wird sehr nahe (bis auf einige Angström) an die Probe angenähert. Dann wird eine Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt. Die Quantenmechanik besagt nun, dass bei genügend kleinen Abstand Elektronen von der Spitze durch die Potentialbarriere (Luft) zur Probe tunneln können. Die Wahrscheinlichkeit für das Tunneln durch die Potentialbarriere ist durch den Transmissionskoeffizienten

$$T \propto \exp \left[-\frac{4a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \right] \quad (1)$$

gegeben. Also nimmt die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen durch eine Barriere zu tunneln exponentiell mit der Dicke a der Barriere ab (vgl. [2, S. 14]).

Bei Metallen nimmt der Tunnelstrom mit wachsender Distanz zwischen Probe und Spitzenspitze exponentiell ab und ist proportional zur Tunnelspannung U_T :

$$I_T \propto U_T \exp \left(-c_2 \sqrt{\phi d} \right) \quad \text{mit} \quad c_2 = 1,025 \text{ eV}^{-1} \text{ Å}^{-1} \quad (2)$$

Also kann man aus dem gemessenen Tunnelstrom den Abstand berechnen und damit die Probe untersuchen.

1.4 Ultrahochvakuum

Um spontane thermische aktivierte Bewegungen der Atome zu vermeiden, benötigt man tiefe Temperaturen im Bereich von einigen Kelvin. „Bei so tiefen Temperaturen kann man grundsätzlich nur im Ultrahochvakuum sinnvoll arbeiten, da sonst Wassermoleküle an der Oberfläche kondensieren“ [2, S. 25]. Außerdem würden die Probenoberflächen „... an Luft sofort mit Schmutzpartikeln verunreinigt werden“ [2, S. 51].

1.5 Geringe Temperaturen

Es wäre sinnvoll bei sehr geringen Temperaturen im Bereich von wenigen Kelvin zu messen, da dann die spontane thermische Bewegungen der Atome vermieden werden könnten.

1.6 Messmethoden

Ein Rastertunnelmikroskop bietet folgende Messmethoden:

- Topographischer Modus:
Bei diesem Modus wird die z-Position so verändert, dass der Tunnelstrom an jedem Messpunkt möglichst konstant ist.
- Modus konstanter Höhe:
Die z-Position wird nicht verändert und dabei der Tunnelstrom gemessen. Aus diesem lassen sich dann Informationen über die Oberflächenstruktur ermitteln.
- Spektroskopie:
„Die Position der Spitze wird relativ zur Oberfläche in allen drei Richtungen konstant gehalten“[2, S. 17]. Zu der bisherigen Gleichspannung U wird nun zusätzlich eine Wechselspannung an die Messspitze angelegt und der Tunnelstrom I gemessen. Die Gleichspannung U wird dann variiert. Für den Tunnelstrom I gilt näherungsweise:

$$I_T \propto \int_0^{eU} \rho_P(E_F - eU + \epsilon) \rho_S(E_F + \epsilon) d\epsilon \quad (3)$$

$$\rho_S = \text{const.} \Rightarrow \frac{dI}{dU} \propto \rho_P(E_F - eU + \epsilon) \quad (4)$$

Also ist bei einer flachen Zustandsdichte (DOS) der Spitze ρ_S die Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung $\frac{dI}{dU}$ proportional zur Zustandsdichte der Probe ρ_P .

1.7 Herstellung von Spitzen

Es gibt verschiedene Methoden zur Herstellung von Spitzen:

- Abreißen:
Ein Platin-Iridium-Draht wird mit einer Flachzange festgehalten. Jetzt wird ein Seitenschneider unter spitzem Winkel angesetzt und „... mit kräftigen Druck des Seitenschneiders der Draht ruckartig abgerissen“[2, S. 19].

Vorteile:

- Qualität fast so gut wie bei elektrochemischen Ätzen
- Langlebigkeit von Pt-Ir-Spitzen. „Platin gibt der Legierung chemische Stabilität und Iridium verleiht ihr Härte“[2, S. 19].
- Billiger und schneller als elektrochemisches Ätzen

Nachteile:

- Die Spitzen unterscheiden sich von Stück zu Stück in Form und Qualität.
- Etwas geringere Qualität als mit elektrochemischen Ätzen, aber dennoch gut

- elektrochemisches Ätzen:

Ein Wolframdraht wird mit einer Ringlektrode in einer KOH-Lösung geätzt.

