

UNIVERSITÄT REGENSBURG

F-PRAKTIKUM

Rastertunnelmikroskopie



Michael Rößner und Jonas Schambeck

18. September 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	4
2.1	Physikalische Konzepte	4
2.1.1	Quantenmechanischer Tunneleffekt	4
2.2	Aufbau eines Rastertunnelmikroskops	6
2.2.1	Herstellung der Spitze	6
2.2.2	Scanner-Einheit	8
2.2.3	Piezoelektrischer Effekt	8
2.3	Betriebsarten eines Rastertunnelmikroskops	9
2.3.1	Rastern	9
2.3.2	Topographischer Modus	9
2.3.3	Modus konstanter Höhe	10
2.3.4	Spektroskopie	10
2.4	Interpretation einer STM-Messung	11
2.5	Probenmaterialien	11
2.5.1	Kristallstrukturen im Festkörper	12
2.5.2	HOPC	13
2.5.3	Gold	13
2.5.4	Molybdänsulfid	14
3	Versuchsdurchführung	16
3.1	Messungen an der Graphitprobe	16
3.1.1	Topographie	16
3.1.2	Spektroskopie	17
3.1.3	Vermessung des Graphitgitters	18
3.1.4	3D-Darstellung des Gitters	18
3.2	Messungen an der Goldprobe	21
3.2.1	Topographie	21
3.2.2	Spektroskopie	22
3.2.3	3D-Darstellung	22
3.3	Messungen an der Molybdänsulfidprobe	25
3.3.1	Spektroskopie	25
4	Fazit	28

1 Einleitung

Durch die fortschreitende Miniaturisierung der Technik entstand 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 Binnig und Heinrich Rohrer 1981, als sie mit dem experimentellen Nachweis eines abstandsabhängigen Tunnelstroms den Grundstein für das Rastertunnelmikroskop legten.

Aus dieser Erfindung ist seither eine ganze Familie an Rastersondenmikroskopen hervorgegangen, die sich unterschiedliche Wechselwirkungen auf atomarer Skala zu nutze machen. Das bekannteste 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 auf 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]

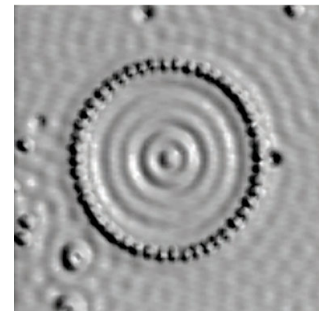


Abbildung 1.1: Quantum Corral [2]

2 Grundlagen

2.1 Physikalische Konzepte

2.1.1 Quantenmechanischer Tunneleffekt

Das Tunneln beschreibt ein quantenmechanischen Effekt, nach dem es für Teilchen möglich ist eine Energiebarriere zu überwinden, auch wenn die Energie des Teilchens dafür nicht ausreicht. 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 $E < V_0$, also dem Potential der Barriere. $\Theta(x)$ bezeichnet die Heavyside'sche Stufenfunktion, mit der halben Breite der Barriere a . Benutzt man die stationäre Schrödingergleichung

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

so findet sich für die Teilchenwellenfunktion

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

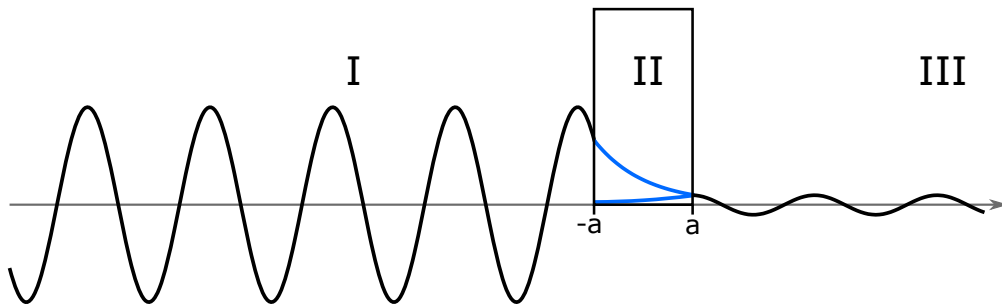


Abbildung 2.1: Skizze des Tunneleffekts: Die Wellenfunktion des Teilchens läuft von links auf die Potentialbarriere zu. Nach einem exponentiellen Abfall im Inneren der Barriere besteht eine kleine Wahrscheinlichkeit, dass sich das Teilchen rechts der Barriere aufhält

