

Praktikum Atome, Moleküle, kondensierte Materie

Versuch 422: Rastertunnelmikroskopie

Carlos Pascua*¹ and Michael Vogt^{†1}

¹Uni Bonn

3. Dezember 2024

Inhaltsverzeichnis

1	Rastertunnelmikroskopie	1
1.1	Theorie	1
2	Goldkugelprobe	5
3	HOPG-Probe	8
4	Fazit	10
5	Anhang	11

*s87cpasc@uni-bonn.de

†s65mvogt@uni-bonn.de

Einleitung

Es werden Goldkugel-Proben sowie HOPG auf sehr kleinen Skalen mithilfe eines Rastertunnelmikroskops untersucht. Das HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite [1]) wird genauer auf seine atomare Struktur untersucht.

1 Rastertunnelmikroskopie

1.1 Theorie

Tunneleffekt

Das Grundprinzip des Rastertunnelmikroskops (RTM) basiert auf dem Tunneleffekt. Dieser beschreibt quantenmechanisch, wie Teilchen eine Potentialbarriere durchqueren können, ohne über die hierfür notwendige klassische Energie zu verfügen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens nimmt innerhalb der Barriere exponentiell ab, was präzise Messungen auf atomarer Ebene ermöglicht.

Betrachten wir ein konstantes Potential V , das im Intervall I_0 den Wert V_0 annimmt, so gilt für die Wellenfunktion $\psi(x)$:

$$E\psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0 \right] \psi(x),$$

$$0 = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \right] \psi(x).$$

Analysiert man das Skalarprodukt der Aufenthaltswahrscheinlichkeit genauer, so ergibt sich die Proportionalität:

$$|\psi(x)|^2 \propto \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} \cdot x\right).$$

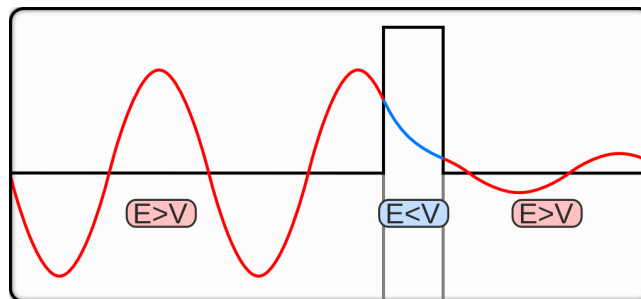


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Tunneleffekts.

Hier soll u.a. die atomare Struktur einer Probe von HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) untersucht werden. Um atomare Auflösung zu erreichen, wird das Rastertunnelmikroskop eingesetzt. Dieses ist im Gegensatz zu Mikroskopen, die Welleneffekte verwenden, wie optische oder Elektronenmikroskope, in seiner Auflösung nicht durch Beugung begrenzt (**Quelle?**). Stattdessen wird eine Metallspitze sehr nah an die zu untersuchende Oberfläche herangefahren und anhand des stark von dem Abstand Spitze–Probe abhängigen Tunnelstroms auf deren Oberflächenbeschaffenheit geschlossen.

Piezo-Effekt

Der Piezoeffekt beschreibt die Fähigkeit bestimmter Materialien, unter mechanischer Belastung elektrische Ladungen an ihren Oberflächen zu erzeugen. Diese Ladungen entstehen durch eine Verschiebung von Ladungsschwerpunkten in der Kristallstruktur des Materials, wenn es gedehnt oder zusammengedrückt wird. Typische piezoelektrische Materialien sind Quarz, Keramiken und einige Polymere.

Umgekehrt bewirkt der inverse Piezoeffekt, dass diese Materialien ihre Form ändern, wenn eine elektrische Spannung angelegt wird. Dieser Effekt wird in verschiedenen Anwendungen wie Sensoren, Aktoren und Ultraschallgeräten genutzt, da er präzise Bewegungen und Messungen ermöglicht.

