

Ba 10: Rastertunnelmikroskopie

1. Übersicht zum Thema

Die Rastertunnelmikroskopie (RTM) ist ein abbildendes Verfahren zur zerstörungsfreien Untersuchung der Topographie von Oberflächen bis in den Bereich atomarer Abstände (wenige Å). Dazu wird eine scharfe metallische Spitze im Abstand von $<10\text{Å}$ über die Oberfläche geführt. Eine von außen angelegte elektrische Potentialdifferenz V_t zwischen Spitze und Probe führt zu einem Netto-Tunnelstrom I_t . Dieser hängt direkt mit der Elektronendichteverteilung der (beiden) Oberflächen zusammen und ist eine exponentielle Funktion des Abstandes s zwischen der Spitze und der Probenoberfläche:

$I_t \sim V_t * \exp(-c * \sqrt{\Phi} * s)$ (Φ : Austrittsarbeit in eV, s in Å, $c \sim 1.02 \text{Å}^{-1} \text{eV}^{-1/2}$). Da die Austrittsarbeit mehrere eV beträgt, ändert sich der Tunnelstrom um etwa eine Größenordnung bei einer Abstandsänderung von nur 1 Å. Diese extreme Abstandsabhängigkeit ermöglicht die Beobachtung atomarer Strukturen.

Die Methode erlaubt zum einen die Untersuchung der Struktur und Morphologie von technischen Oberflächen (Rauigkeit, Stufen, Versetzungen, Korngrenzen, etc.). Zum anderen ist es möglich, die geometrische Anordnung einzelner Atome auf einer Oberfläche zu bestimmen (letzteres setzt jedoch in vielen Fällen den Einsatz der Ultrahochvakuumtechnik zur Präparation definierter Oberflächen voraus).

Mit diesem Versuch sollen Sie in die Anwendung der Rastertunnelmikroskopie zur Oberflächenuntersuchung unter Normalbedingungen eingeführt werden.

2. Theoretische Grundlagen

Kristalline Festkörper sind durch eine dreidimensionale periodische Anordnung ihrer Bausteine (Atome oder Moleküle) gekennzeichnet [Kit]. Diese im Volumen vorhandene Symmetrie wird jedoch durch die Oberfläche gebrochen. Die mit der Existenz einer Grenzfläche verknüpfte Potentialschwelle definiert bestimmte Randbedingungen für die Ausbreitung der elektronischen Wellenfunktionen im Festkörper und im Außenraum. So muß die Amplitude der Wellenfunktionen in den Außenraum hin exponentiell abfallen ($\psi = \psi_0 * \exp(-\chi z)$). Die Schwächungskonstante χ hängt von der Bindungsenergie des

Zustands ψ ab und nimmt für Elektronen in der Nähe der Fermienergie ihren kleinsten Wert an. Die Wellenfunktionen dieser Elektronen reichen also am weitesten in den Außenraum hinein und werden somit von der Spitze am stärksten "gesehen".

Das Verhalten der Wellenfunktionen an der Oberfläche führt dort auch, verglichen mit dem Verhalten innerhalb des Volumens, zu einer Änderung der elektronischen Ladungsdichteverteilung [Zan]. Dieser Prozess kann mit einer räumlichen Umordnung der Oberflächenatome (Rekonstruktion) verknüpft sein, wenn dadurch ein niedrigerer Energiezustand des Systems erreicht wird.

Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie kann die Elektronendichteverteilung an der Oberfläche von leitfähigen Proben mit atomarer Auflösung im Realraum dargestellt werden. Die Grundlage dieser Mikroskopie bildet der quantenmechanische Tunneleffekt [Dav]. Beträgt der Abstand zwischen der Spitze und der Oberfläche weniger als 10 Å, tritt ein hinreichender Überlapp zwischen den elektronischen Wellenfunktionen der Oberfläche mit denen der Spitze auf. Bei Potentialunterschieden von 10 mV bis 1 V können dann Tunnelströme bis zu 100 nA fließen. Die Spitze wird durch piezoelektrische Stellelemente ("Scanner") über die Probenoberfläche gerastert (X, Y-Signal), wobei der Tunnelstrom durch Veränderung des Abstandes Spitze-Probe durch einen elektronischen Meß- und Regelkreis durch Längenänderung des Z-Piezos konstant gehalten wird (Z-Signal). Aus

diesen drei Spannungssignalen (X, Y, Z) wird dann ein dreidimensionales Abbild der Oberflächen-Topographie aufgebaut. In dieser Betriebsart tastet die Spitze praktisch die Konturen eines konstanten Überlapps zwischen den Wellenfunktionen der Spitze mit denen der Oberfläche ab.