mit den Wellenzahlen $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ und $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Die Koeffizienten A bis G beschreiben hierbei die Amplituden der jeweiligen Wellen. Für das Beispiel einer von links einfallenden Welle, beschreibt A die Amplitude der ursprünglichen Welle und B die, der an der Schwelle reflektierten Welle. F und G beschreiben die Amplituden nach der Barriere. Für eine von links einfallende Welle ist $G = 0$, da rechts keine Welle mehr reflektiert werden kann. C und D beschreiben die Amplituden der Schwingungen innerhalb der Barriere. Da κ eine reelle Zahl ist, beschreibt die Wellenfunktion innerhalb der Barriere allerdings lediglich einen exponentiellen Abfall. C ist also die Amplitude, die die Welle beim Auftreffen auf die Barriere besitzt. Dies ist in Abbildung 2.1 skizziert. 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

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

Mit $\varepsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}$. Nimmt man nun eine sehr hohe und breite Barriere an, also $\kappa a \gg 1$, so kann $\sinh(2\kappa a) \approx (1/2)e^{2\kappa a} \gg 1$ genähert werden. Aus dem resultierende Term kann nach einigen Umformungen, die hier nicht genauer gezeigt werden sollen, der folgende handliche Term gewonnen werden:

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

Zusammenfassend besteht also für ein Teilchen mit $E < V_0$ eine endliche Durchgangswahrscheinlichkeit durch eine Potentialbarriere, die durch obigen Term beschrieben wird. [6]

Anwendung im Rastertunnelmikroskop

Zur Abtastung kommt eine scharfe Metallspitze zum Einsatz, die im Abstand weniger Angström 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

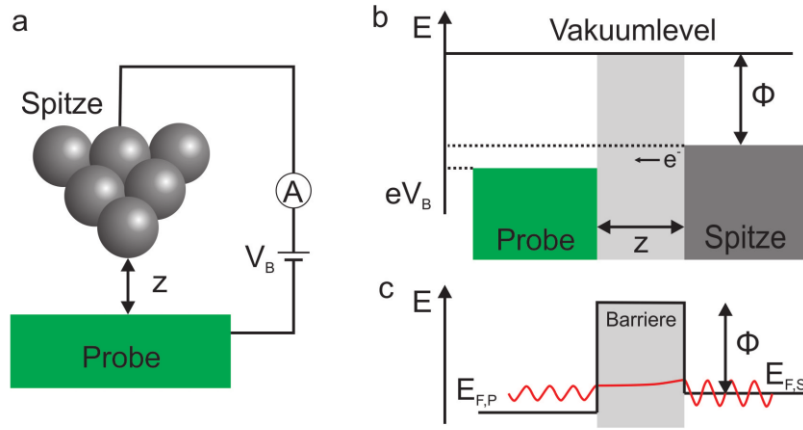


Abbildung 2.2: a) Spitze und Probe werden über eine Spannungsquelle und einen Strom-Spannungswandler miteinander verbunden. V_B bezeichnet hier die Tunnelspannung, z den Abstand Spitze-Probe. b) Die angelegte Spannung verschiebt die beiden Fermi-Niveaus. Bei positiver Spannung tunnelt Elektronen der Spitze zur Probe. c) Tunneleffekt im STM. [8]

verschoben, schematisch in Abbildung 2.2 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 . Typischerweise ist die angelegte Spannung sehr viel kleiner als Φ , es kann also eine rechteckige Barriere angenommen werden. Man erhält also:

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

I_0 gibt hierbei den Strom bei $z = 0$, also den Strom bei Punktkontakt, an und $\kappa = \sqrt{2m\Phi}/\hbar$ die Abklingkonstante, mit der Elektronenmasse m . Für eine typische Austrittsarbeit $\Phi = 5 \text{ eV}$ errechnet sich $\kappa = 1 \text{ \AA}^{-1}$.

Für Metalle gilt näherungsweise:

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

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

2.2 Aufbau eines Rastertunnelmikroskops

2.2.1 Herstellung der Spitze

Eine STM-Spitze sollte sehr fein, dünn und starr sein, um die Messung selbst nicht zu verfälschen. Da das Bild einer STM-Messung durch die Faltung der Spitzenform mit

der Form der gemessenen Oberfläche entsteht, sollte die Spitzenform möglichst nahe an einen Delta-Peak herankommen, um die Oberfläche optimal abbilden zu können. Zudem sollte die Spitze keine Oxidation aufweisen. Zur Herstellung wurden demnach zahlreiche Methoden entwickelt, wovon das für uns relevante Verfahren im Folgenden erläutert wird.