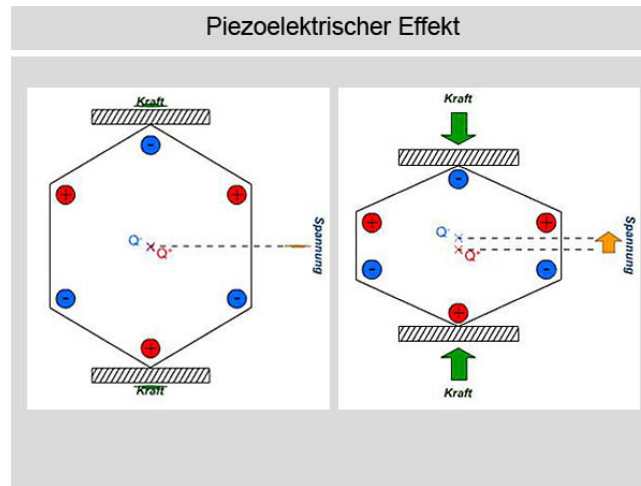


Abbildung 2: Piezoeffekt

Zur präzisen Bewegung der Spitze werden Piezo-Kristalle eingesetzt. Dies sind Materialien, welche sich unter dem Einfluss einer angelegten Spannung verformen. Zur Annäherung der Probe an die Spitze muss diese zunächst eine relativ große Distanz (einige mm bis cm) zurücklegen, wozu ein sogenannter Stick-Slip Piezo-Motor eingesetzt wird. Dieser bewegt sich zunächst langsam nach vorne, wobei der aufliegende Probenhalter durch Haftreibung mitbewegt wird. Durch eine schnelle Rückwärtsbewegung kann der Motor in seinen Ausgangszustand gebracht werden, ohne die Probe mitzuziehen. Diese Bewegung kann mit hoher Frequenz wiederholt werden, um die Probe anzunähern. Für die Bewegung der Spitze entlang der Probe (seitwärts in x - und y -Richtung und vorwärts in z -Richtung) müssen schließlich nur sehr kleine Distanzen zurückgelegt werden (wenige nm bis wenige hundert nm), wozu herkömmliche Piezos ausreichen.

Um Informationen über eine Oberfläche zu erhalten, ohne sie zu berühren, nutzen STMs Tunneleffekt, durch den Elektronen von der Probe zur Spitze übergehen können. Dazu müssen sie in der zu untersuchenden Probe die Austrittsarbeit des Materials sowie die Breite des Spaltes zwischen Probe und Spitze überwinden, was klassisch nicht möglich wäre. Durch die Quantenmechanik ergibt sich jedoch eine Tunnelwahrscheinlichkeit, welche exponentiell vom Abstand Probe-Spitze abhängt (**Quelle**).

Probe und Spitze werden elektrisch verbunden. Dadurch gleichen sich die Fermi-Niveaus (oberste belegte Energie-Niveaus) in beiden Materialien aneinander an. Elektronen können jedoch nur von Probe zu Spitze tunneln, wenn ihr entsprechende Energie-Niveau in der Spitze frei ist. Zur Verschiebung der Energieniveaus muss also eine Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt werden. Die Tunnelnden Elektronen führen dann zu einem *Tunnelstrom*, welcher verstärkt, zu Spannung umgewandelt und gemessen wird. Dieser Strom ist stärker, je größer die anliegende Spannung ist und hängt, wie zuvor erklärt, stark von der Distanz Spitze-Probe ab. Eine Änderung des Abstands um 100 nm führt zu einer Änderung des Stroms um einen Faktor 10 [2] (**Quelle oder rausnehmen**). Da deshalb nur der Punkt der Spitze, welcher der Probe am nächsten ist, einen signifikanten Beitrag zum Tunnelstrom liefert, lässt sich die Spitze oft als punktförmig nähern. Hat die Spitze mehrere Atome nebeneinander mit (fast) gleichem Abstand zur Probe, ergibt sich das resultierende Bild mathematisch gesehen als Faltung der Formen von Spitze und Probe [1]. Dies kann zu mehrfacher Abbildung von Merkmalen der Probe führen.

