

Versuchsbericht
P422 Rastertunnelmikroskopie

Gabriel Remiszewski und Christian Fischer

durchgeführt am 2/3.11.2023

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Bedienung des Rastertunnelmikroskops	2
3 Gold-Probe	5
4 HOPG-Probe	10
5 Fazit	12
Literaturverzeichnis	13

1. Einleitung

Mithilfe eines Rastertunnelmikroskops (RTM) lassen sich Oberflächen von elektrisch leitfähigen Materialien atomar auflösen. Dies ist besonders nützlich, wenn z.B. die Oberflächenstruktur eines Materials untersucht werden soll. Bei einem RTM wird sich der quantenmechanische Tunneleffekt zunutze gemacht, indem zwischen abrasternder Messspitze und der zu untersuchenden Oberfläche eine Spannung angelegt wird, sodass sich die Fermi-Niveaus der Messspitze und der zu untersuchenden Oberfläche gegeneinander verschieben, womit ein Tunnelstrom messbar wird. Dieser gemessene Tunnelstrom dient dann in zwei verschiedenen Betriebsmodi des RTMs zur Darstellung der Elektronenverteilung an der Oberfläche des zu untersuchenden Materials, womit Rückschlüsse auf dessen Oberflächenstruktur getroffen werden können.

In diesem Versuch soll die Funktionsweise und die technische Umsetzung eines RTMs verstanden werden. Außerdem soll der Umgang mit einem RTM erlernt werden, indem eine Gold-Probe und eine HOPG-Probe (hochgeordnetes pyrolytisches Graphit) mikroskopiert werden. Hier ist insbesondere das Ziel, die Oberfläche des HOPGs mit atomarer Auflösung abzubilden, um die Eichung der RTM-Piezos zu überprüfen.

2. Bedienung des Rastertunnelmikroskops

Bei der Versuchsdurchführung wird ein RTM mit einem externen Controller und der zugehörigen Software **Easyscan 2** verwendet. Der Experimentierplatz ist in Abb. 1 gezeigt.

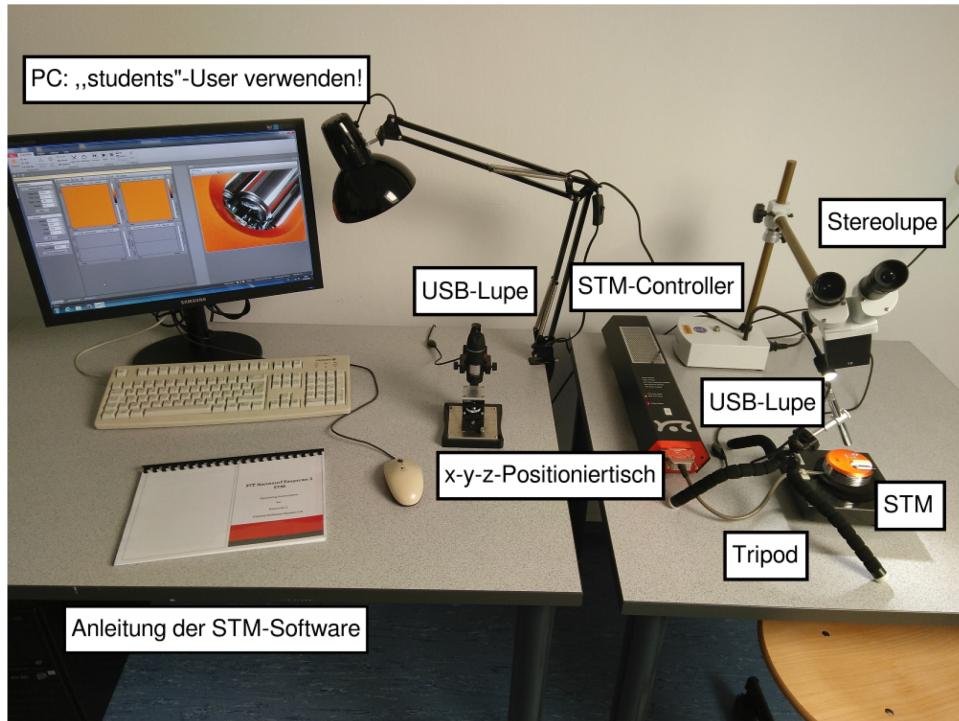


Abbildung 1: Experimentierplatz mit RTM und dem notwendigen Zubehör (Quelle: [4])

Um mit dem RTM arbeiten zu können, wird der RTM-Controller über einen Kippschalter eingeschaltet. Anschließend wird der beistehende Rechner hochgefahren, um die für den RTM-Controller benötigte Software **Easyscan 2** zu öffnen. Außerdem ist der Arbeitsbereich mit den Eingabegeräten des Rechners (Tastatur und Maus) auf einem anderen Tisch als das RTM platziert, sodass die vielen Berührungsstellen der Hände, Arme, Füße und Beine mit dem Tisch während der Bedienung der Software keinen Einfluss auf die Arbeitsweise des RTMs haben. Ohnehin ist das RTM auf einem schwingungsdämpfenden Körper befestigt, um den Einfluss von Vibrationen auf die Messungen zu verringern, allerdings hat sich bei der Versuchsdurchführung tatsächlich gezeigt, dass leichte Zusammenstöße mit dem RTM-Tisch zu kurzzeitigen Ausreißern während eines Messprozesses führen, weshalb eine Aufteilung der beteiligten Arbeitsgeräte definitiv sinnvoll ist.

Auf dem Tisch mit dem Rechner ist zudem eine USB-Lupe positioniert, mit der die verwendeten Proben und Spitzen auf ihre Qualität untersucht werden können. Für diese USB-Lupe wird eine separate Software verwendet.

