Universität Regensburg

F-Praktikum

Rastertunnelmikroskopie

Michael Rößner und Jonas Schambeck

6. März 2020

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Durch die fortschreitende Miniaturisierung der Technik enstand im 20. Jahrhundert die Notwendigkeit Strukturen abzubilden, die kleiner waren als die Wellenlänge des Lichts. Herkömmliche optische Mikroskope boten in diesem neuen Bereich, der Nanowissenschaft, nicht mehr die notwendige Genauigkeit. Ein wichtiger Schritt gelang den Physikern Gerd Binning und Heinrich Rohrer 1981, als sie mit dem experimentellen Nachweis eines abstandabhängigen Tunnelstroms den Grundstein für das Rastertunnelmikroskop legten.

Aus dieser Erfindung ist seither eine ganze Familie an Rastersondenmikroskopen hervorgegangen, die sich unterschiedliche Wechselwirkungen auf automarer Skala zu nutze machen. Das bekannste ist wohl das Rasterkraftmikroskop, welches die Kräfte zwischen der Materialoberfläche und der Messspitze messen kann. Weiter wurden das optische Rasternahfeldmikroskop und das Magnetkraftmikroskop entwickelt. Erst die Entwicklung dieser Mikroskopfamilie hat die Beobachtung und Manipulation von Nanostrukturen einfach und preiswert genug für den weitläufigen Einsatz in Unternehmen gemacht. Dies hat wesentlich zur Veranschaulichung der Quantenmechanik beigetragen. Ein Beispiel bieten hier die "Quantum Corrals", wie in Abbildung 1.1 zu sehen. Hierbei handelt es sich um einfache Quantensysteme Oberflächen. In obigem Beispiel sind Goldatome radial auf einer Kupferoberfläche angeordnet. Anschaulich gezeigt werden hier die Elektronenwellen im Inneren der Anordnung. Derartige Messungen erreichten schnell große Beliebtheit und sind in populärwissenschaftlichen Zeitschriften häufig Thema. [3]

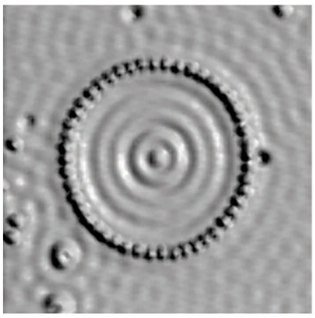

Abbildung 1.1: Quantum Corral [?]

2 Grundlagen

2.1 Physikalische Konzepte

2.1.1 Kristallstrukturen im Festkörper

Kubische Gitter

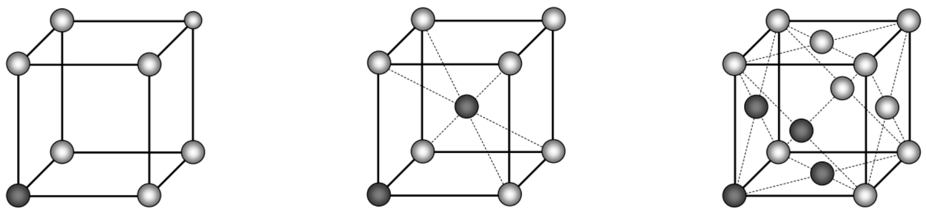

Abbildung 2.1: Die drei kubischen Atomgitter. Von links nach rechts: einfach kubisch (sc), kubisch raumzentriert (bcc), kubisch flächenzentriert (fcc) [1]

Es existieren drei verschiedene kubische Gitter. Diese sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Im Rahmen dieses Versuches soll nur das kubisch flächenzentrierte Gitter näher betrachtet werden. Viele Metalle und Legierungen kristallisieren in diese Anordnung.