Um eine Probe abzubilden, wird die Spitze in einem Raster über die Oberfläche gefahren und für jede Position die Werte des Abstands und des Tunnelstroms aufgenommen. Der Strom wird dabei durch eine PID-Regelung konstant gehalten (*constant current mode*), wozu bei einer Höhenänderung ggf. die z -Position nachjustiert werden muss. In diesem Modus kann die Struktur der Oberfläche also anhand der z -Positionen der Spitze erkannt werden.

PID-Regler

PID ist eine bestimmte Art von Regelung mit drei Parametern P (*proportional*), I (*integral*) und D (*differential*). Die Differential-Regelung wird hier i.d.R. weggelassen. Um die Regelung für Änderungen auf kleinen Distanzen auszustellen, kann der P-Parameter auf 0 und der I-Parameter auf einen geringen Wert (z.B. 4 [1]) gesetzt werden. So wird die Spannung am z-Piezo bei Höhenänderungen der Oberfläche nicht nachgeregelt, aber der Strom verändert sich signifikant. Dies ist der *constant height mode*, bei dem Die Oberflächenstruktur aus dem Verlauf des Tunnelstroms folgt.

Das Ansteuern der Piezos, die Messung des Tunnelstroms, die PID-Regelung und die Konstruktion der resultierenden Bilder werden durch einen *STM-Controller* in Kombination mit einer STM-Software bewerkstelligt.

Da die Funktion von STMs auf dem Tunnelstrom basiert, können nur elektrisch leitfähige Proben vermessen werden.

Gwyddion

In **Gwyddion** können Daten aus STM-Experimenten durch den Import von Dateien, die typische STM-Formate wie `.sm4` oder `.ibw` verwenden, analysiert werden. Die Software ermöglicht die Darstellung der Daten als Höhenkarten, sowohl in 2D- als auch in 3D-Ansicht, um die atomaren Strukturen präzise zu visualisieren. Zur Optimierung der Rohdaten stehen Funktionen wie Hintergrundnivellierung, Rauschunterdrückung und Fourier-Transformationen zur Verfügung.

Die Software bietet darüber hinaus Werkzeuge für die quantitative Analyse. Dazu gehören Messungen der Oberflächenrauigkeit, Partikelgrößen und andere strukturelle Parameter. Diese Analysen erlauben eine detaillierte Untersuchung der Topographie und physikalischen Eigenschaften der Probe.

Zusätzlich können in Gwyddion fortgeschrittene Analysen durchgeführt werden, beispielsweise die Extraktion von Linienprofilen oder die Berechnung von statistischen Eigenschaften der Oberfläche. Dank der modularen und benutzerfreundlichen Struktur ist das Programm ein unverzichtbares Werkzeug für die STM-Datenanalyse in der Oberflächenforschung. Für alle unsere Abbildungen des Versuchs wird dieses Programm verwendet.

Aufbau und Durchführung

Der Versuchsaufbau ist wie folgend beschrieben: Unser STM besitzt einen externen Controller, der von dem

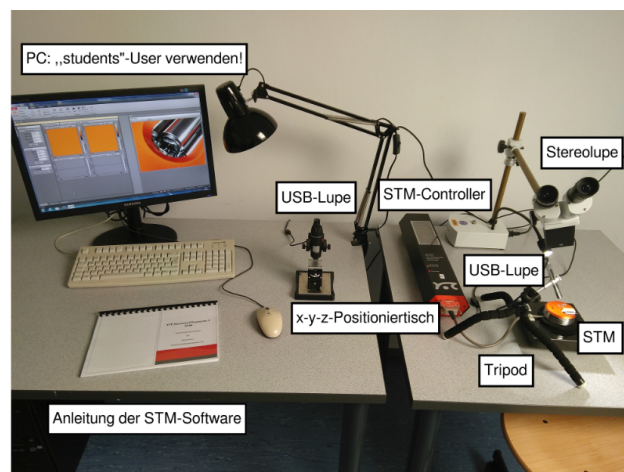


Abbildung 3: Versuchsaufbau nach der Anleitung [1]