Vorteile:

- Form von Wolframspitzen kann bei der Herstellung kontrolliert werden. Es ist also möglich mehrere ähnliche Exemplare zu erzeugen.

Nachteile:

- Können nur für begrenzte Zeit gelagert werden, da Wolfram an Luft schnell oxidiert

2 Durchführung

2.1 Über die Messungen

Messungen mit einem Rastertunnelmikroskop sind oft anspruchsvoll und werden durch eine Vielzahl von Umgebungsfaktoren beeinflusst. Auch die Handhabung des Mikroskops ist heikel: Schon ein Staubkorn, das auf der Messsonde liegt, kann die Ergebnisse verfälschen oder den Messvorgang unmöglich machen. In unserer Messreihe hatten wir bei der Analyse von Goldproben Glück und alle gesammelten spektroskopischen Informationen scheinen mit der Theorie übereinzustimmen. Auf der anderen Seite konnten wir keine zufriedenstellenden topographischen Bilder von Graphit- und MoSi-Oberflächen erhalten.

Nachdem wir eine Weile über die möglichen Gründe für solche Störungen beim Scannen diskutiert hatten, kamen wir zu dem Schluss, dass möglicherweise einige Partikel auf die Messsonde geschleudert wurden, die die Messwerte beeinträchtigten, und dass die eingebaute "CleanFunktion, die in der NanoSurf-Software implementiert ist, keine Hilfe war.

2.2 Graphit (HOPG)

2.2.1 Oberfläche-Topographie

Leider ist hier keine atomare Auflösung gelungen. Die Ursache ist wahrscheinlich, dass die Spitze nicht spitz genug oder verunreinigt war. Beim STM wirkt sich jede noch so kleine Verunreinigung oder Beschädigung der Spitze negativ auf die Messwerte aus. Zudem könnte auch noch die Probe verunreinigt gewesen sein. Betrachtet man die Probe bei kleinem Maßstab, so wird klar, dass die Messung sehr verrauscht ist. Vermutlich wurde die Spitze davor aus Versagen mit der Graphit Oberfläche in Kontakt gebracht.

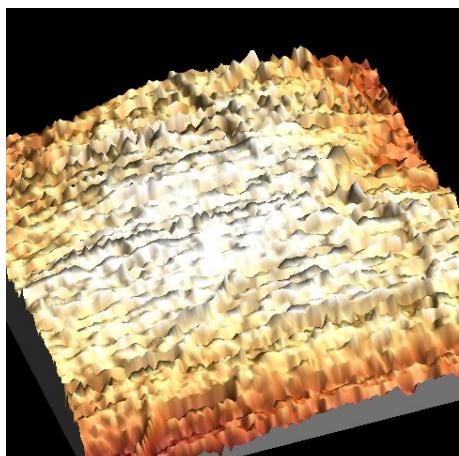


Abb. 3: 3D Topographie (Graphit)

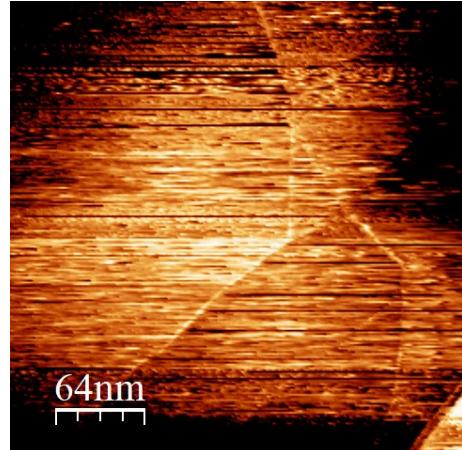


Abb. 4: 2D Topographie (Graphit)

Graphit hat eine hexagonale Struktur, wie man auf folgender Abbildung erkennen kann:

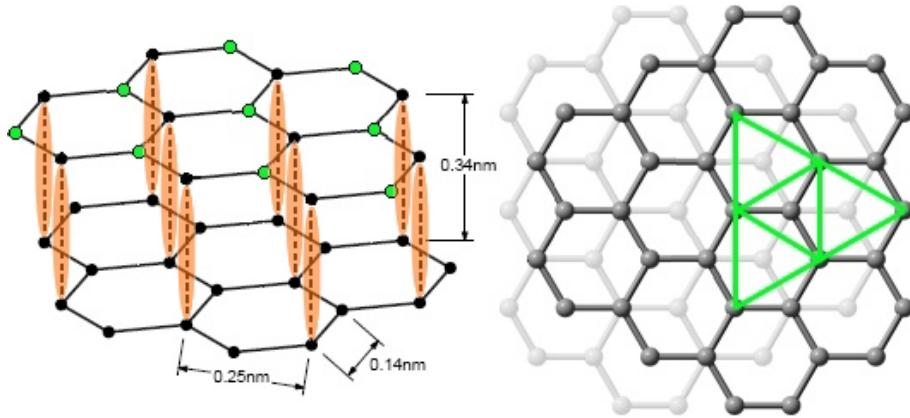


Abb. 5: links: Kristallstruktur von Graphit, rechts: Draufsicht [2]

Theoretisch hätte sich hier also ein Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen von ca. 0,25 nm messen lassen sollen. Um ein möglichst genaues Ergebnis zu erhalten würde man zum Beispiel zwischen dem ersten und sechsten Atom messen und dann durch 5 dividieren. Bei gut gelungenen Aufnahmen kann man sogar die 60° Winkel der gleichseitigen Dreiecke messen.

2.2.2 Spektroskopie

Bei Graphit ergibt sich wie erwartet annähernd eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie:

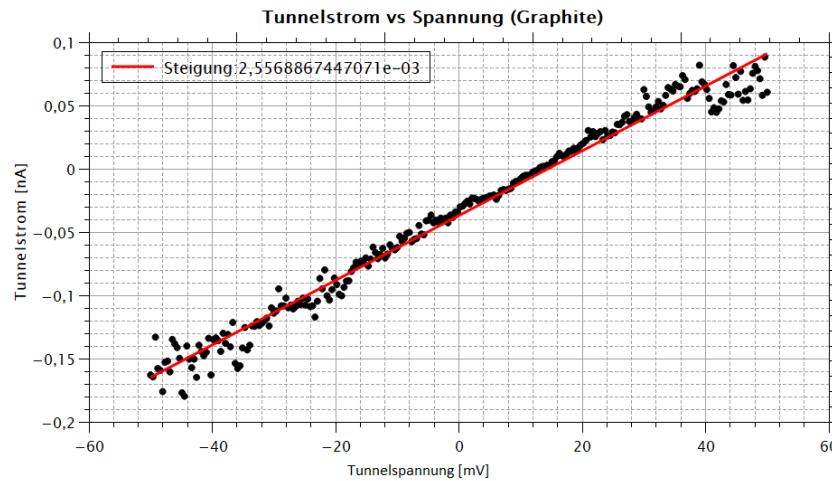


Abb. 6: Tunnelstrom in Abhängigkeit von der Tunnelspannung bei Graphit

Bei der Abhängigkeit der Messung des Tunnelstroms vom Abstand ergibt sich leider nur eine sehr ungenaue exponentielle Abhängigkeit:

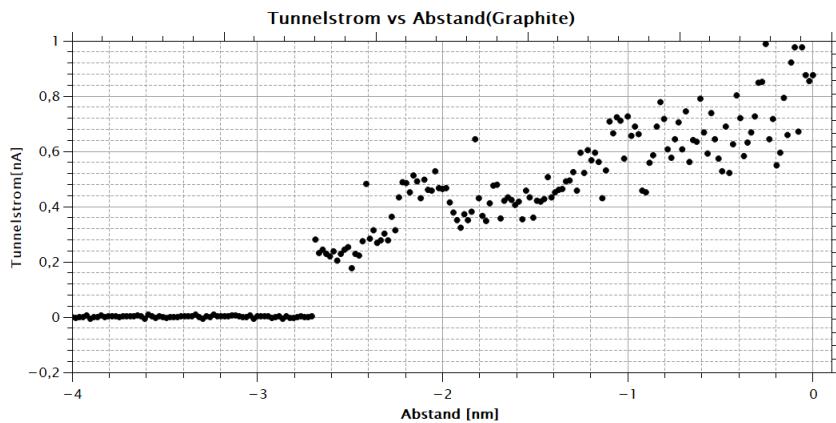


Abb. 7: Tunnelstrom in Abhängigkeit vom Abstand bei Graphit

Hier ist der Sprung bei -2,7 nm auffallend. Vermutlich liegt hier eine Potentialbarriere vor, die erst bei einem Abstand betragsmäßig kleiner als -2,7 nm überwunden werden kann. Dies könnte, wie oben bereits beschrieben, an einer Verunreinigung an der Spitze oder Probe liegen.

2.3 Gold (Au)

Gold ist eine sehr interessante Probe für die STM-Abbildung und -Analyse. Jedoch kann hier keine atomare Auflösung erzielt werden, da die Elektronen nahe der Fermi-Energie gleichmäßiger über die Oberfläche verteilt sind, als zum Beispiel bei Graphit.

2.3.1 Oberfläche-Topographie

Wie man an den topographischen Beispielen erkennen kann, ergaben die STM-Scans der Goldproben zufriedenstellende Ergebnisse

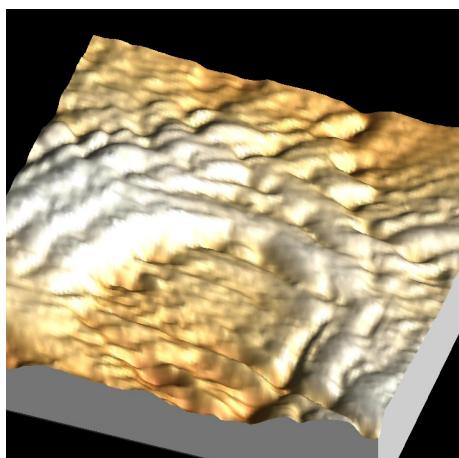


Abb. 8: 3D Topographie (Au)

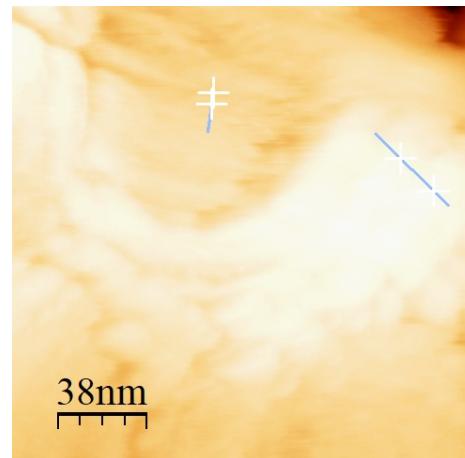


Abb. 9: 2D Topographie (Au) mit Profilmarkierung auf Stufen Beispiele

Bei der Analyse der Bilder konnten wir viele 1-Schicht-Stufen finden. Das ist etwas sehr Interessantes, das man beim STM-Scannen von Goldproben erkennen kann und das auch zeigt, dass die atomare Auflösung tatsächlich erreicht wird, zumindest solange es die z-Achsen-Auflösung betrifft.