Betrachtet man eine möglichst dichte Packung an Kugeln, so sind zwei Stapelfolgen möglich. Das fcc-Gitter repräsentiert hierbei die Schichtfolge ABCABC..., siehe hierzu Abbildung 2.2. Ein Atom hat in dieser Anordnung 12 nächste Nachbarn mit dem Abstand $\frac{a}{\sqrt{2}}$. a sei hier die Gitterkonstante des Würfels. In einer kubischer Zelle befinden sich $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ Atome. Die Atome an den Ecken befinden sich in acht Zellen gleichzeitig, jene an den Flächen in zwei. Sie werden deshalb anteilig hinzugerechnet. Die Packungsdichte $V_{\text{Atome}}/V_{\text{kub. Zelle}}$ ergibt sich somit zu:

$$\underbrace{\frac{4}{3}\left(\frac{d_{NN}}{2}\right)^2 \pi}_{\text{Volumen eines Atoms}} \cdot \underset{\text{Atome pro kubischer Zelle}}{4} \Big/ \underset{\text{Volumen des Würfels}}{a^3} \approx 0.74$$

Die dichtest mögliche Kugelpackung nimmt also 74% des Raums ein.

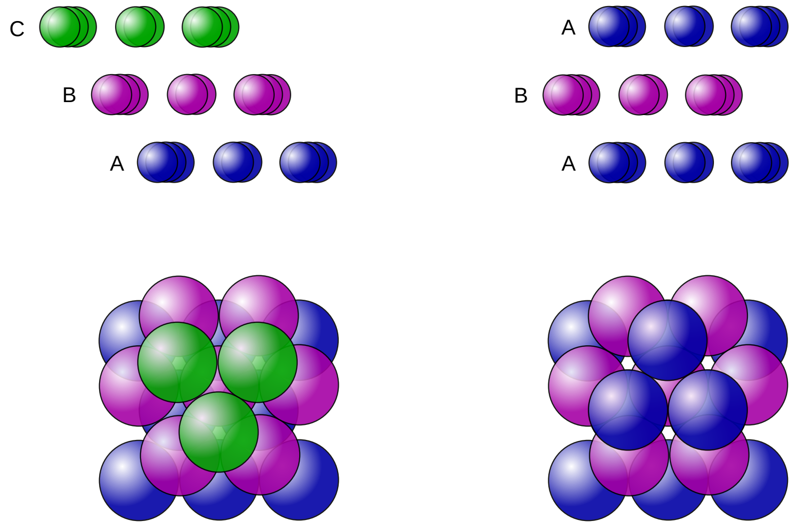

Abbildung 2.2: Die möglichen Stapelfolgen für eine dichteste Kugelpackung: Links im Bild werden drei verschiedene Schichten gestapelt, also ABCABC... Rechts werden nur zwei Schichten gestapelt, die dritte Schicht liegt also exakt auf der Ersten, ABABAB... [4]

Hexagonal dichteste Kugelpackung

Die rechte Stapelfolge in Abbildung 2.2 wird als hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp) bezeichnet. In Eigenschaften wie Abstand und Anzahl der nächsten Nachbarn gleicht es dem fcc, was durch die Betrachtung als dichteste Packungen schnell klar wird. In Abbildung 2.3 sind die Stapelfolgen eingezeichnet. Die Vektoren a und b sind gleich lang. Für c findet man $c = \sqrt{\frac{8}{3}}\,a$. In realen Kristallen weicht dies oft etwas ab.

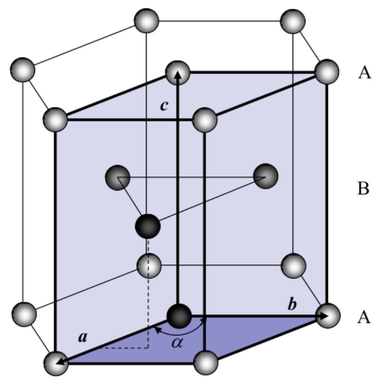

Abbildung 2.3: hcp-Gitter [1]

Graphenstruktur

In Abbildung 2.4 ist die Bienenwabenstruktur des Graphens dargestellt. Es handelt sich um eine Atomlage von Kohlenstoffatomen, die durch sp2-Hybridorbitale verbunden sind. Alle Bindungen sind hierbei gleich lang. [1]

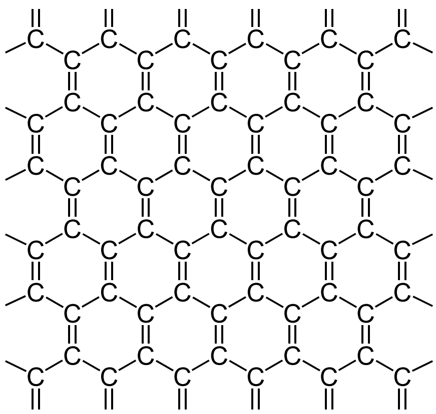

Abbildung 2.4: Struktur von Graphen [5]

2.1.2 Quantenmechanischer Tunneleffekt

Das Tunneln beschreibt ein quantenmechanischen Effekt, nach dem es für Teilchen möglich ist eine Energiebarriere zu überwinden, auch wenn diese eine wesentlich höhere Energie als das Teilchen besitzt. Klassisch wäre dies unmöglich.