Der Messbereich eines Scanners wird durch die verwendeten Piezoelemente bestimmt. Die maximale Rasterfläche kann bis zu $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ betragen. Damit eignet sich die Rastertunnelmikroskopie auch zur Untersuchung technischer Oberflächen. Dort steht im Wesentlichen eine Beurteilung der Güte, sowie der Art und Stärke der Rauigkeit der Oberfläche im Vordergrund.

3. Vorbereitung

Folgende Themenkreise sollten zu Beginn des Versuchs beherrscht werden:

- Aufbau und Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops
- Quantenmechanischer Tunneleffekt
- Piezoelektrischer Effekt
- Rückkopplung und Regelkreis
- Tunnelspektroskopie
- Räumliche Struktur von Festkörpern, insbesondere Graphit ("HOPG")
- Elektronische Struktur einer Festkörperoberfläche
- Fouriertransformation

4. Experimenteller Aufbau, Hinweise

4.1 Technischer Aufbau des Raster-Tunnelmikroskops

Das benutzte Raster-Tunnelmikroskop ist ein Eigenbau der Arbeitsgruppe, das speziell für Anwendungen unter Atmosphärenbedingung konzipiert wurde. Die Steuerung und Bildaufnahme erfolgt menügesteuert über die Nanotec-Elektronik, welche aus Digital/Analog-Wandlern zur Steuerung der Probenspannung sowie der X-, Y- und Z-Piezoelemente, sowie einem Analog/Digital-Wandler zur Messung des Tunnelstroms. Die Kommunikation mit der Elektronik erfolgt über einen Windows-Computer mit der Freeware WSxM der Firma Nanotec.

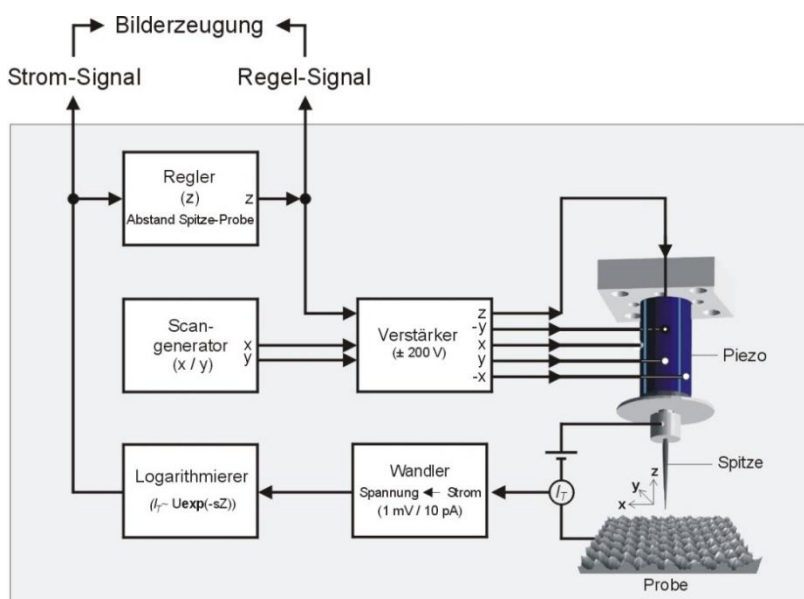



Abb. 1: Blockschaltbild eines Raster-Tunnelmikroskops von Frank Trixler, Ludwig-Maximilians-Universität München.

Der Messkopf des RTMs besteht im Wesentlichen aus einem Piezo-Röhren-Scanner, der mit Hilfe einer Mikrometerschraube an die Probe angenähert werden kann. Die Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche erfolgt zuerst grob von Hand unter Beobachtung mittels einer USB-Kamera. Anschließend erfolgt die Annäherung Computergesteuert automatisch mit Hilfe eines Schrittmotors bis zur Detektion eines vorgegebenen Tunnelstromes. Zur Entkopplung der mechanischen Vibrationen ist die gesamte Mikroskopeinheit auf einem schwingungsgedämpften Tisch aufgebaut.