Programm „easyScan 2“ kontrolliert wird. Die Es gibt 2 USB-Lupen. Es wird zur Aufnahme der Probe und verwendeten Spitzen benutzt. Der Gegenstand wird besser positioniert, indem man in den x-y-z Positioniertisch ein Magnet verbaut. Die andere nutzt man über dem STM, um den Anfahrvorgang der Probe zur Spitze zu beobachten. Zusätzlich besitzt man zum Versuch einen Box mit dem folgenden Inhalt:

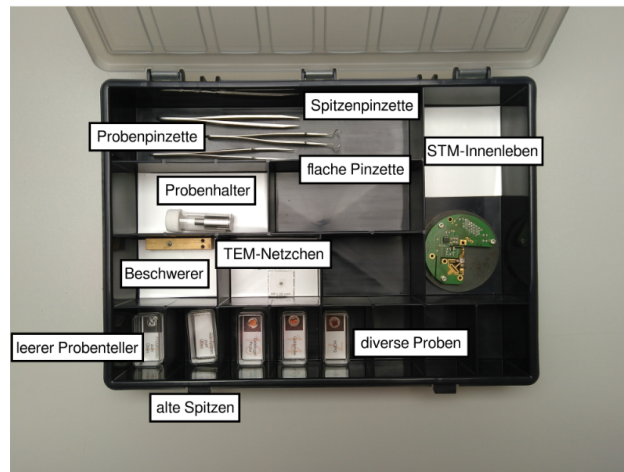


Abbildung 4: Werkzeuge, Bauteile und Proben des Versuchs [1]

Hier befindet sich alles, was zum Versuch untersucht wird. Dazu gibt es einen Seitenschneiders, der zum Präparation der Spitze angewendet wird. Die Durchführung dieses Versuchs ist leicht nachvollziehbar. Zunächst wird die Probe auf einem USB-Mikroskop positioniert, um Bilder aufzunehmen, die anschließend für die Beurteilung ihres Zustands verwendet werden. Für das Rastertunnelmikroskop (RTM) benötigt man eine geeignete Spitze, die in der Regel selbst hergestellt wird. Mithilfe eines Seitenschneiders wird ein Draht mit einem Durchmesser von etwa 0.3 mm so abgetrennt, dass eine scharfe Spitze entsteht. Für optimale Messergebnisse empfiehlt es sich, den Draht gemäß Abbildung 5 zuzuschneiden.

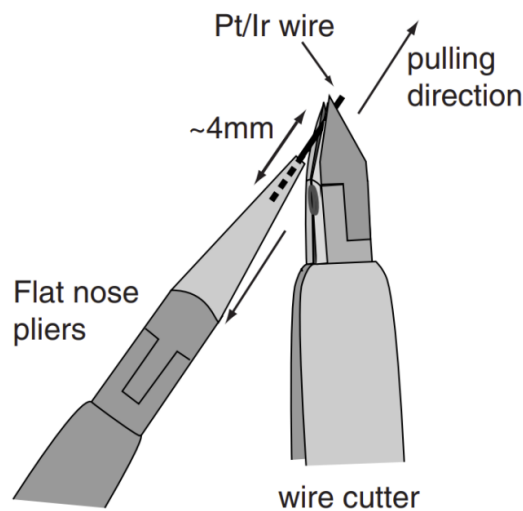


Abbildung 5: Empfohlener Aufbau der RTM-Spitze [6].