Das RTM weist eine Öffnung auf, in welche die Spitze und Probe eingesetzt werden können. Diese Öffnung ist mit einer Schutzhülle abgedeckt, welche aber für die Versuchsdurchführung entfernt werden kann. Darüber hinaus wird eine weitere USB-Lupe (montiert auf einem Dreibein) auf die Öffnung des RTMs gerichtet, um später die Annäherung der Probe an die Spitze beobachten zu können. Das resultierende Bild dieser USB-Lupe kann in **Easyscan 2** dargestellt werden.

Die Proben, der Spitzendraht und das benötigte Zubehör befindet sich in einer Box (siehe Abb. 2). Wenn eine bestimmte Probe untersucht werden soll, wird zunächst der Probenhalter mit Isopropanol gereinigt. Ebenso wird die Rückseite der Probe mit Isopropanol gereinigt, bevor sie mit der Probenpinzette auf dem Probenhalter magnetisch befestigt wird. Vor einer Messung wird immer die zu untersuchende Probe unter der USB-Lupe betrachtet. Die Messspitze wird mit einem Seitenschneider aus einem Platin-Iridium-Draht zugeschnitten. Die angefertigte Messspitze wird ebenfalls unter der USB-Lupe auf ihre grobe Qualität hin betrachtet. Um die Spitze handzuhaben, wird eine Spaltenpinzette benutzt. Um eine Spitze unter der USB-Lupe zu untersuchen, kann diese in einem separaten RTM-Innenleben befestigt werden.

Nun kann die angefertigte Messspitze in dem RTM befestigt werden. Anschließend kann der Probenhalter mit der zu untersuchenden Probe auf die Kontaktstellen des *Stick-Slip*-Piezos gelegt werden.

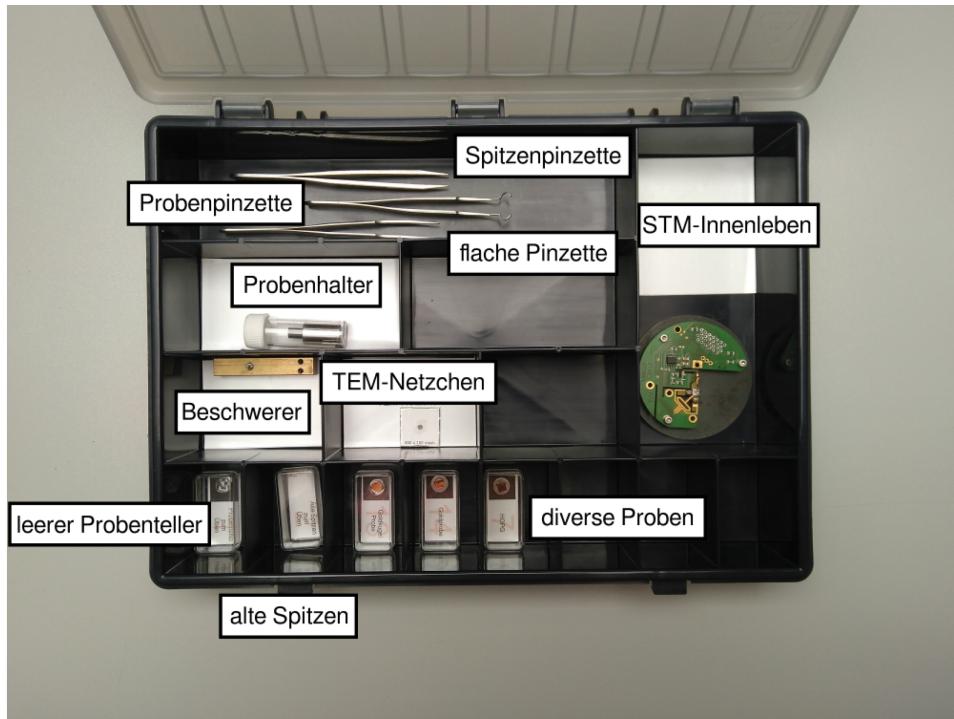


Abbildung 2: Box mit den Proben und dem benötigten Zubehör (Quelle: [4])

Da der zu messende Tunnelstrom exponentiell mit dem Abstand zwischen Spalte und Probe abnimmt, ist es für die Arbeitsweise des RTMs notwendig, den Abstand zwischen Spalte und Probe auf etwa einen Atomdurchmesser ($0,1\text{ nm}$) einzustellen. Um dies technisch zu ermöglichen, wird der *Stick-Slip*-Piezo benötigt. Ein piezoelektrisches Stellelement verformt sich unter Anlegung einer Spannung, da die Ladungsschwerpunkte gegeneinander verschoben werden. Da diese physischen Verformungen auf sehr kleinen Längenskalen stattfinden, sind mit Piezos feine Bewegungen im sub-nm-Bereich möglich. Bei Benutzung des *Stick-Slip*-Piezos wird eine Sägezahnspannung an dieses angelegt, sodass der Probenhalter zunächst um eine kleine Distanz verschoben werden kann (zur Spalte hin oder von der Spalte weg). Hier haftet der Probenhalter aufgrund der Haftreibung an den Kontaktstellen des Piezos. Zudem wird ein Beschwerer auf den Probenhalter gelegt, damit die Funktionsweise des *Stick-Slip*-Antriebs verbessert wird. Dann bewegt sich das Piezo ruckartig in die entgegengesetzte Richtung, wobei aber der Probenhalter (inklusive Beschwerer) aufgrund seiner Trägheit seine Position nicht verändert. Da sich dieser Prozess mit der angelegten Sägezahnspannung periodisch wiederholen lässt, kann der Probenhalter gleichzeitig fein und über größere Distanzen bewegt werden.