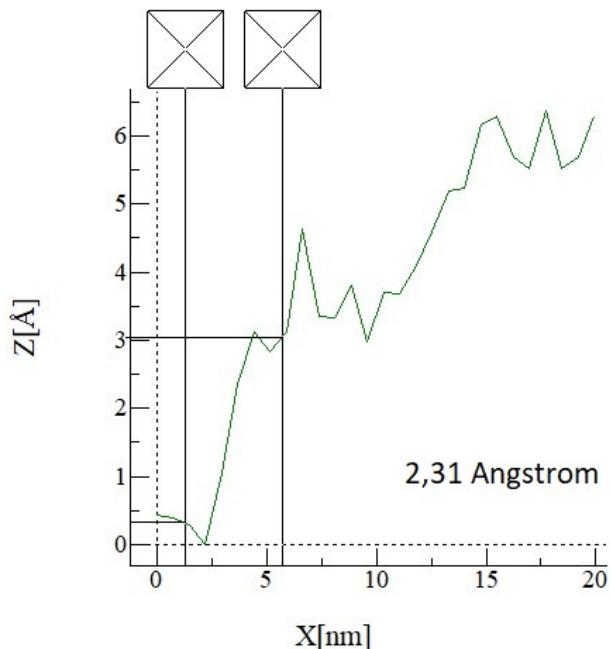


Abb. 10: Beispiel für Stufenhöhenmessung am Profil (Au)

Unsere Messungen ergaben eine durchschnittliche Stufenhöhe von $2,34 \text{ \AA}$, was mit dem theoretischen Wert von $2,36 \text{ \AA}$ übereinstimmt (wir haben 2 weitere Messungen mit $2,42 \text{ \AA}$ und $2,27 \text{ \AA}$ durchgeführt).

2.3.2 Spektroskopie

Wie bei allen Proben haben wir auch bei der Goldprobe sowohl Abstands- als auch Spannungsspektroskopie durchgeführt. Auch wenn die Kurve eine seltsame Form aufweist, die auf die bereits angesprochene Fehlerhaftigkeit der Sonde zurückzuführen sein kann, kann man in Abb. 11 deutlich die lineare Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Spannung erkennen, was wir von metallischen Materialien wie Gold erwarten.

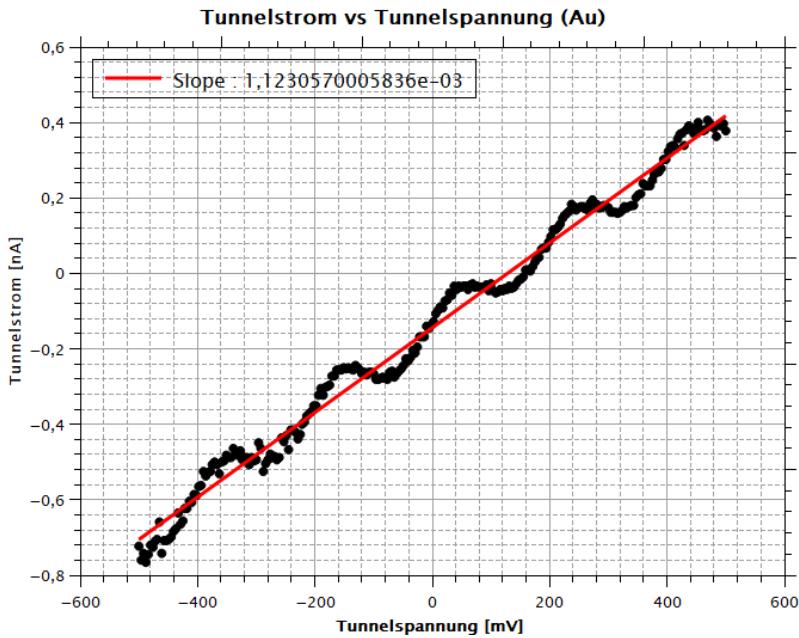


Abb. 11: Tunnelstrom in Abhängigkeit von der Spannung (Goldprobe), Oszillationsverhalten durch Sondenverunreinigung

Die Distanzspektroskopie (Abb. 12) wurde aufgezeichnet, indem man als Bezugspunkt den Sättigungsbereich der Kurve (kontaktnaher Bereich) nahm. Auch hier sind die Ergebnisse zufriedenstellend und man kann deutlich erkennen, dass die Kurve im Bereich von -0,4 bis -0,1 nm einen exponentiellen Verlauf aufweist.