Platin-Iridium Spitze

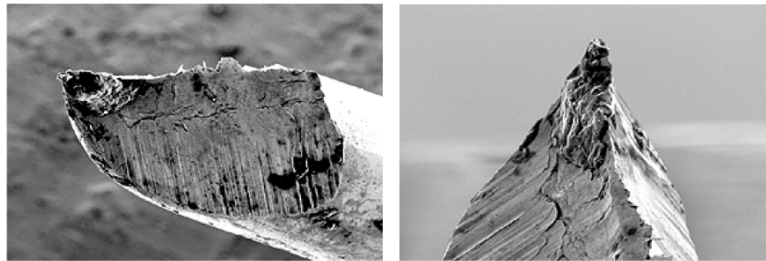


Abbildung 2.3: Pt-Ir Spitze. [9]

Ein sehr einfaches Verfahren bietet die Platin-Iridium Spitze. Zur Herstellung wird ein dünner Draht mit Zangen ruckartig abgerissen.

Die Vorgehensweise ist in Abbildung 2.4 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. [9], [10]

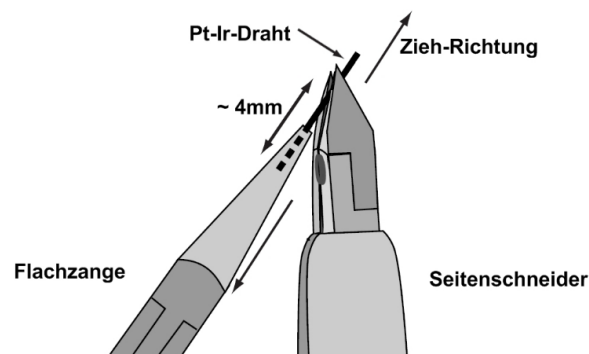


Abbildung 2.4: Abreißen eines Platin-Iridiumdrahts. [9]

2.2.2 Scanner-Einheit

In Abbildung 2.5 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. Die Position kann nanometergenau verändert werden, die Piezomotoren übernehmen also die Feinannäherung der Spitze. Die Erklärung des Piezoelektrischen Effekts erfolgt im nächsten Abschnitt.

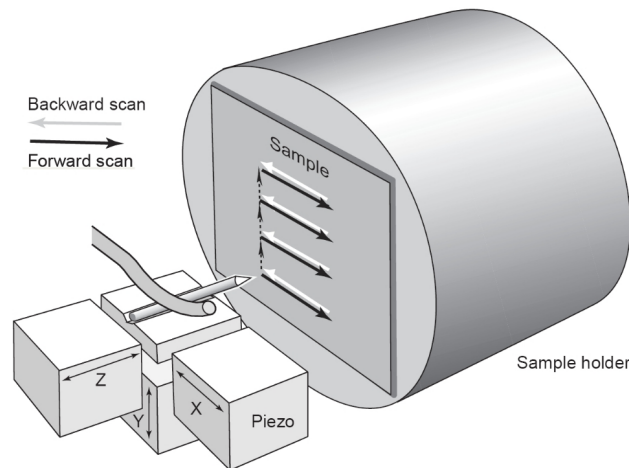


Abbildung 2.5: Scanner-Einheit eines STM. [9]

2.2.3 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 2.6 skizziert werden.

- Längs-Effekt:
Eine äußere Kraft F führt zu einer Pola-

	direkter Piezoeffekt (Krafteinwirkung)	inverser Piezoeffekt (Spannungseinwirkung)
Längs- effekt		
Quer- effekt		
Scher- effekt		

Abbildung 2.6: Piezoelektrizität [7]

risierung \mathbf{P} . Die resultierende Spannung U liegt in gleicher Richtung an.

- Quer-Effekt:
Eine äußere Kraft \mathbf{F} führt zu einer transversalen Polarisation \mathbf{P} . Die resultierende Spannung U liegt nun quer an.
- Scher-Effekt:
Eine äußere Kraft \mathbf{F} führt zu einer diagonalen Polarisation \mathbf{P} . Die resultierende Spannung U liegt wiederum quer an.

Der Piezoelektrische Effekt bietet somit also eine hervorragende Möglichkeit z.B. eine Spitze im STM durch Anlegen einer Spannung sehr präzise zu steuern. Die angelegte Spannung bewegt sich hierbei normalerweise in der Größenordnung von etwa 100V. [7]

2.3 Betriebsarten eines Rastertunnelmikroskops

2.3.1 Rastern

Wie der Name des Rastertunnelmikroskops nahe legt, werden die Proben beim Mikroskopieren abgerastert. Das bedeutet, dass die Spitze solange in nahe beieinander liegenden parallelen Bahnen über den Messbereich fährt, bis dieser komplett erfasst wurde.