Nach der Fertigstellung wird die Spitze unter dem USB-Mikroskop untersucht und fotografiert. Anschließend wird sie im RTM installiert, während die Proben sicher auf einem Probenhalter befestigt werden, der sich auf dem Stick-Slip-Antrieb des Geräts befindet. Mithilfe der RTM-Software kann die Probe kontrolliert näher an die Spitze bewegt werden. Idealerweise wird der Abstand so weit verringert, dass er nicht mehr sichtbar ist.

2 Goldkugelprobe

Zur Verfügung standen zwei HOPG-Proben sowie zwei Kristallproben, auf die Gold aufgedampft wurde. Während des Aufdampfens bildeten sich kugelartige Strukturen aus, deren Radien bei den beiden Proben unterschiedlich waren. Im Folgenden wird die Probe untersucht, bei der Gold auf Silizium aufgebracht wurde, gekennzeichnet als Probe 3.

Die verwendete STM-Spitze ist in Abb. 6 dargestellt, während ein Lupenbild der Probe in Abb. 7 gezeigt wird. Um den Maßstab zu bestimmen, wurde zunächst ein 400x100-TEM-Netz mit der Lupe fotografiert. Anschließend wurde die Probe auf das Raster gelegt, und die Lupenhöhe so eingestellt, dass die Oberseite der Probe auf derselben Höhe wie das TEM-Netz liegt. Das Netz weist Abstände von $\frac{1}{100}$ Zoll auf, was einer Länge von 0.254 mm pro Rechteck entspricht [3].

Abbildung 6: STM-Spitze, die zur Untersuchung der Goldprobe verwendet wurde. Der Maßstab ergibt sich aus der Drahtdicke von 0.3 mm. Die Spitze stammt aus einem Behälter mit alten Spitzen, weshalb sie möglicherweise nicht einatomig war.

Abbildung 7: Links: TEM-Netz zur Maßstabbestimmung. Rechts: optisches Bild der Goldkugel-Probe.

Obwohl die Probe sichtbare Kratzer und Unebenheiten aufwies, wurde sie mit dem STM untersucht, da keine besser erhaltenen Goldproben verfügbar waren. Die Messungen erfolgten im **Constant Current Mode**, mit den folgenden Parametern:

$$P = 1000$$

$$I = 2000$$

$$D = 0$$

Der Differentialregler D wurde deaktiviert, da er äußere Störungen verstärken könnte. Zunächst wurden Aufnahmen eines $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ -Bereichs erstellt. Die z-Achse, welche die Oberflächenhöhe darstellt, wurde mithilfe einer Farbcodierung visualisiert. Zur besseren Übersicht wurde die Farbskala invertiert. In Abb. 8 sind die wolkenartigen Strukturen der Goldoberfläche gut erkennbar. Das nahezu fehlerfreie Bild zeigt, dass die gewählten STM-Einstellungen gut funktionierten.