Um die Probe an die Spalte anzunähern, wird in der Software zunächst die Funktion *Advance* benutzt. Damit wird die Probe manuell möglichst nah an die Spalte herangefahren. Sobald unter der USB-Lupe über dem RTM kein Abstand mehr zwischen Spalte und Probe zu erkennen ist, wird die Funktion *Approach* benutzt. Mit dieser Funktion wird die Probe automatisch in möglichst feinen Abständen an die Spalte herangefahren. Dieser Annäherungsprozess endet, sobald ein Tunnelstrom messbar wird. Soll die Probe später von der Spalte entfernt werden, wird zunächst die Funktion *Withdraw* (Zurückfahren in feinen Abständen) und dann die Funktion *Retract* (grobes Entfernen der Probe von der Spalte) benutzt.

Die Spalte wird über insgesamt drei Piezoelemente bewegt. Eines dieser Piezoelemente dient zur feinen Änderung der Höhe der Spalte über der Probenoberfläche. Die anderen beiden Piezoelemente dienen zur Rasterbewegung der Spalte. Hier kann die Rastergeschwindigkeit manuell eingestellt werden. Ebenso lässt sich die Spannung zwischen Spalte und Probe manuell einstellen. Soll nun die zu untersuchende Oberfläche abgerastert werden, stehen im Wesentlichen zwei Betriebsmodi (*constant-current-mode* und *constant-height-mode*) zur Verfügung.

Bei dem *constant-current-mode* arbeitet das RTM so, dass der zu messende Tunnelstrom konstant gehalten wird. Dafür muss laufend die Höhe der Spalte über der Probenoberfläche geändert werden. Um auf diese Änderungen zu reagieren, arbeitet das RTM mit einem Regelkreis. Im Wesentlichen wird dem

Regelkreis ein Strom-Sollwert vorgegeben, wodurch mit dem Strom-Istwert eine Fehlerfunktion berechnet wird. Bei diesem Versuch wird ein PI-Regelkreis (*Proportional-Integral*) verwendet, wobei das *Proportional*-Glied eine zu der Fehlerfunktion proportionale Stellgröße berechnet und das *Integral*-Glied die Fehlerfunktion über eine gewisse Integrationszeit integriert. Um das RTM im *constant-current-mode* zu betreiben, werden die Parameter für P und I entsprechend groß gewählt (z.B. $P = 1000$ und $I = 2000$), sodass auf rasche Änderungen möglichst schnell reagiert werden kann. Dieser Betriebsmodus sollte bei einer ersten Messung einer Probe verwendet werden, da hier verhindert wird, dass die Spitze in die Probe reinfährt.

Im *constant-height-mode* wird der Regelkreis prinzipiell nicht benötigt, da die Höhe der Spitze über der Probenoberfläche konstant gehalten werden soll. Damit werden hier Parameter für P und I nahe null gewählt. Dieser Betriebsmodus sollte erst dann gewählt werden, wenn ein möglichst flacher Bereich der Probenoberfläche abgerastert wird, sodass die Spitze nicht in die Probe gefahren wird.

Mithilfe von **Easyscan 2** kann der gewünschte abzurasternde Bereich auf der Probenoberfläche ausgewählt werden. Für eine gelungene Messung müssen häufig Parameter wie Spannung und Rastergeschwindigkeit variiert werden.

3. Gold-Probe

Um den Umgang mit dem zur Verfügung stehenden RTM zu erlernen, wird zunächst eine Gold-Probe (Gold auf Saphir) untersucht, da hier die vorkommenden groben Strukturen leicht abzubilden sind. In einem ersten Schritt wird eine Messspitze mit einem Seitenschneider aus dem Platin-Iridium-Draht zugeschnitten. Hier wird darauf geachtet, dass der Platin-Iridium-Draht an einer Seite möglichst spitz zugeschnitten wird. Um eine Oberfläche mit atomarer Auflösung abzubilden, ist es notwendig, dass die Spitze einatomig ist. Zuerst scheint es etwas unrealistisch, einen Draht auf eine einatomige Spitz zu schneiden. Allerdings wird es in der Praxis meist der Fall sein, dass die zugeschnittene Spitz einatomig ist, da es immer ein Atom gibt, was im Vergleich zu seinem Nachbaratom noch ein wenig weiter vorne ist. Dies reicht bereits für eine atomare Auflösung aus, da der Abstand zwischen Spitz und Probe in der Größenordnung eines Atomdurchmessers liegt. Somit wird ein Elektron immer zu dem einzelnen vordersten Atom der Spitz tunneln, da die Tunnelwahrscheinlichkeit zu einem leicht dahinter liegenden Atom exponentiell mit dem Abstand (bereits ungefähr zwei Atomdurchmesser) abfällt.

Die zugeschnittene Spitz kann nun in dem RTM-Innenleben zur Betrachtung unter der USB-Lupe befestigt werden. Diese Spitz wird für die gesamte Untersuchung der Gold-Probe verwendet. In Abbildung Abb. 3 ist die verwendete Spitz dargestellt. Links ist der Zustand der Spitz vor und rechts nach der Untersuchung der Gold-Probe abgebildet. Der 0,3 mm-dicke Platin-Iridium wird zur Kalibrierung der eingezeichneten Maßstäbe verwendet.