Theorie des eindimensionalen Tunneleffekts

Wir betrachten eine Potentialbarriere

$$V(x) = V_0 \Theta(a - |x|)$$

und ein Teilchen mit der Energie $E < V_0$. Benutzt man die stationäre Schrödingergleichung

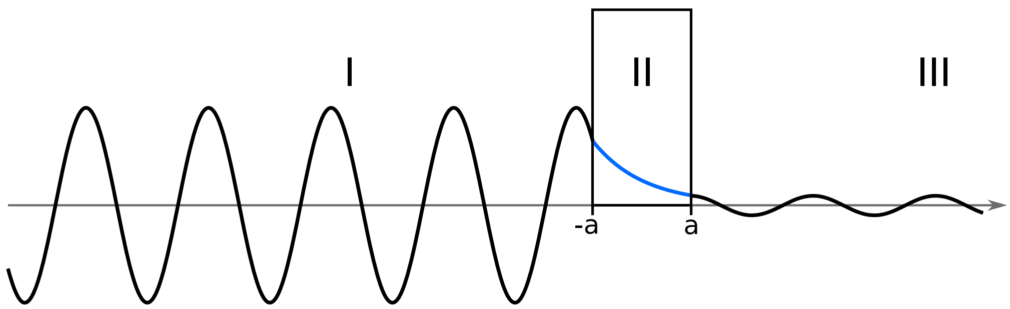

Abbildung 2.5: Skizze des Tunneleffekts: Die Wellenfunktion des Teilchens läuft von links auf die Potentialbarriere zu. Nach einem exponentiellen Abfall im Inneren der Barriere besteht eine kleine Wahrscheinlichkeit, dass sich das Teilchen rechts der Barriere aufhält

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Phi(x) + V(x)\Phi(x) + V(x)\Phi(x) = E\Phi(x)$$

so findet sich für die Teilchenwellenfunktion

$$\Psi(x) = \begin{cases} A\,e^{ikx} + B\,e^{-ikx}, & x < -a \\ C\,e^{-\kappa x} + D\,e^{\kappa x} & -a < x < a \\ F\,e^{ikx} + G\,e^{-ikx}, & x < -a \end{cases}$$

mit den Wellenzahlen $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ und $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Benutzt man nun die Anschlussbedingungen

$$\begin{aligned} x = -a: \quad & A\,e^{-ika} + B\,e^{ika} = C\,e^{\kappa a} + D\,e^{-\kappa a} \\ x = a: \quad & F\,e^{+ika} + G\,e^{-ika} = C\,e^{-\kappa a} + D\,e^{+\kappa a} \end{aligned}$$

und die Normalisierungsbedingung

$$\int \Psi^*(x)\Phi(x)dx = 1$$

so kann man Ausdrücke für die einzelnen Koeffizienten erhalten. Für ein von links einfallendes Teilchen, also $G = 0$, errechnet sich die Transmissionsamplitude $S(E)$ zu

$$S(E) = \frac{F}{A} = \frac{e^{-2ika}}{\cosh(2\kappa a) + \frac{i\varepsilon}{2}\sinh(2\kappa a)}$$

Die Wahrscheinlichkeit einer Transmission, der Durchlässigkeitskoeffizient, errechnet sich dann zu

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + (1 + (\varepsilon^2/4))\sinh^2(2\kappa a)}$$