2.3.2 Topographischer Modus

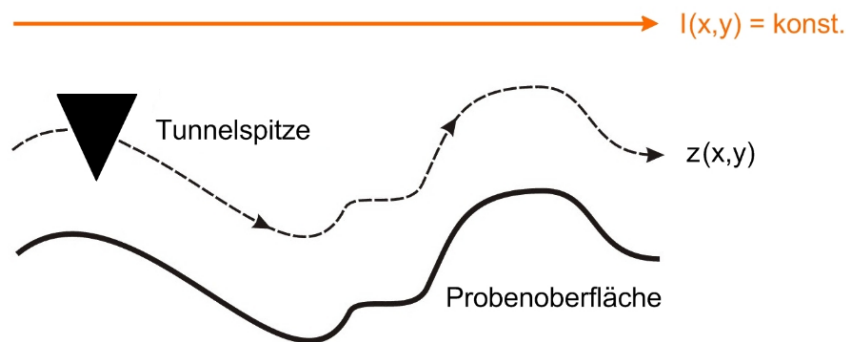


Abbildung 2.7: Topographischer Modus des STM. [10]

Im topographischen Modus folgt die Spitze der Oberflächenbeschaffenheit der Probe, wie in Abbildung 2.7 skizziert. Der Tunnelstrom soll durch Veränderung der z-Position beim Abrastern konstant gehalten werden. Das eigentliche Messsignal ist dann die Regelspannung des Piezoelements in z-Richtung. Der Nachteil dieser Messmethode ist die langsame Scangeschwindigkeit, die aus der ständigen Nachjustierung der z-Position resultiert.

2.3.3 Modus konstanter Höhe

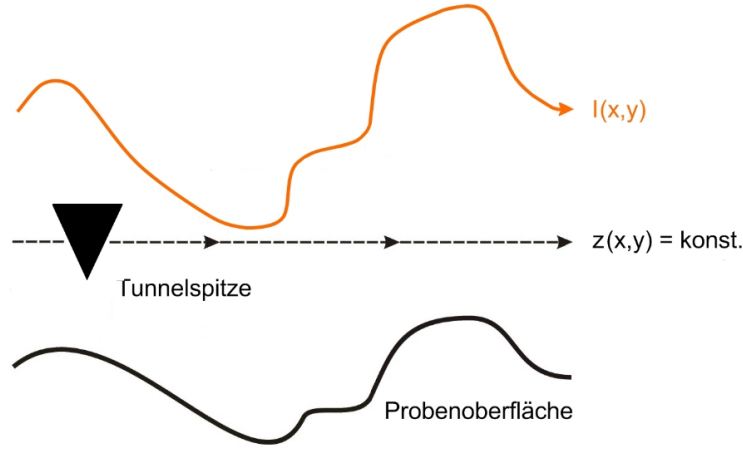


Abbildung 2.8: Modus konstanter Höhe des STM [10]

In diesem Modus rastert die Spitze mit gleichbleibender z -Position, wie in Abbildung 2.8 skizziert. So wird der sich ändernde Tunnelstrom gemessen und daraus die Oberflächenbeschaffenheit der Probe rekonstruiert. Vorteil hierbei ist die hohe Scangeschwindigkeit. Nachteil ist die Kollisionsgefahr, wodurch Spitze und Probe zerstört werden können. Dieser Modus wird also nur bei vorheriger Kenntnis der Oberflächenstruktur eingesetzt, um nochmals genauere Messungen durchzuführen. Im Rahmen dieses Versuch wird ausschließlich der topographische Modus verwendet.

2.3.4 Spektroskopie

Die Spektroskopie ermöglicht die Messung der lokalen Zustandsdichten (LDOS) der Probe. Hierzu wird die Position der Spitze relativ zur Probe in allen Raumrichtungen konstant gehalten. Zusätzlich zur Gleichspannung U_t wird eine Wechselspannung an die Spitze angelegt. Unter Variation der Gleichspannung wird nun der Tunnelstrom gemessen. Zur Auswertung wird der Strom I_t nach der Spannung $U(x, y, U)$ aufgetragen. Es gilt:

$$I_t \propto \int_0^{eU} \rho_P(E_F - eU + \varepsilon) \rho_S(E_F + \varepsilon) d\varepsilon$$

Dabei gibt ρ_P die Zustandsdichte der Probe und ρ_S die der Spitze an. E_F steht für die Fermi-Energie und e für die Elementarladung. Zur Messung von ρ_P muss ρ_S also bekannt sein. Mit ρ_S konstant ergibt sich:

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_P(E_F - eU - \varepsilon)$$