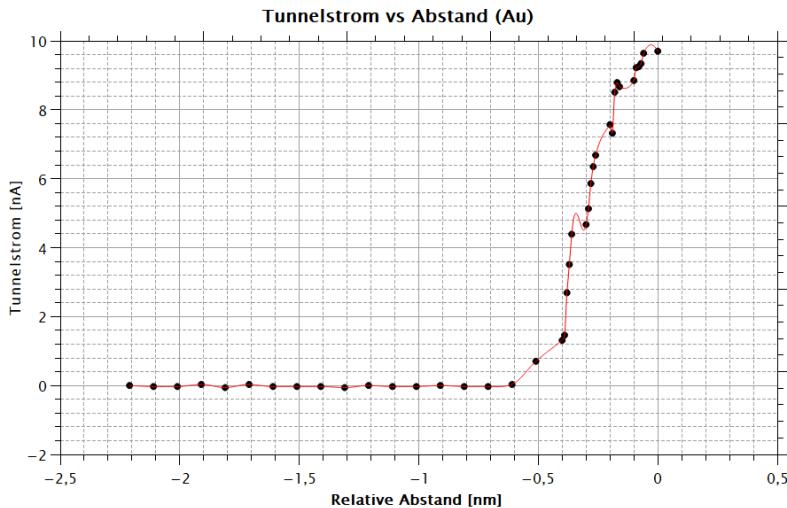


Abb. 12: Tunnelstrom in Abhängigkeit vom Abstand (Goldprobe)

2.4 Die Molybdandisulfidprobe (MoS_2)

Es konnte eine gute Auswertung bei den STM-Messungen von MoS_2 erzielt werden: Obwohl die topografischen Bilder von schlechter Qualität sind (Abb. 14), was sowohl an der schlechten Leitfa-

higkeit der Halbleiterprobe als auch an der problematischen Sonde liegt, war die spetroskopische Analyse sehr erfolgreich.

2.4.1 Oberfläche-Topographie

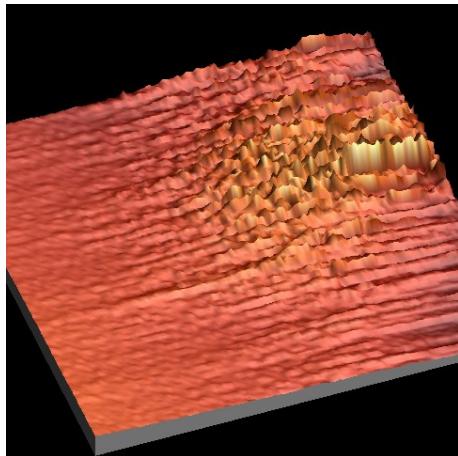


Abb. 13: 3D Topographie (MoS₂)

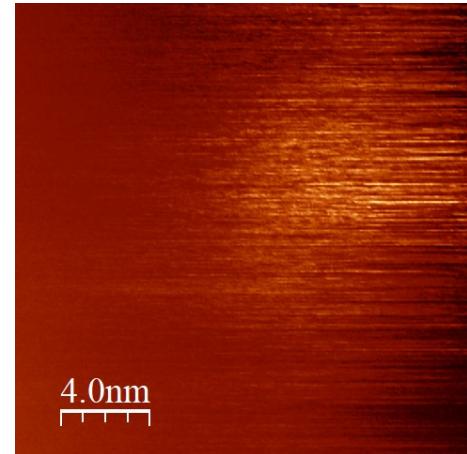


Abb. 14: 2D Topographie (MoS₂)

Die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Spannung (Abb. 15) zeigt deutlich das Verhalten eines Halbleiters: Die Kurve flacht für eine bestimmte Wertespanne ab, um nach einem bestimmten Schwellenwert wieder anzusteigen, was bedeutet, dass das Potential die materialspezifische Bandlücke überwunden hat.

2.4.2 Spektroskopie

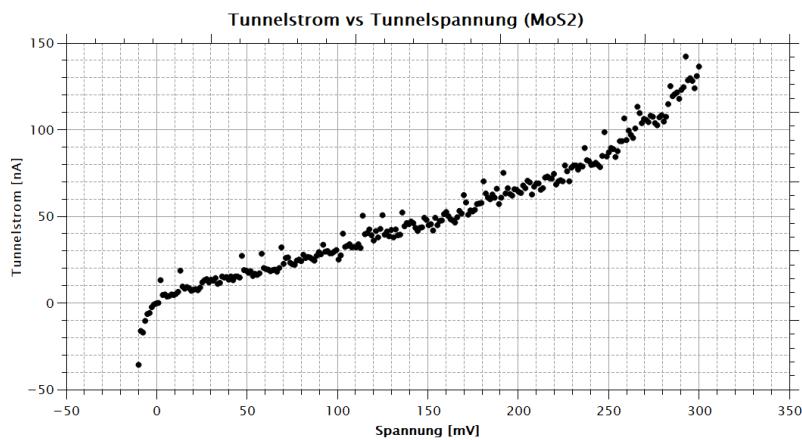


Abb. 15: Tunnelstrom in Abhängigkeit von der Spannung (MoS₂)