Nimmt man nun eine sehr hohe und breite Barriere an, also $\kappa a >> 1$ und vernachlässigt die aus dieser Näherung resultierenden Logarithmusterme, so erhält man den handlichen Ausdruck

$$|S(E)|^2 = \exp\left(-4\sqrt{2m(V_0 - E)}\,\frac{a}{\hbar}\right)$$

Anwendung im Rastertunnelmikroskop

Zur Abtastung kommt eine scharfe Metallspitze zum Einsatz, die im Abstand weniger Angstrøm über eine leitfähige Probe positioniert wird. Durch eine angelegte Tunnelspannung U_t werden die Fermi-Niveaus der Spitze $E_{F,S}$ und der Probe $E_{F,P}$ gegeneinander verschoben, schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt. Der Strom I_t zwischen Spitze und Probe ist nun von U_t und dem Abstand z abhängig. Das Abstandverhalten kann nun durch den eindimensionalen Tunnelprozess hergeleitet werden. Die Höhe der Barriere ist die gemittelte Austrittsarbeit Φ des Spitzen- und Probenmaterials, also die nötige Energie Elektronen vom jeweiligen Fermi-Niveau auf Vakuumenergie zu heben. Die Breite der Barriere ist der Abstand z. Typischerweiße ist die angelegte Spannung sehr viel kleiner als Φ, es kann also eine rechteckige Barriere angenommen werden. Man erhält also:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-2\kappa z}$$

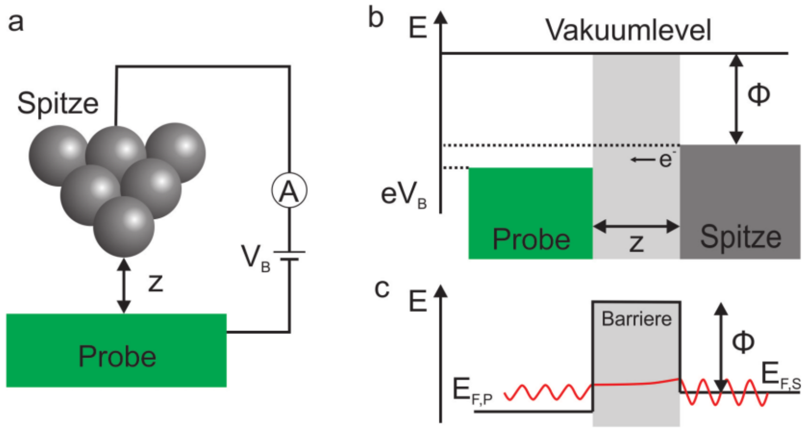

Abbildung 2.6: a) Spitze und Probe werden über eine Spannungsquelle und einen Strom-Spannungswandler miteinander verbunden. V_B bezeichnet hier die Tunnelspannung, z den Abstand Spitze-Probe. b) Die angelegte Spannung verschiebt die beiden Fermi-Niveaus. Bei positiver Spannung tunneln Elektronen der Spitze zur Probe. c) Tunneleffekt im STM. [8]

I_0 gibt hierbei den Strom bei $z = 0$ an und $\kappa = \sqrt{2m\Phi}/\hbar$, mit der Elektronenmasse m. Für eine typische Austrittsarbeit $\Phi \approx 5\,\mathrm{eV}$ errechnet sich $I_t \approx 1\,\mathrm{Å}^{-1}$.
Für Metalle gilt näherungsweiße:

$$I_t \propto U_t \exp(-c_2\sqrt{\Phi}z)$$

mit $c_2 = 1.025\,\mathrm{Å}^{-1}\,\mathrm{eV}^{-1}$. [6, 8]

2.1.3 Piezoelektrischer Effekt

Bestimmte Materialien erzeugen eine elektrische Spannung, sobald eine äußere Kraft auf den Körper wirkt. Dies wird als piezoelektrischer Effekt bezeichnet. Er wurde 1880 durch die Brüder Curie an einigen Kristallen entdeckt.
Essentiell für die Rastersondenmikroskopie ist der inverse piezoelektrische Effekt. Dieser führt zu einer Geometrieänderung des Kristalls beim Anlegen einer äußeren Spannung. Dies ermöglicht sehr feine Ortsänderungen der Spitze. Es werden drei technische nutzbare Vorgänge unterschieden, die in Abbildung 2.7 skizziert werden.