Die Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung ist also proportional zur Zustandsdichten der Probe. Dies erlaubt also eine Messung der Zustandsdichte. Der im Versuch

verwendete Aufbau erlaubt zwei Arten der Spektroskopie. Entweder wird, wie oben beschrieben, die Position der Spitze konstant gehalten und der Tunnelstrom gemessen, oder man ändert den Abstand zur Probe, indem der z-Piezo angesteuert wird und misst dann den Tunnelstrom. Hier erwartet man einen exponentiellen Abfall des Tunnelstroms mit steigendem Abstand. Im Versuch wird letztere Art der Spektroskopie verwendet. [10]

2.4 Interpretation einer STM-Messung

Die theoretischen Hintergründe des Mikroskops wurden soweit geklärt. Um aber erfolgreich mit diesem zu arbeiten ist es nötig zu wissen, wie die Ergebnisse zu interpretieren sind.

In Abbildung 2.9 ist die Messung eines Graphit Gitters zu sehen. Der gemessene Tunnelstrom ist farblich kodiert, desto heller eine Stelle, desto größer der Tunnelstrom. Der Kontrast wurde hierbei maximiert, der kleinste gemessene Wert ist also schwarz, der höchste weiß. Wichtig ist nun, dass hier nicht die eigentliche Oberfläche des Festkörpers abgebildet ist, sondern die lokalen Zustandsdichten der Elektronen. Oft ähneln sich Oberflächentopographie und Oberfläche, doch z.B. bei sehr guten Leitern kann durch die starke Delokalisierung der Elektronen keine atomare Auflösung erreicht werden. Was genau gemessen wird, muss also für jede Probe einzeln genau durchdacht werden.

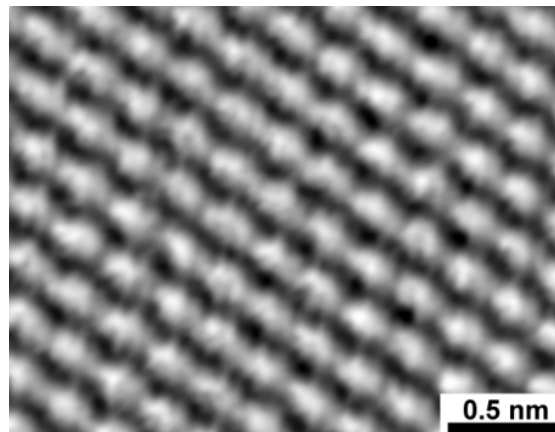


Abbildung 2.9: STM-Messung eines Graphit Gitters [3]

2.5 Probenmaterialien

In diesem Versuch werden drei verschiedene Proben untersucht: Graphit, bzw. highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), Gold (in der 111-Ebene) und Molybdänsulfid. Vor der Diskussion der Probenmaterialien sollen jedoch noch kurz die wichtigsten Gitterstrukturen von Festkörpern behandelt werden, welche auch in unseren Proben vorliegen.

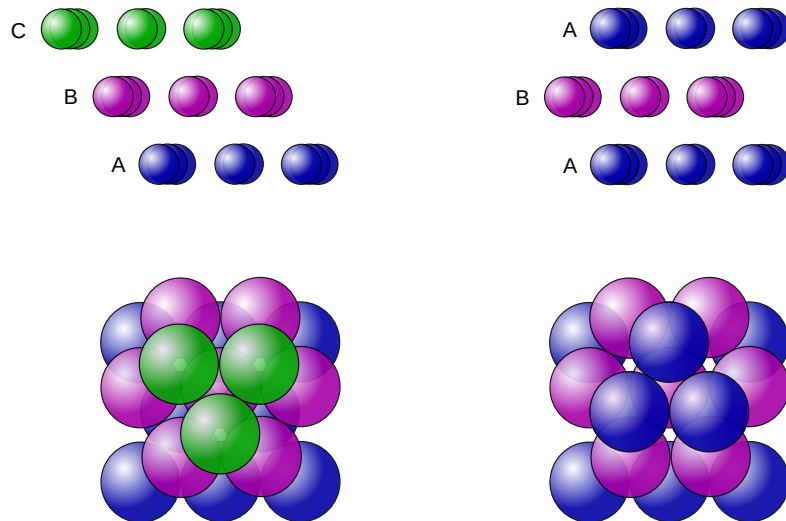


Abbildung 2.11: Die möglichen Stapelfolgen für eine dichteste Kugelpackung: Links im Bild werden drei verschiedene Schichten gestapelt, also ABCABC... Rechts werden nur zwei Schichten gestapelt, die dritte Schicht liegt also exakt auf der Ersten, ABABAB... [4]

2.5.1 Kristallstrukturen im Festkörper

Kubische Gitter

Es existieren drei verschiedene kubische Gitter. Diese sind in Abbildung 2.10 dargestellt. Im Rahmen dieses Versuches soll nur das kubisch flächenzentrierte Gitter näher betrachtet werden. Viele Metalle und Legierungen kristallisieren in diese Anordnung.