Sowohl die Datenaufnahme als auch die Weiterverarbeitung mit einem Bildverarbeitungssystem erfolgen mit der speziell hierzu entwickelten menügesteuerten Freeware WSxM, die für die Auswertung und Analyse der Daten zuhause von der Homepage der Firma WSxM solutions unter <http://www.wsxmsolutions.com> heruntergeladen werden kann.

4.2 Experiment und Datenaufnahme

Die Software WSxM bietet zwei verschiedene Betriebsarten: Aufnahme und Speicherung von Tunnelbildern in Echtzeit sowie die Verarbeitung bereits abgespeicherter Bilder. Vor Aufnahme eines Rasterbildes müssen zunächst eine Reihe von Parametern festgelegt werden. Dies geschieht im Menü „data acquisition“ . Die einzelnen Felder haben folgende Bedeutung: [empfohlenen Werte während des automatischen Approaches / zur Bildaufnahme]:

- **Size:** Größe des quadratischen Rasterbereichs in nm [0/ 1-50]
- **Speed:** Scangeschwindigkeit in Linien pro sec [0.6/ ~0.6.. max 8]
- **Points:** Anzahl der Punkte pro Linie [typ. 256]
- **X (Y) off:** Verschiebung (offset) des Rasterbereichs in X- oder Y-Richtung [0/-]
- **Z off:** Verschiebung des Nullpunkts in Z [-/ anpassen nach Bedarf]
- **Angle:** Rotation des Bildausschnitts [0/0]
- **Bias:** angelegte (Proben)spannung in mV [+1000/ ±100..30]
- **Set point:** Tunnelstrom in nA [1.5/ 1-30]
- **Signal Gain:** Verstärkungsfaktor [1/1]
- **Z Gain:** Hochspannungsverstärkung für Z-Bewegung (15 –maximaler Hub) [10/ 10..5..2..1]
- **XY Gain:** Hochspannungsverstärkung für X,Y-Bewegung [Auto]
- **P:** proportional gain [0.5/ 0.1..1.5]
- **I:** integral gain [0.5*P]

Die Spitze wird zuerst unter Überwachung durch eine USB-Mikroskopkamera an die Probe angenähert, so dass ein kleiner Spalt zwischen der Spitze und ihrem Spiegelbild in der Probe bleibt. Nun muss der Schrittmotor aufgesetzt und das Fenster „Approach“ geöffnet werden. Mit „Fine Approach“ beginnt die automatisch Annäherung der Spitze an die Probe bis ein Tunnelstrom detektiert wird. Nach Erscheinen der Meldung „in range“ wird das Fenster „Approach“ geschlossen und der Button „Secure“ aktiviert. Nun wird der Schrittmotor entfernt, die Kamera abgeschaltet und der Schallschutz aufgesetzt. Mit deaktivieren von „Secure“ beginnt die Messung. Dabei wird die Spitze durch die Steuerelektronik der Probe automatisch soweit angenähert, bis der voreingestellte Tunnelstrom ("Setpoint current") erreicht ist. Dann beginnt die Anzeige eines Rasterbildes. Die einzelnen Parameter können auch während des Tunnelvorgangs geändert werden, um den Rasterbereich zu verändern oder eine bessere Bildqualität zu erzielen. Zum Unterbrechen des Messvorgangs dient der Befehl „Secure“, durch den die Spitze von der Oberfläche zurückgezogen wird.

Das Rasterbild wird ständig auf dem Bildschirm aktualisiert. Um es im Rechner zu speichern, verwende man den Disketten-button. Das Bild wird dadurch in einem vorher ausgewählten Ordner abgelegt. Die dort enthaltenen Bilder können dann im Menü „Representation“  bearbeitet werden.

Vor einem Spitzenwechsel muss die Spitze manuell vollständig von der Probe weggefahren werden und X,Y und Z-offset auf Null, Bias auf 1000mV und z-gain auf 10 gesetzt werden. Beenden Sie dann die Messung über den Button „Stop“.

Diese Prozedur muss unbedingt vor einem Probenwechsel erfolgen, damit die Spitze nicht beschädigt wird und keine elektrischen Überschläge auftreten.