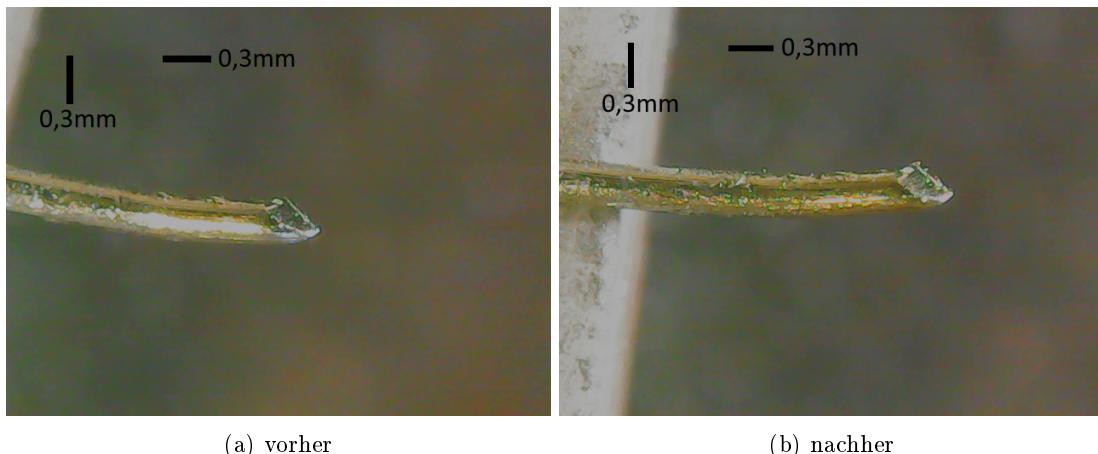


Abbildung 3: Messspitze (Spitz 1) zur Untersuchung der Gold-Probe unter dem USB-Mikroskop

Mit dem USB-Mikroskop kann allerdings keine Aussage über die Qualität der Spitz getroffen werden. Es lässt sich auch nicht erkennen, ob sich die Struktur der Spitz vorne während der Versuchsdurchführung maßgeblich verändert hat. Auch ist leider nicht zu erkennen, ob die Spitz während der Versuchsdurchführung Dreck aufgesammelt hat, was unter anderem für schlechtere Messergebnisse gesorgt haben könnte.

Als Gold-Probe wird eine solche verwendet, bei der eine Goldschicht auf Saphir aufgetragen ist. Bevor diese Probe untersucht wird, wird ihr Zustand mit dem USB-Mikroskop dokumentiert. Zur Kalibrierung des USB-Mikroskops wird ein 400×100 -Mesh benutzt. Zur Kalibrierung werden die 100 Mesh verwendet. Dies bedeutet, dass sich auf einem Zoll 100 Öffnungen befinden (vgl. [3]). In Abb. 4 werden fünf solcher Öffnungen abgezählt, womit die eingezeichnete Länge $\frac{5}{100} = 0,05$ Zoll entspricht. Die Umrechnung in mm wird durch eine Multiplikation mit dem Faktor 25,4 vorgenommen (siehe [2]). Die verwendete Gold-Probe ist in Abb. 5 dokumentiert. Der zuvor erstellte Maßstab wird mithilfe eines Bildbearbeitungsprogramms in das Bild der Gold-Probe übertragen. Auf der Gold-Probe sind einige Kratzer aber auch einige augenscheinlich flache Stellen zu erkennen.

Nun werden Spitz und Probe in das RTM eingebaut. Der Annäherungsprozess erfolgt wie in Abschnitt 2 beschrieben. Nach einem erfolgreichen Annäherungsprozess wird ein Tunnelstrom gemessen und die Rasterung der Oberfläche kann beginnen. Die Rasterung der Gold-Oberfläche wird ausschließlich im *constant-current-mode* vorgenommen, da die Gold-Probe eine raue und ungleichmäßige Oberfläche aufweist. So wird verhindert, dass die Spitz in die Probe fährt. Nun können Bilder der Oberfläche der Goldprobe in verschiedenen Bildgrößen aufgenommen werden. Bei der Versuchsdurchführung wurden auch häufig während einer Rasterungs-Periode die Programm-Parameter geändert, wodurch einige miss-

lungene Bilder entstanden sind. Um auch generell den Rahmen der Diskussion nicht zu sprengen, werden hier nur einige der gelungenen Bilder diskutiert. Alle aufgenommenen Bilder der Gold-Probe sind in <https://uni-bonn.sciebo.de/s/wz3neQLAKV4slns> hinterlegt.