Obwohl die Software, die für die Spetroskopie-Messungen verwendet wurde, nicht viele Punkte in der Nähe des Sättigungsbereichs der Kurve gespeichert hat, kann man sehr gut erkennen, dass es eine exponentielle Tendenz am Ende der gemessenen Tunnelstrom-Abstand-Kurve (Abb. 16) gibt, was mit der Theorie übereinstimmt.

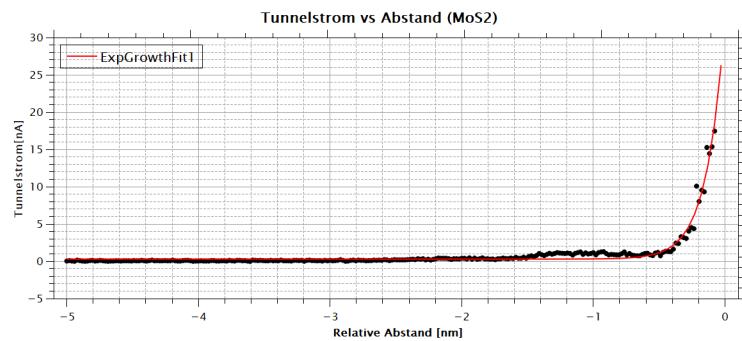


Abb. 16: Tunnelstrom in Abhängigkeit vom Abstand (MoS₂)

Auch hier wurde der Null-Wert in etwa auf den Sättigungsbereich der Kurve gesetzt.

3 Fazit

Wir sind mit der Messung der Gold-Probe und deren Genauigkeit sehr zufrieden. Leider konnten wir keine atomare Auflösung bei Graphit und Molybdändisulfid erzielen. Somit kann auch die Auswertung nicht komplett durchgeführt werden. Nichtsdestotrotz war es unsere erste physikalische Messung in einer derart kleinen Größenordnung. Dass dies mit einem doch so einfachen Versuchsaufbau und einem so kleinen Gerät klappt, faszinierte uns. Wir können den Versuch also durchaus empfehlen.

Abbildungsverzeichnis

1	Die Piezoelemente rastern die Spitze über die Oberfläche [2]	3
2	Aufbau eines RTMs [1]	4
3	3D Topographie (Graphit)	6
4	2D Topographie (Graphit)	6
5	links: Kristallstruktur von Graphit, rechts: Draufsicht [2]	7
6	Tunnelstrom in Abhängigkeit von der Tunnelspannung bei Graphit	7
7	Tunnelstrom in Abhängigkeit vom Abstand bei Graphit	8
8	3D Topographie (Au)	8
9	2D Topographie (Au) mit Profilmarkierung auf Stufen Beispiele	8
10	Beispiel für Stufenhöhenmessung am Profil (Au)	9
11	Tunnelstrom in Abhängigkeit von der Spannung (Goldprobe), Oszillationsverhalten durch Sondenverunreinigung	10
12	Tunnelstrom in Abhängigkeit vom Abstand (Goldprobe)	10
13	3D Topographie (MoS_2)	11
14	2D Topographie (MoS_2)	11
15	Tunnelstrom in Abhängigkeit von der Spannung (MoS_2)	11
16	Tunnelstrom in Abhängigkeit vom Abstand (MoS_2)	12

Literaturverzeichnis

- [1] <https://learnattack.de/schuelerlexikon/physik/rastertunnelmikroskop>.
- [2] Gerhard Kern. *Rastertunnelmikroskopie - Aufbau eines neuen Versuchs für das Fortgeschrittenenpraktikums.*