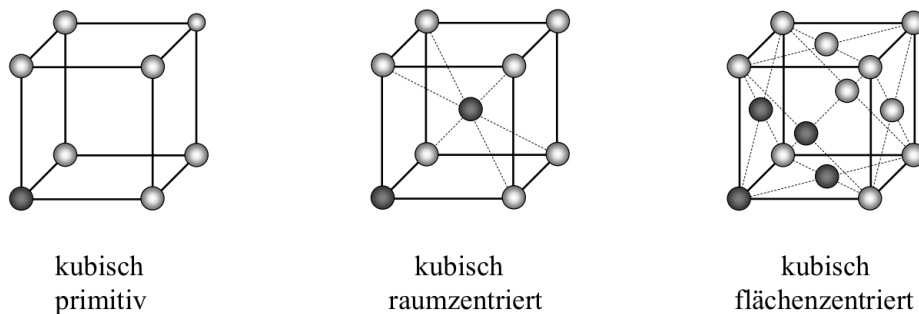


Abbildung 2.10: Die drei kubischen Atomgitter. Von links nach rechts: einfach kubisch (sc), kubisch raumzentriert (bcc), kubisch flächenzentriert (fcc) [1]

Betrachtet man eine möglichst dichte Packung an Kugeln, so sind zwei Stapelfolgen möglich. Das fcc-Gitter repräsentiert hierbei die Schichtfolge ABCABC..., siehe hierzu

Abbildungung 2.11. 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:

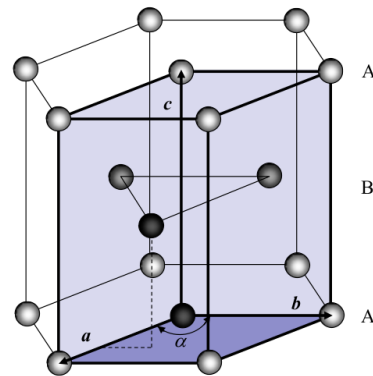
$$\underbrace{\frac{4}{3} \left(\frac{d_{NN}}{2} \right)^2 \pi}_{\text{Volumen eines Atoms}} \cdot \underbrace{4}_{\text{Atome pro kubischer Zelle}} / \underbrace{a^3}_{\text{Volumen des Würfels}} \approx 0.74$$

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

Hexagonal dichteste Kugelpackung

Die rechte Stapelfolge in Abbildung 2.11 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 2.12 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.

[1]



Abbildungung 2.12: hcp-Gitter [1]

2.5.2 HOPC

Graphit besteht aus Schichten von in hexagonalem Muster angeordneten Kohlenstoffatomen (siehe Abb. 2.13). Mit dem STM lässt sich diese Oberflächenstruktur jedoch nicht exakt wiedergeben, da bei je drei Atomen eines Sechsecks die Orbitale eine geringere Energie aufweisen. Elektronen können nun nicht mehr in diese Orbitale hineintunneln, wodurch sie für das STM "unsichtbar" werden. Dies ist in Abb. 2.13 dargestellt. Wir erwarten bei der Mikroskopie mit "atomarer" Auflösung also ein Muster aus gleichseitigen Dreiecken, insbesondere einen 60° -Winkel zwischen den Atomreihen.

2.5.3 Gold

Gold besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur (fcc), wovon wir im Versuch die 111-Ebene betrachten, siehe Abb.2.14. Da Gold eine sehr gleichmäßige Verteilung der Elektronen an der Oberfläche besitzt ("Elektronenwolke"), bleibt diese Struktur jedoch für das STM verborgen und wir müssen uns auf die Bestimmung der Stufenhöhe, also den Abstand zweier Schichten beschränken. Dieser liegt bei 0,236nm.