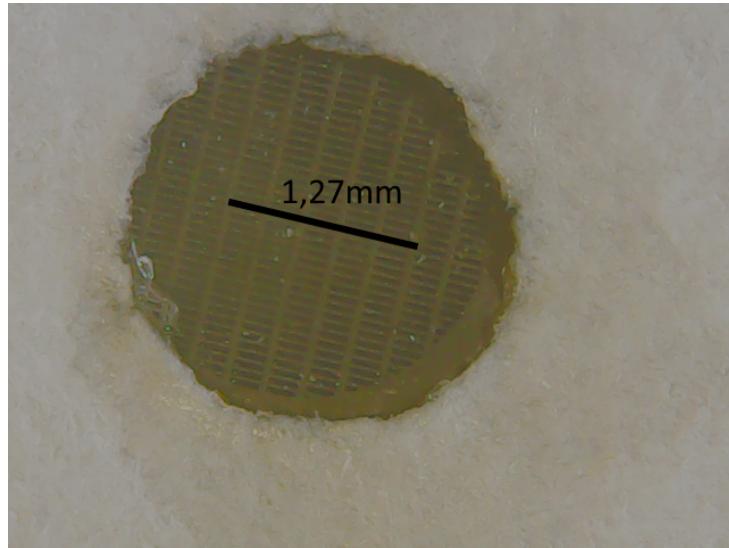


Abbildung 4: 400×100 -Mesh zur Kalibrierung des Maßstabes des USB-Mikroskops

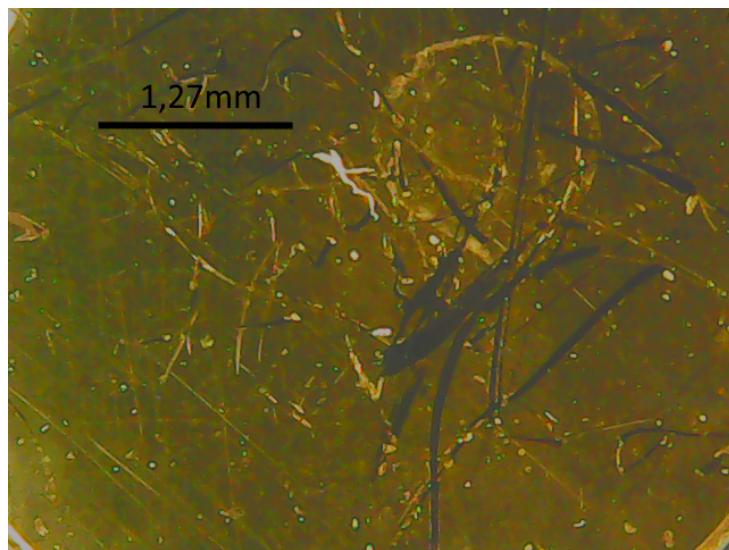


Abbildung 5: Mit dem USB-Mikroskop aufgenommene Oberfläche der verwendeten Gold-Probe (Goldschicht auf Saphir)

Zunächst wird ein Bildausschnitt der Größe $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ ausgewählt, woraufhin einige Bilder aufgenommen werden. Bei den aufgenommenen Bildern ist stets die sogenannte *Time per line* hinterlegt, also in diesem Fall die Zeit, die die Spitze benötigt, um die Strecke einer Linie (200 nm) zurückzulegen. Diese Größe lässt sich einfach in die tatsächliche Rastergeschwindigkeit umrechnen, indem die Länge einer Linie durch die *Time per line* geteilt wird. Die aufgenommenen Bilder werden mit der Software Gwyddion bearbeitet. Hier kann z.B. automatisch ein Maßstab hinzugefügt werden. Außerdem wird die Farbgebung etwas geändert, sodass die Höhenunterschiede besser zu erkennen sind. In Abb. 6 sind einige der RTM-Aufnahmen der Gold-Probe der Bildgröße 200 nm dargestellt. Es ist sofort zu erkennen, dass die Gold-Oberfläche tatsächlich sehr rau ist, da hier Höhenunterschiede in der Größenordnung von bis zu 30 nm zu erkennen sind. Hier können jedoch nicht zwangsläufig Rückschlüsse auf die Oberflächentopographie der Gold-Probe getroffen werden, da hier mit dem RTM im Wesentlichen die Elektronenverteilung (welche den Tunnelstrom verursacht) gemessen wird. Gold ist ein Leiter, weshalb die Elektronen frei beweglich und

delokalisiert sind. Dennoch ist es aus diesem Grund besonders einfach, gelungene Bilder der Gold-Probe zu erzielen.

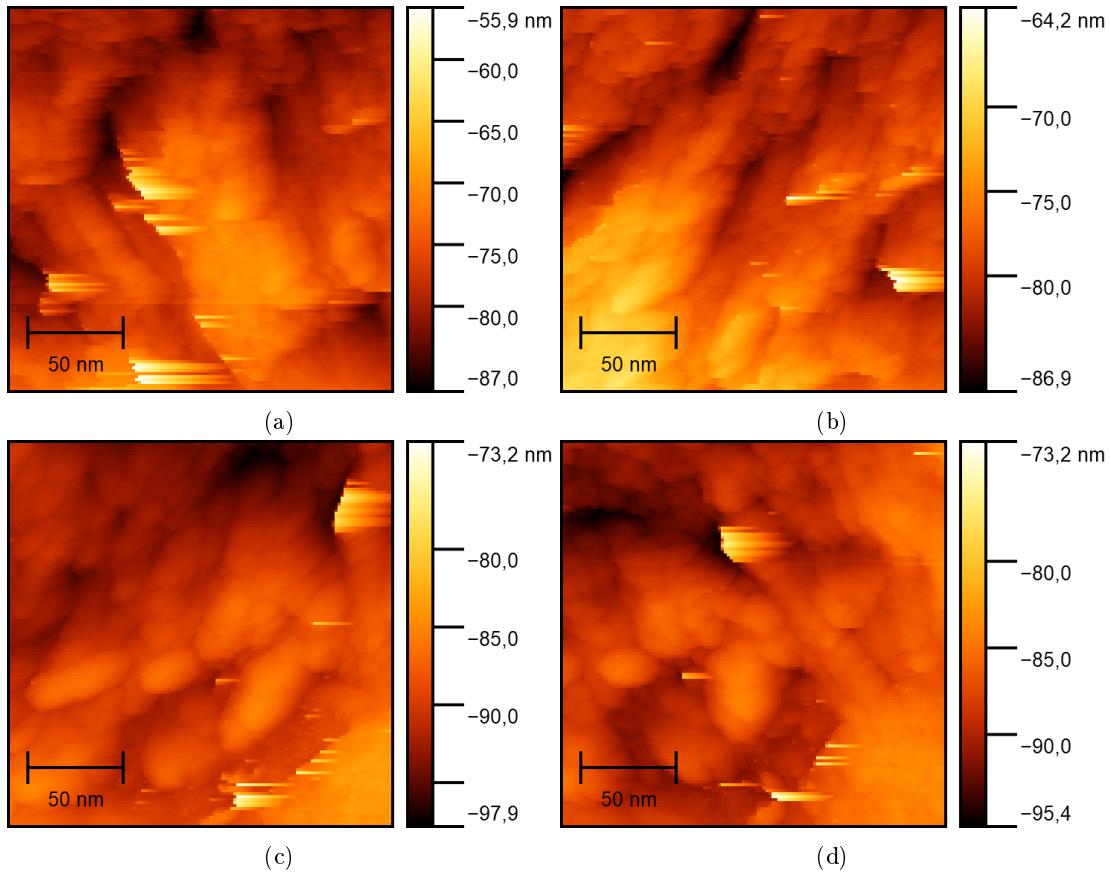


Abbildung 6: RTM-Aufnahmen der Goldprobe. *Image size* 200 nm, *Rastergeschwindigkeit* $1 \cdot 10^{-6}$ m s $^{-1}$, *Setpoint* 1 nA, *Tip voltage* 1 V, *P-Gain* 1000, *I-Gain* 2000, *D-Gain* 0, Spitze 1