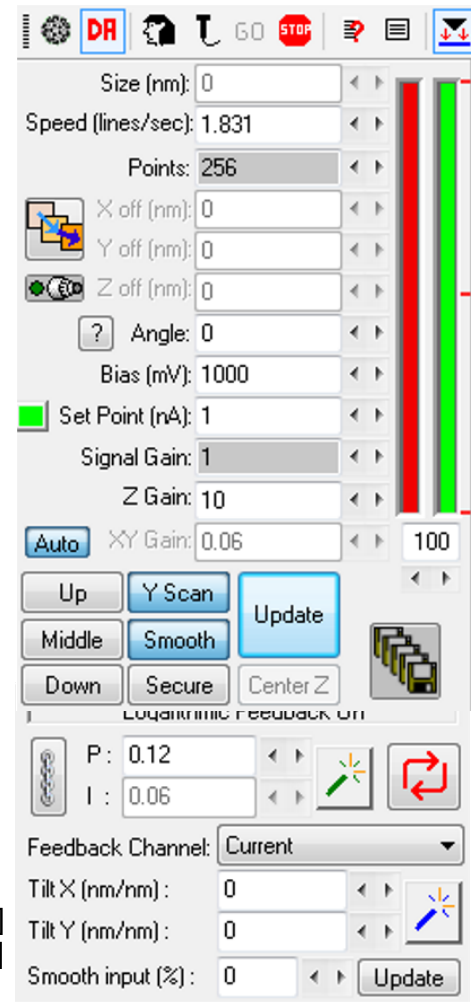
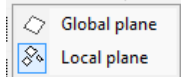


Abb. 2: Ausschnitt des Menü-Fensters DA
mehr Details in 8.2 [WSxM]

5. Aufgabenstellung Hochorientiertes Graphit (0001)

- a) Stellen Sie eine sauber Spitze und Graphiprobe her. Nehmen Sie das Mikroskop wie in 4.2 beschrieben in Betrieb. Verwenden Sie dazu die in 4.2 angegebenen Parameter als Ausgangseinstellungen. Machen Sie sich insbesondere mit den Parametern "Integral gain" und "Proportional gain" vertraut. Wie müssen die Parameter geändert werden, wenn man zu höhere Scanraten und -bereichen wechseln möchte?
- b) Vergrößern und/oder verschieben Sie den Scanbereich um Bereiche mit Stufe(n) oder Gräben zu beobachten und nehmen Sie Bilder dieser Bereiche auf. Ermitteln Sie die Höhe vieler verschiedener Stufen (>30) mit Hilfe der Tools im Menü „Representation“ (Nutzen Sie den Filter „*local plane correction*“ vor der Höhenermittlung). Sortieren Sie die Messwerte der Größe nach und stellen Sie diese in einem Diagramm (Höhe gegen #Messung) dar. Erstellen Sie wenn möglich ein Histogramm der auftretenden Höhen. Vergleichen Sie die erhaltenen Höhenwerte der Stufen bzw. Gräben mit der Gitterkonstanten von Graphit. Auf welche Fehlerquellen ist beim Vergleich mit den Gitterkonstanten zu achten? Ist die Kalibrierung des Z-Piezos (10nm/V) richtig? Falls nicht, ermitteln Sie den korrekten Wert.
- c) Suchen Sie eine Stelle auf der Graphitoberfläche, die vollkommen flach ist, und versuchen Sie die die "atomare" Struktur von Graphit darzustellen.
- d) Interpretieren Sie die auftretenden Strukturen und bestimmen Sie die Höhe der "atomaren" Erhebungen sowie den Abstand zwischen zwei benachbarten Erhebungen mit Hilfe der Tools im Menüs „Representation“. Mit welchen Abständen der Graphitoberfläche sind diese Strukturen zu identifizieren? Stimmt die Kalibrierung der X-/Y-Piezos? Wenn nicht, ermitteln sie die korrekten Werte. Welche Symmetrien treten auf? Bestimmen Sie die Winkel zwischen den atomaren Richtungen. Sind sie gleich? Diskutieren Sie mögliche Quellen der Verzerrung. In welche Richtung ist die Verzerrung am stärksten? Wie ist die Höhe der Erhebungen zu erklären?
- e) Unterziehen Sie das Bild einer zweidimensionalen Fouriertransformation und interpretieren Sie das entstehende Muster. Welche Strukturinformationen lassen sich aus der FT entnehmen?
- f) Diskutieren Sie die Ergebnisse aus b), d) und e)