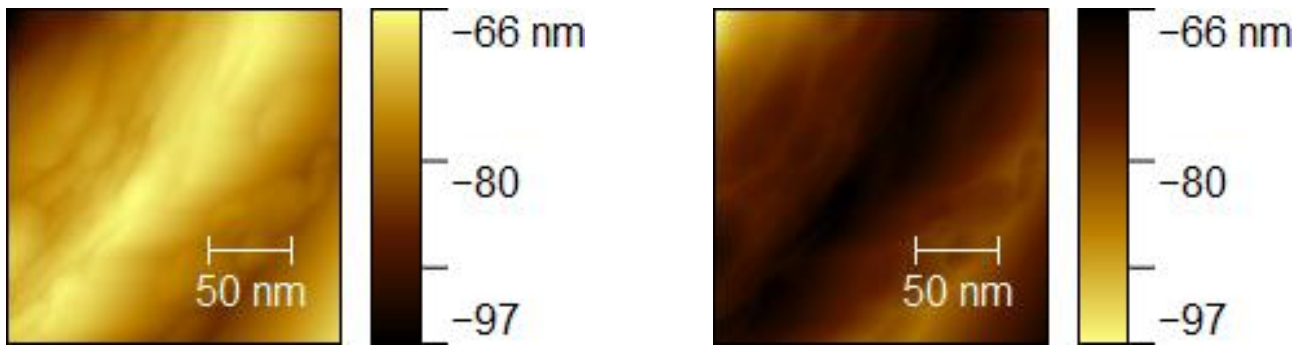


Abbildung 8: STM-Aufnahmen eines $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ -Bereichs der Goldprobe. Links: Originalbild, rechts: invertierte Farbskala. Points per line=128, Rastergeschwindigkeit = $1\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$, Tip Voltage = 750 mV , Setpoint = 1 nA

Anschließend wurde ein kleinerer Bereich von 20 nm aufgenommen (Abb. 9). Die Darstellung zeigt mehr Imperfektionen, vermutlich aufgrund von Verunreinigungen der Probe oder der Spitze. Es ist auch möglich, dass die Regelparameter für diesen kleineren Bereich nicht optimal eingestellt waren. Trotz der Störungen sind Elektronenwolken weiterhin erkennbar.

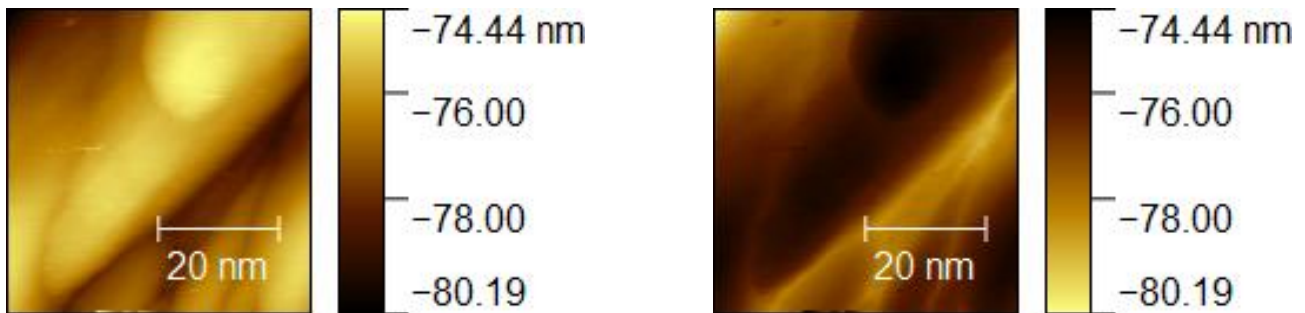


Abbildung 9: STM-Aufnahmen eines $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$ -Bereichs der Goldprobe. Links: Originalbild, rechts: invertierte Farbskala. Points per line=128, Rastergeschwindigkeit = $0.4\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$, Tip Voltage = 750 mV , Setpoint = 1 nA

Die Körnigkeit der Oberflächenstruktur wurde mithilfe der Messfunktion in **Gwyddion** analysiert. Für zwei

klar erkennbare Strukturen wurden folgende Durchmesser ermittelt:

$$l_1 = 23.37 \text{ nm},$$
$$l_2 = 32.90 \text{ nm}.$$

Diese Messungen sind jedoch als grobe Abschätzungen zu verstehen, da mögliche Verunreinigungen, beispielsweise durch Staubpartikel, die Ergebnisse verfälschen können. Staubpartikel in der Größenordnung von $> 0.1 \mu\text{m}$ wären hier ungewöhnlich, jedoch könnten Ultrafeinstaubpartikel ($< 0.1 \mu\text{m}$) in die beobachtete Größenordnung passen [5].

Abschließend fällt auf, dass sich die Elektronenwolken in den Abbildungen übereinander stapeln. Dies könnte durch statistische Effekte der Elektronenverteilung erklärt werden und sollte in zukünftigen Untersuchungen näher betrachtet werden.