Die lokale Veränderung der Elektronenverteilung äußert sich in Abb. 6 darin, dass ständig der gleiche Ausschnitt der Gold-Probe betrachtet wird, die resultierenden Bilder jedoch unterscheidbar sind. Ein weiterer Grund für die unterschiedlichen Bilder des gleichen Probenausschnitts lassen sich auch durch einen Temperatur-Drift erklären. In dem Versuchsraum kommt es ständig zu Änderungen der Temperatur (z.B. durch die Anwesenheit/Abwesenheit von Menschen), wodurch sich die Probe ausdehnt/zusammenzieht, was den betrachteten Bildausschnitt leicht verändert. Temperaturänderungen tragen auch zu Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit der Gold-Probe bei. Dennoch konnten hier gelungene Bilder der Gold-Probe aufgezeichnet werden. Es ist eine wolkenartige Struktur zu erkennen. Diese Wolken scheinen sich wiederum aus kleinen Goldkugeln zusammenzusetzen, welche hier aber noch nicht scharf genug aufgelöst sind. Außerdem sind mehrere sehr helle Punkte/Streifen zu erkennen, was darauf hindeutet, dass die Höhe der Spitze über der Probe aufgrund eines plötzlichen hohen Tunnelstroms verändert werden musste. Die Ursache hierfür könnten kleine Verunreinigungen auf der Spitze oder auf der Probe sein.

Nun wird ein etwas kleinerer Bildausschnitt der Größe 84 nm \times 84 nm ausgewählt, um die Struktur der kleinen Goldkugeln besser auflösen zu können. Zwei der resultierenden Bilder sind in Abb. 7 dargestellt. Hierbei wurde auch mit verschiedenen Rastergeschwindigkeiten und Werten für das *I-Gain* experimentiert. Für die darauffolgenden Aufnahmen wurde jedoch der Wert für das *I-Gain* wieder auf 2000 gestellt, da die damit resultierenden Bilder meist besser aussahen. In Abb. 7 sind tatsächlich die Goldkugeln wesentlich besser zu erkennen. Viele von diesen Goldkugeln sind etwa in der Größenordnung von 10 nm, weshalb es sich hier auf keinen Fall um Goldatome sondern um Goldkugeln bestehend aus sehr vielen Goldatomen handelt. Eine atomare Auflösung bei dieser Goldprobe ist aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit ohnehin nicht möglich. Um den Umgang mit dem RTM etwas zu üben, wurde die Probe nun mit *Withdraw* und *Retract* von der Spitze entfernt. Dann wurde die Probe gleich gedreht, um einen anderen Ausschnitt der Oberfläche zu untersuchen. Mit *Advance* und *Approach* wurde die Probe dann wieder an die Spitze angenähert, was erneut ohne Probleme funktionierte.

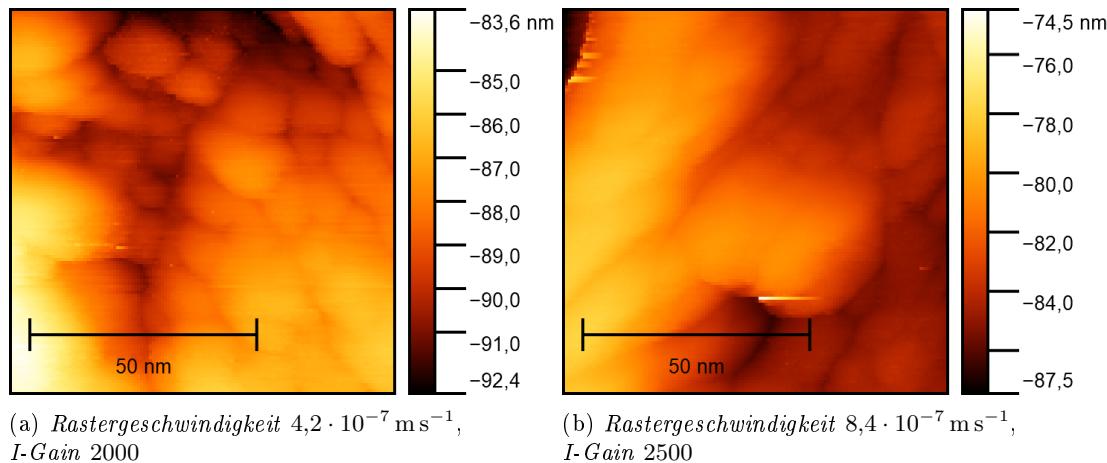


Abbildung 7: RTM-Aufnahmen der Goldprobe. *Image size* 84 nm, *Setpoint* 1 nA, *Tip voltage* 500 mV, *P-Gain* 1000, *D-Gain* 0, Spitze 1

Erneut wird ein Bildausschnitt der Größe 200 nm × 200 nm ausgewählt. Das resultierende Bild ist in Abb. 8 dargestellt. Im Vergleich zu Abb. 6 sind hier keine neuen Auffälligkeiten zu beobachten.