- Längs-Effekt:
  Eine äußere Kraft **F** führt zu einer Polarisierung

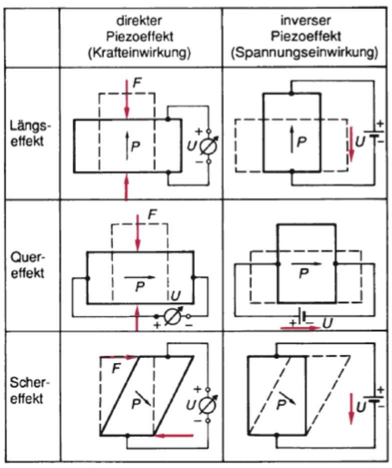

Abbildung 2.7: Piezoelektrizität [7]

P. Die resultierende Spannung U liegt in gleicher Richtung an.

- Querr-Effekt:
  Eine äußere Kraft **F** führt zu einer transversalen Polarisation **P**. Die resultierende Spannung U liegt nun quer an.

- Scher-Effekt:
  Eine äußere Kraft **F** führt zu einer diagonalen Polarisation **P**. Die resultierende Spannung U liegt wiederum quer an.

Die Anwendungen der Piezoelektrizität sind weitreichend. Abbildung 2.8 gibt hierzu eine Übersicht. [7]

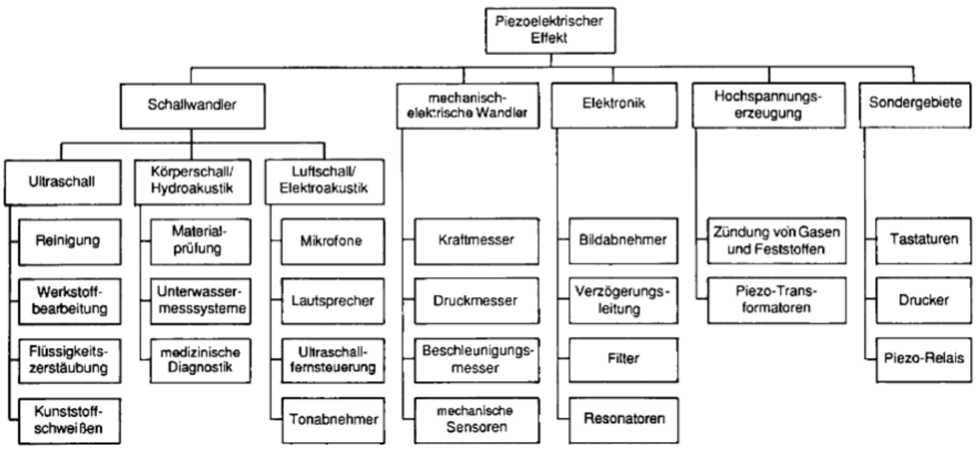

Abbildung 2.8: Anwendung der Piezoelektrizität [7]

2.2 Aufbau eines Rastertunnelmikroskops

2.2.1 Scanner-Einheit

In Abbildung 2.9 ist der schematische Aufbau der Scanner-Einheit gezeigt. Die leitende Spitze wird durch drei Piezos, pro Raumrichtung ein Piezoelement, über der Probe positioniert. Die Längenänderung der Kristalle ist annähernd linear zur angelegten Spannung. Dies erlaubt eine einfache Steuerung des Aufbaus.

2.2.2 Herstellung der Spitze

Eine STM-Spitze sollte sehr fein, dünn und starr sein, gleichzeitig auch keine Oxidation aufweißen, um möglichst gute Ergebnisse zu erzielen. Zur Herstellung wurden demnach zahlreiche Verfahren entwickelt.

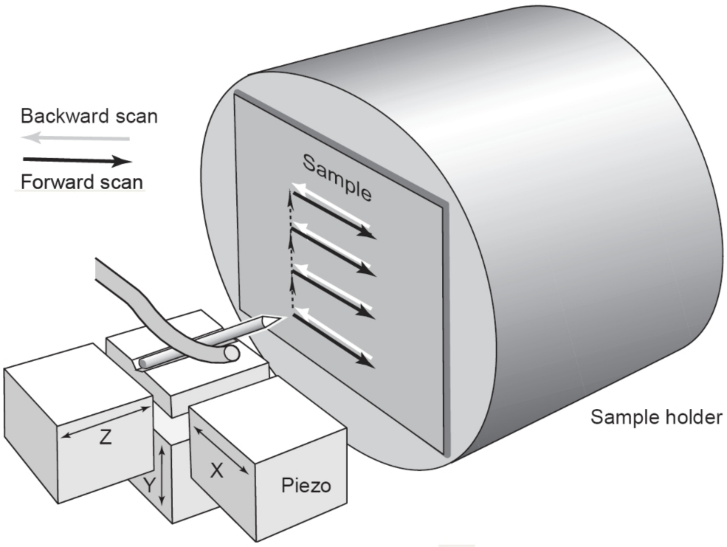

Abbildung 2.9: Scanner-Einheit eines STM. [9]