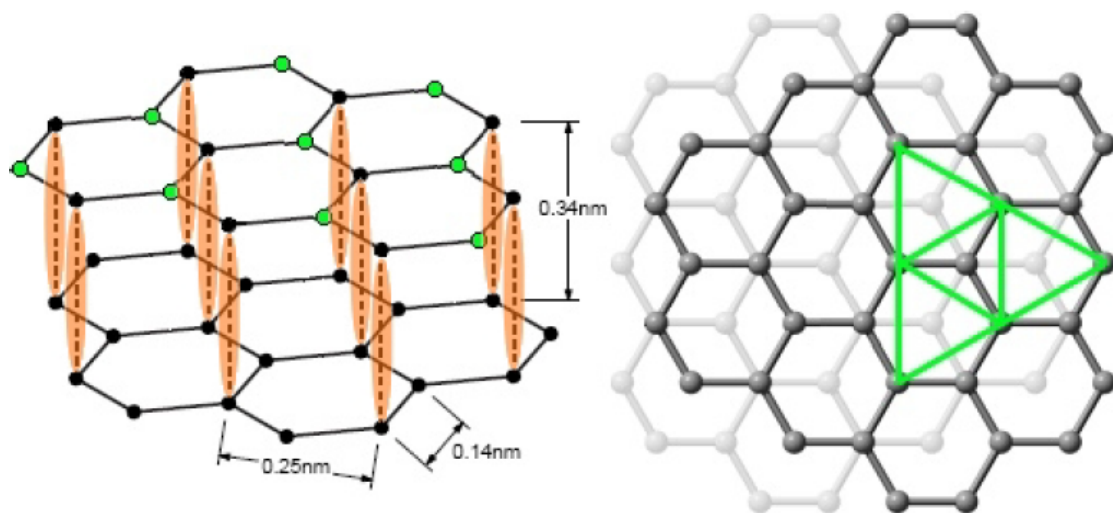


Abbildung 2.13: Veranschaulichung der Verschiebung der Orbitale im HOPC. Atome der obersten Schicht, die direkt über Atomen der darunterliegenden Schicht sitzen, sind für das STM unsichtbar. Übrig und somit sichtbar bleiben nur Atome, die oberhalb eines Lochs der unteren Schicht liegen. Diese sind in der Abbildung grün dargestellt. [10]

2.5.4 Molybdänsulfid

Zuletzt wird die Molybdänsulfidprobe gemessen. Hierbei handelt es sich um einen Halbleiter, der aus Schichten besteht, welche eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden (siehe Abb.2.15) und an dessen Oberfläche sich ausschließlich Schwefelatome befinden. Der Abstand der Schwefelatome beträgt $3,16 \text{ \AA}$. Theoretisch kann bei MoS_2 atomare Auflösung erreicht werden, jedoch gestaltet sich die Mikroskopie aufgrund des höheren Widerstands der Probe allgemein schwieriger. [10]

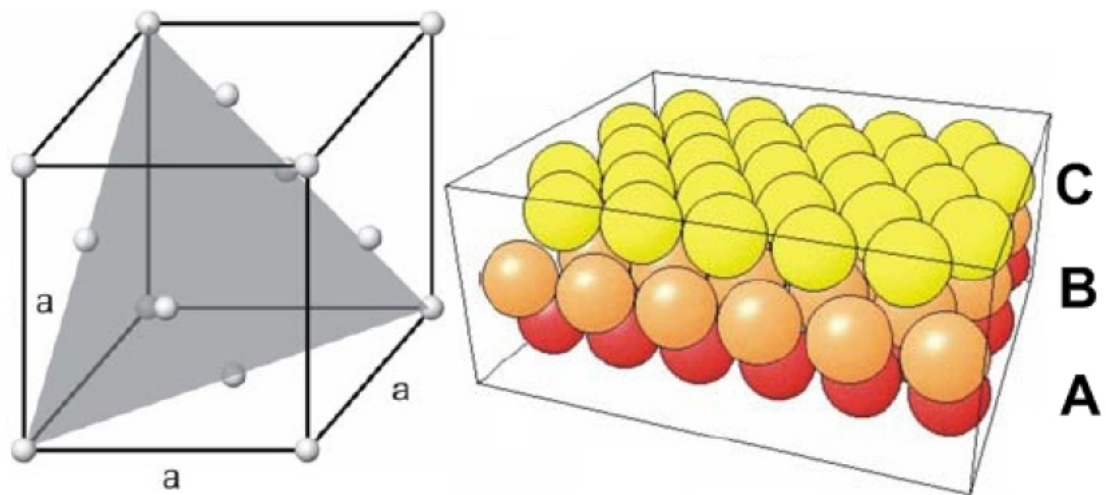


Abbildung 2.14: Links: Darstellung der fcc-Gitters mit eingezeichneter 111-Ebene. Rechts: Anordnung der Atome in der 111-Ebene. [10]