Vergleich mit Anleitung

Beim Vergleich unserer Ergebnisse (Abbildungen 8 und 9) mit denen aus der Anleitung [1] zeigt sich, dass die Probe eher wie Gold auf Saphir als auf Silizium erscheint. Dieser Bildfehler könnte auf die verwendete Spitze zurückzuführen sein. Für diese Messung wurde eine ältere Spitze genutzt, die die Ergebnisse erheblich beeinflusst haben könnte. Zudem kam die Spitze zunächst in Kontakt mit dem Gold, bevor die Funktion Approach aktiviert wurde, was weitere Störungen in den Messungen verursacht haben könnte.

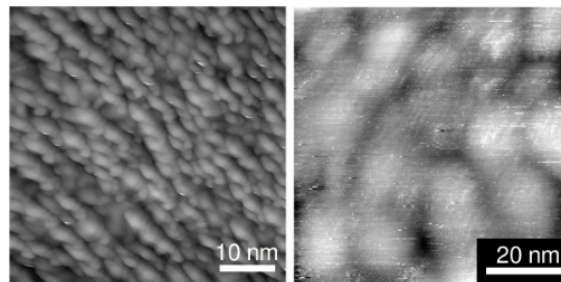


Abbildung 10: Proben werden gezeigt. links: Gold auf Silizium(das Beobachtete), rechts: Gold auf Saphir

3 HOPG-Probe

Als nächstes soll eine der HOPG-Proben (wir verwendeten Nummer 17) beobachtet werden. Optische Bilder der verwendeten Spitze und des TEM-Netzes sind in Abb. 11 und 12 gezeigt.

Abbildung 11: STM-Spitze, die zur Vermessung der HOPG-Probe verwendet wurde. Der Maßstab ergibt sich aus der Dicke des Drahts, welche 0.3 mm beträgt. Die Spitze wurde für diese Messung neu gerissen.

Abbildung 12: TEM-Netz zur Bestimmung des Maßstabs.

Graphit besteht aus Schichten, welche untereinander nur schwach durch Van-der-Waals-Bindungen zusammengehalten werden. Darum kann eine obere Schicht mithilfe eines Stücks Klebeband abgezogen werden. Dies tun wir hier, um eine möglichst wenig verunreinigte Probe zu erhalten. Die Probe vor dem Abziehen ist in Abb. 13 und nach mehrfachem Abziehen in Abb. 14 gezeigt. Im optischen Bild ist kein großer Unterschied zu erkennen, da nur wenige Atomschichten entfernt wurden.

Abbildung 13: Verwendete HOPG-Probe vor dem Abziehen mit Klebeband.

Abbildung 14: Verwendete HOPG-Probe nach dem Abziehen mit Klebeband.

Zunächst wird ein Testlauf im Constant Current Modus durchgeführt, um sicherzugehen, dass es im betrachteten Ausschnitt keine größeren Stufen gibt. Anschließend wird zum Constant Height Modus gewechselt, indem der P-Parameter auf 0 und der I-Parameter auf einen sehr niedrigen Wert (4 – 10) gesetzt werden.

Für die erste Abbildung wird mit einem verglichen zur Atomgröße relativ großen Bildausschnitt von 12.5 nm begonnen (Abb. 15). Hier lassen sich bereits regelmäßige Strukturen erkennen.

Nach Anpassung einiger Parameter gelingt es schließlich auch, auf kleineren Skalen gute Bilder zu erhalten, siehe Abb. 16 und 18

Abbildung 15: STM-Bild von HOPG. Bildgröße 12.5 nm, 256 Points per Line, $v = 242.7 \text{ nm s}^{-1}$, Tip voltage=150 mV, Setpoint=1 nA

, $I = 10$, Overscan=5%

Abbildung 16: STM-Bild von HOPG. Bildgröße 3.125 nm, 128 Points per Line, $v = 121.6 \text{ nm s}^{-1}$, Tip voltage=50.4 mV, Setpoint=1 nA, $I = 4$, Overscan=20%