Platin-Iridium Spitze

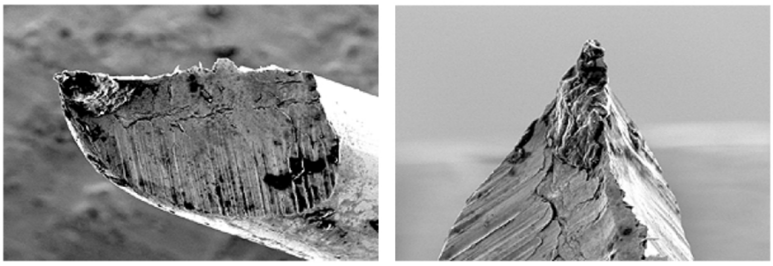

Abbildung 2.10: Pt-Ir Spitze. [9]

Ein sehr einfaches Verfahren bietet die Platin-Iridium Spitze. Zur Herstellung wird ein dünner Draht mit Zangen ruckartig abgerissen.
Die Vorgehensweiße ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Mit einer Flachzange wird ein Ende des Drahtes festgehalten. Mit einem Seitenschneider wird unter sehr spitzem Winkel angesetzt, bis man Kontakt spürt. Dann wird mit dem Seitenschneider ruckartig abgerissen. Der große Vorteil dieses Verfahrens ist natürlich die Einfachheit der Herstellung. Außerdem bietet das Material eine gute Langlebigkeit. Der große Nachteil ist die Inhomogenität der Beschaffenheit der Spitzen. Durch das zufällige Abreißen unterscheidet sich natürlich jede Spitze.

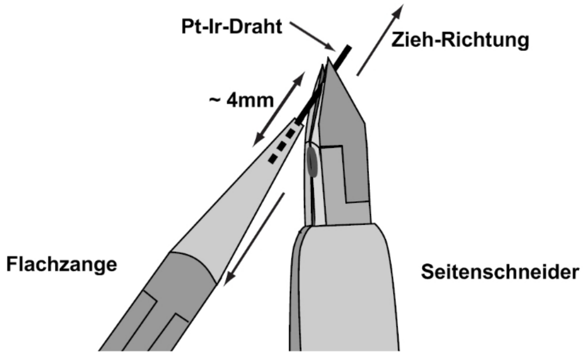

Abbildung 2.11: Abreißen eines Platin-Iridiumdrahts. [9]

Wolfram Spitze

Wie in Abbildung 2.12 zu sehen, sind Wolfram Spitzen wesentlich gleichmäßiger als Platin-Iridium Spitzen. Dies ist eine Folge der Herstellung durch elektrochemisches Ätzen. Der Aufbau hierzu ist in Abbildung 2.13 zu sehen. In einer KOH-Lösung wandern durch eine angelegte Spannung Wolframatome vom Draht zur Ringelektrode. Hierbei muss der Wolframdraht positiv und die Ringelektrode negativ gepolt sein, andernfalls würden sich die Atome an den Draht anlagern. Eine typische Spannung ist hier $U \approx 10\,\mathrm{V}$. Nach einigen Minuten ist der Wolframdraht im Bereich der Elektrode durchgeätzt und die beiden resultierenden Teile können als Spitze verwendet werden.
Der große Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit viele gleichartige Spitzen herstellen zu können. Allerdings ist die Herstellung aufwendig. Weiter oxidiert Wolfram an der Luft schnell, was eine längere Lagerung unterbindet.