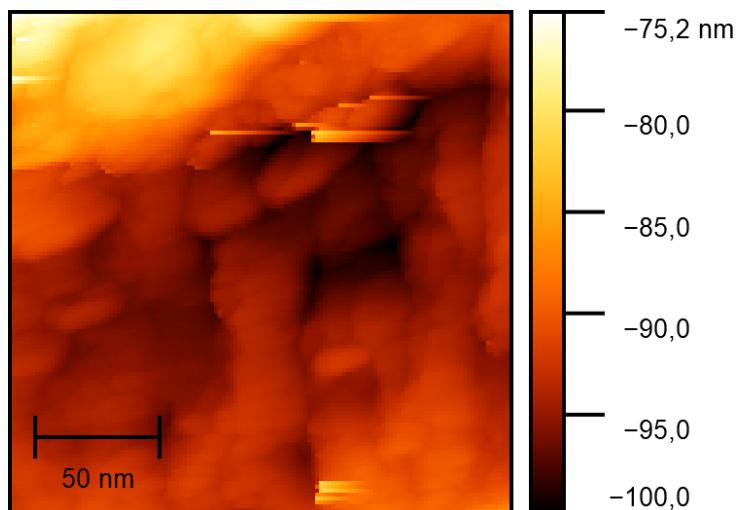


Abbildung 8: RTM-Aufnahme der Goldprobe. *Image size* 200 nm, *Rastergeschwindigkeit* $1 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$, *Setpoint* 1 nA, *Tip voltage* 500 mV, *P-Gain* 1000, *I-Gain* 2000, *D-Gain* 0, Spitze 1

Nun werden einige Bilder der Größe 50 nm × 50 nm aufgenommen (siehe Abb. 9).

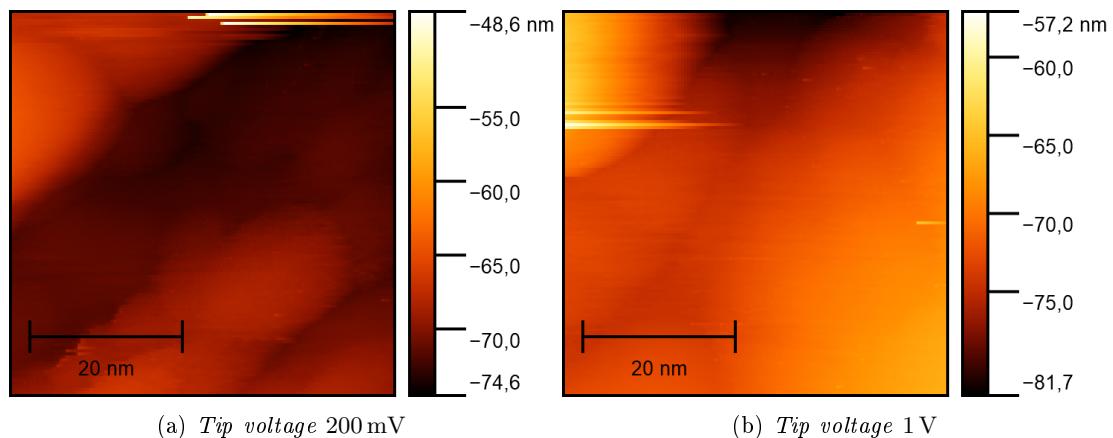


Abbildung 9: RTM-Aufnahmen der Goldprobe. *Image size* 50 nm, *Rastergeschwindigkeit* $5 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$, *Setpoint* 1 nA, *P-Gain* 1000, *I-Gain* 2000, *D-Gain* 0, Spitze 1

4. HOPG-Probe

Struktur

Hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) ist kristalliner Kohlenstoff, wo Atome einer Schicht auf einem hexagonalen Gitter geordnet sind, wodurch jedes Atom auf dieser zweidimensionalen Ebene von drei weiteren Atomen im Winkel von 120° verbunden ist. Zwei Schichten dieses Gitters sind versetzt übereinander geordnet (siehe Abb. 10), weshalb durch die untere Ebene die Ladungsverteilung auf der Oberfläche beeinflusst wird.

Wie in Abb. 10b erkennbar ist bei den H-Atomen die Ladungsverteilung minimal und bei A-Atomen maximal. Die Verteilung bei den B-Atomen befindet sich dazwischen, weshalb diese für das Mikroskop unsichtbar werden, da ein RTM nicht unmittelbar die Oberflächentopographie messen kann, sondern die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen [1, Kap.1 S.7].

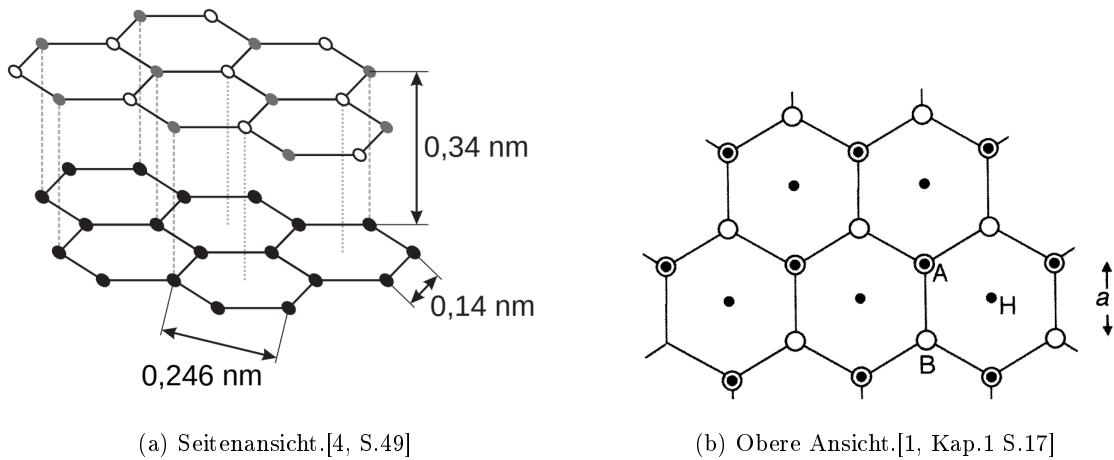


Abbildung 10: Hochorientierter pyrolytischer Graphit.