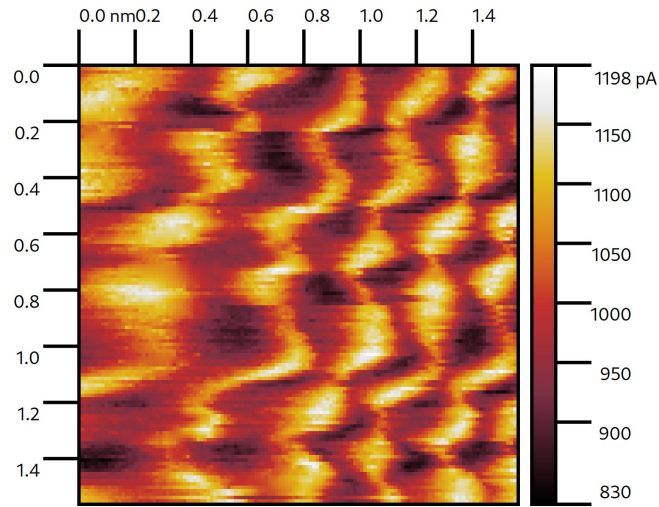


Abbildung 17: STM-Bild von HOPG. Bildgröße 3.125 nm, 128 Points per Line, $v = 0.950 \text{ nm s}^{-1}$, Tip voltage=50.4 mV, Setpoint=1 nA, $I = 4$

Abbildung 18: STM-Bild von HOPG. Bildgröße 1.56 nm, 128 Points per Line, $v = 60.7 \text{ nm s}^{-1}$, Tip voltage=50.4 mV, Setpoint=1 nA, $I = 4$, Overscan=20%

Linie Nr.	ϕ/deg	R/nm	n	a/nm	$\Delta a/\text{nm}$
1	17.0	1.280	5	0.256	0.010
2	-49.0	0.642	3	0.214	0.017
3	16.4	1.279	5	0.256	0.010
4	-50.9	0.636	3	0.212	0.017

Tabelle 1: gemessene Längen und Winkel im HOPG. $\Delta\phi = 3.0^\circ$, $\Delta R = 0.050 \text{ nm}$. ϕ ist der Winkel der Linie zur Horizontalen, R die Länge der Linie und n steht für die Anzahl an Gitterabständen, welche die Linie überspannt. Die Nummerierung der Linien kommt aus Abb. 16 (1 und 3 sind die längeren, 2 und 4 die kürzeren Linien).

4 Fazit

Die Funktionsweise und den Einsatz eines Rastertunnelmikroskops (RTM) wurde während des Versuchs erfolgreich untersucht. Es wurden Goldproben analysiert, wobei die erwarteten Aufnahmen erzielt wurden, die den theoretischen Vorhersagen entsprachen. Die Oberflächenbehandlung der Proben führte zur Beobachtung wolkenähnlicher Strukturen, wie prognostiziert.

Außerdem wurden mögliche Ursachen für Bildfehler untersucht, darunter die Präparation der Probe, die Empfindlichkeit der Geräte und äußere Störeinflüsse. Diese Analyse lieferte wertvolle Einblicke in die Herausforderungen und die Präzisionsanforderungen bei der Bildgebung mit dem RTM.

5 Anhang

Literatur

- [1] *Physikalisches Praktikum Teil IV – Versuchsbeschreibungen*, Universität Bonn, 10.10.2024
- [2]
- [3] **(Was Sie über TEM-Grids wissen sollten)**, Science Services, Abruf 29.11.2024
- [4] *Graphite*, mindat.org, Abruf 29.11.2024, <https://www.mindat.org/min-1740.html>
- [5] *Feinstaub*, Chemie.de, Abruf 24.11.2024, <https://www.chemie.de/lexikon/Feinstaub.html>
- [6] *Operating Instructions easyScan 2 STM*, Version 2.2, Januar 2010, PROD.NR.: BT02090-11, NANOSURF AG.