2.3 Betriebsarten eines Rastertunnelmikroskops

2.3.1 Topographischer Modus

2.3.2 Modus konstanter Höhe

2.3.3 Spektroskopie

2.4 Probenmaterialien

2.4.1 Graphit

2.4.2 Gold

2.4.3 Molybdänsulfit

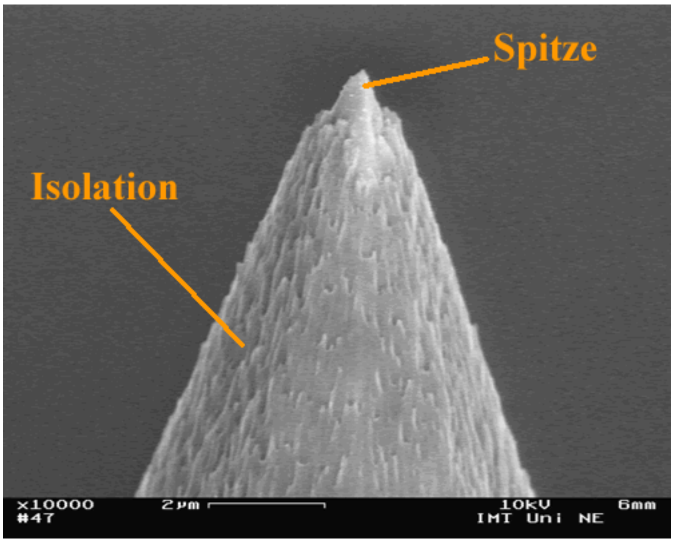

Abbildung 2.12: Wolfram Spitze mit Isolation. [11]

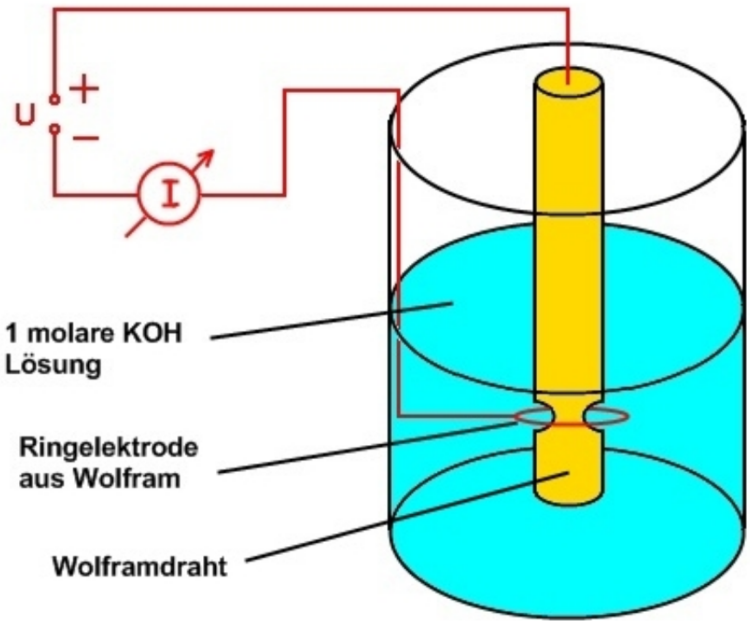

Abbildung 2.13: Elektrochemisches Ätzen von Spitzen

Literaturverzeichnis

[1] Hunklinger, S.: Festkörperphysik. 5. Auflage. Berlin: De Gruyter, 2017

[2] https://www.physicscentral.com/explore/action/atom.cfm 04.03.2020

[3] https://de.wikipedia.org/wiki/Rastertunnelmikroskop 05.03.2020

[4] https://de.wikipedia.org/wiki/Dichteste_Kugelpackung 04.03.2020

[5] https://de.wikipedia.org/wiki/Graphen 04.03.2020

[6] Schwabl, F.: Quantenmechanik I. 7. Auflage. Berlin: Springer, 2007

[7] Hering, E., Martino, R., Stohrer, M.: Physik für Ingenieure. 12. Auflage. Berlin: Springer, 2016

[8] Hofmann, T.: Hochauflösende Rasterkraftmikroskopie auf Graphen und Kohlenmonoxid, 1. Auflage. Regensburg: Universitätsverlag, 1. Auflage

[9] Nanosurf AG: easyScan2 STM Operating Instructions. Liestal, Schweiz: 2005

[10] http://www.physik.uni-regensburg.de/studium/praktika/f/rtm.pdf 06.03.2020

[11] http://nano-world2.cs.unibas.ch/nano/Lab/demo/electrochem/Seitenstrang2/insituSTM?language=de 06.03.2020