Vorbereitung

Im Gegensatz zu Gold wird hier versucht, die atomare Struktur des Graphits aufzulösen. Dies erfordert hohe Präzision in der Durchführung und der Präparation der Spitz. Der Platin-Iridium Draht vor der Rasterung ist in Abb. 11 abgebildet. Vorne ist eine dünne Spalte zur erkennen, die sich für die Durchführung eignen sollte.



Abbildung 11: Platin-Iridium Spalte vor Rasterung des HOPG.

Die Graphit-Probe ist in Abb. 12 mit zwei unterschiedlichen Vergrößerungen abgebildet. Zu erkennen ist eine Stufenstruktur auf der Oberfläche, die jedoch deutlich größer ist als die Fläche, die gerastert werden soll. Daher kann mit dieser Probe gearbeitet werden.

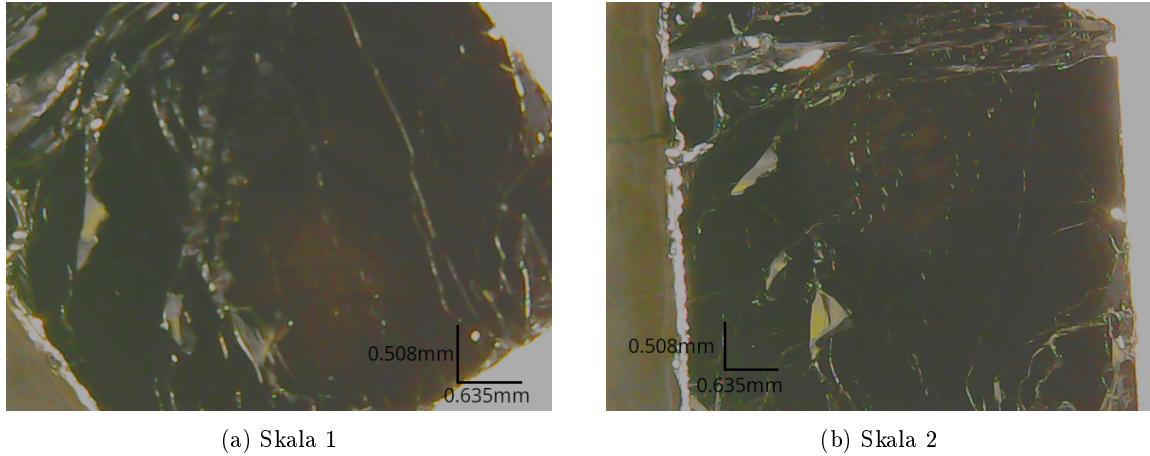


Abbildung 12: USB-Mikroskop Aufnahmen von HOPG nach Abziehen der obersten Schicht.

Auswertung

Nach erfolgreicher Annäherung der Probe an die Spitze wird zunächst ein Bild mit einer großen Breite gemacht, um die Grobstruktur der Oberfläche zu bekommen um damit einen ausreichend flachen Flächenabschnitt finden zu können. Ein Bild bei einer Breite von 200 nm ist in Abb. 13 zu sehen, wobei das oben rechte Viertel von einer flachen Ebene gefüllt wird, wo die Höhe nur um einen Atomdurchmesser schwankt.

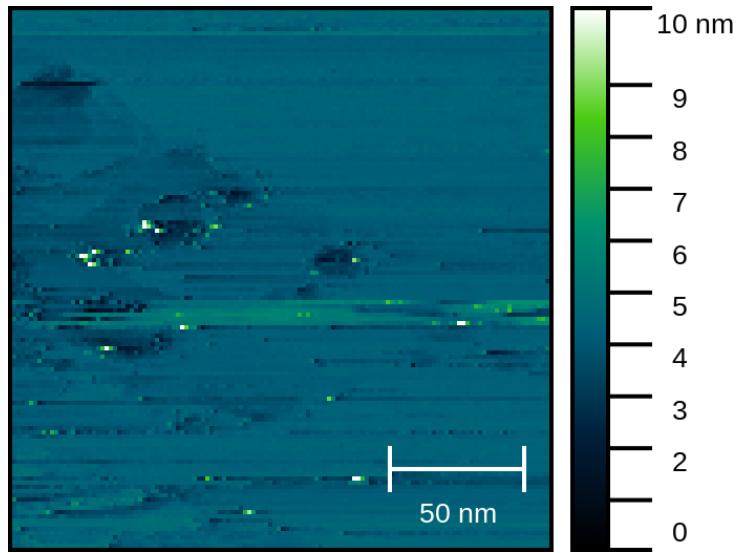


Abbildung 13: $I_{\text{set}} = 5 \text{ nm}$, $V = 500 \text{ mV}$, $P = 1000$, $I = 2000$, $v = 1 \text{ nm s}^{-1}$

5. Fazit

Literaturverzeichnis

- [1] H.P. Dreyer u. a. *Raster-Tunnel-Mikroskop (Leitprogramm)*. [Online; Datum: 5.11.2023]. URL: <https://educ.ethz.ch/unterrichtsmaterialien/physik/rastertunnel.html>.
- [2] Stecker Express. *Umrechnung Zoll in mm*. <https://www.stex24.de/ratgeber/umrechnen-zoll-mm>. Zugriff: 05.11.2023.
- [3] LFA Tablet Presses. *Different Wire Mesh Sizes And Its Conversions*. <https://www.lfatabletpresses.com/articles/wire-mesh-sizes-conversions>. Zugriff: 05.11.2023.
- [4] Physikalisches Institut der Universität Bonn. *Physikalisches Praktikum Teil IV: Atome, Moleküle, Festkörper. Versuchsbeschreibungen*. 2023.