7. Zahlenwerte und Konstanten

Graphit (HOPG): Planarer Abstand nächster Nachbarn: 1.42 Å
Abstand benachbarter Ebenen: 3.35 Å

8. Literatur

8.1 Lehrbücher

[Kit] Kittel, Einführung in die Festkörperphysik
[Dav] Davydov, Quantenmechanik
[Zan] A. Zangwil, Physics at Surfaces

8.2 Bedienungsanleitung

→ [WSxM] Die Anleitung ist nach Installation der Software WSxM über das "Help"-Menü zugänglich

8.3 Primärliteratur

8.3.1 G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*, Helv. Phys. Acta 55, 726-735 (1982)

→ 8.3.2 P.K. Hansma, J. Tersoff, *Scanning tunneling microscopy*, J. Appl. Phys. 61, R1 (1987)

- 8.3.3 J. Tersoff, D.R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B 31, 805 (1985)
- 8.3.4 P.K. Hansma, V.B. Elings, O. Marti, C.E. Bracker, *Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology*, Science 242, 209-216 (1988)
- 8.3.5 Y. Kuk, P.J. Silverman, *Scanning tunneling microscopy instrumentation*, Rev. Sci. Instr. 60, 165-188 (1989)
- 8.3.6 H. Fuchs, *Strukturen - Farben - Kräfte: Wanderjahre der Raster-Tunnel-Mikroskopie*, Phys. Bl. 45, 105-145 (1989)

8.4 Rastertunnelmikroskopie an Graphitoberflächen

- 8.4.1 J. Tersoff, *Anomalous corrugation in scanning tunneling microscopy: Imaging of individual states*, Phys. Rev. Lett. 57, 440 (1986)
- 8.4.2 H.A. Mizes, Sang-il Park, W.A. Harrison, *Multiple-tip interpretation of anomalous scanning tunneling microscopy images in layered materials*, Phys. Rev. B 36, 4491 (1987)
- 8.4.3 J. Tersoff, N.D. Lang, *Tip-dependent corrugation of graphite in scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. 65, 1132 (1990)
- 8.4.4 Sang-il park and C.F. Quate, *Tunneling microscopy of graphite in air*, Appl. Phys. Lett. 48, 112 (1986)
- 8.4.5 A. Selloni, P. Carnevali, E. Tossati, and C. D. Chen, *Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite*, Phys. Rev. B 31, 2602 (1985)
Erratum to Phys. Rev. B 31: A. Selloni et al, Phys. Rev. B 34, 7406 (1986)
- 8.4.6 F. Atamny, O. Spillecke, and R. Schlögl, *On the STM imaging contrast of graphite: towards a "true" atomic resolution*, Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 4113 (1999)

8.5 Fachliteratur zur Vertiefung

- 8.5.1 Tunnelspektroskopie
R.M. Feenstra, *Scanning Tunneling Spectroscopy*, Surf. Sci. 299/300 965 (1994)
- 8.5.2 Vibrationsspektroskopie mit dem Rastertunnelmikroskop
W. Ho, *Single molecule chemistry*, J. Chem. Phys. 117, 11033 (2002)
- 8.5.3 Manipulation einzelner Atome
J.A. Stroscio, D.M. Eigler, *Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope*, Science 254, 1319 (1991)
M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface*, Science 262, 218-220 (1993).
G. Meyer, K.H. Rieder, *Bauen mit einzelnen Atomen*, Physik in unserer Zeit, 31, 8 (2000)
- 8.5.4 Rastertunnelmikroskopie mit magnetischer Spitze
M. Getzlaff, M. Bode, R. Wiesendanger, *Nanomagnetische Domänen mit dem Rastertunnelmikroskop*, Physik in unserer Zeit, 31, 110 (2000)
- 8.5.5 Rastertunnelmikroskopie mit supraleitender Spitze
S.H. Pan, E.W. Hudson, J.C. Davis, *Vacuum Tunneling of superconducting quasiparticles form atomically sharp scanning tunneling microscope tips*, Appl. Phys. Lett. 73, 2992 (1998)