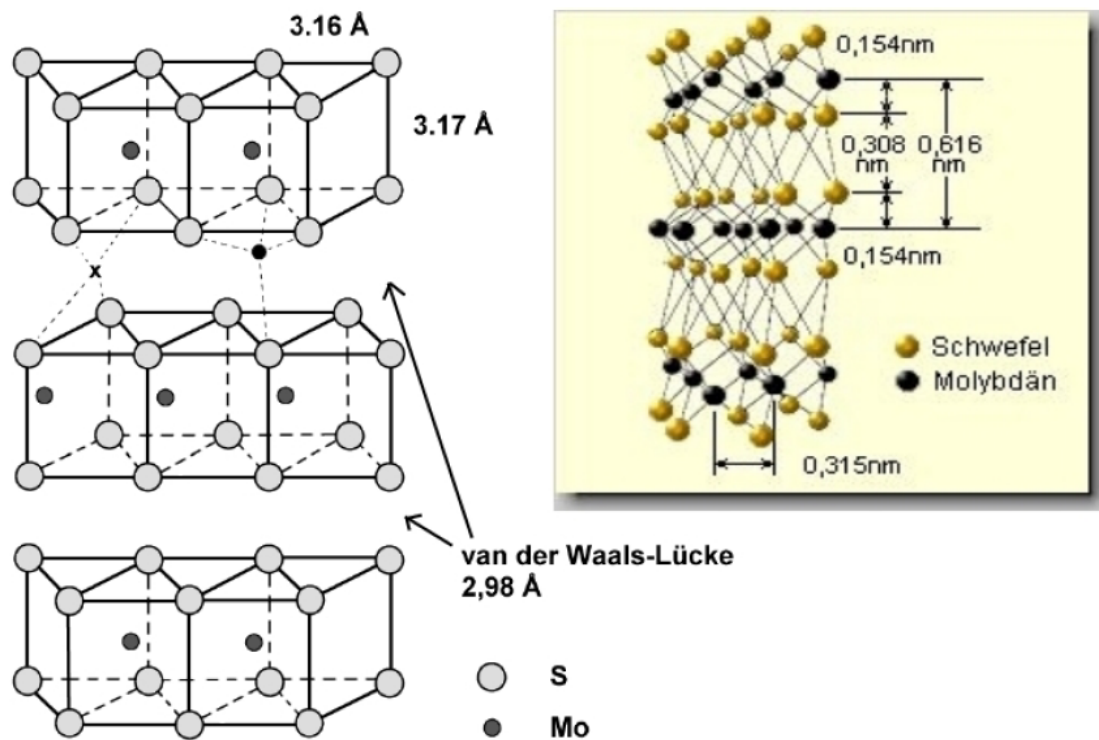


Abbildung 2.15: Schematischer Aufbau der Molybdänsulfidprobe. Die einzelnen Schichten werden nur durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. [10]

3 Versuchsdurchführung

In der Durchführung werden einige in der Vorbereitung diskutierten Eigenschaften dreier Materialien untersucht. Diese wurden im letzten Abschnitt der Vorbereitung diskutiert.

3.1 Messungen an der Graphitprobe

Zunächst platziert man die Probe auf dem Halter und legt diesen in das Mikroskop. Eine grobe Annäherung an die Messspitze erfolgt per Hand. Beobachtet durch eine Lupe über dem Aufbau kann mit den Piezoelementen die Spitze genauer an die Probe herangeführt werden. Im letzten Schritt wird die Annäherung automatisch ausgeführt, bis der vorgegebene Tunnelstrom erreicht wurde. Bei der Graphitprobe darf der Tunnelstrom einen Wert von 1 nA nicht überschreiten. Die Tunnelspannung wird auf 50 mV gesetzt.

3.1.1 Topographie

Mit diesen Einstellungen können erste Aufnahmen der Oberfläche gemacht werden. Zuerst wird hierbei ein großer Bereich der Oberfläche gemessen. Aus diesem Bild wird dann ein möglichst homogener Bereich zur näheren Messung ausgewählt. Die Neigung der Probe zur Spitze wird parallel in einem Linienprofil gemessen. Dies ermöglicht einen Ausgleich, um Verzerrungen im Bild vorzubeugen. So entsteht schließlich ein Bild der Oberfläche mit atomarer Auflösung.

Abbildung 3.1 zeigt die Oberfläche im atomaren Bereich. Um gute Bilder in dieser Auflösung zu erreichen ist eine gute Spitze, eine homogene Oberfläche und viel Geschick nötig. In Abbildung 3.2 ist das zur gemessenen Oberfläche gehörige Linienprofil in x-Richtung abgebildet. Die zu erkennende Inhomogenität der Oberfläche könnte ein Grund für die geringe Auflösung der Oberflächenmessung sein. Auch könnte eine mangelhafte Spitze ein schlechtes Ergebnis verursachen.

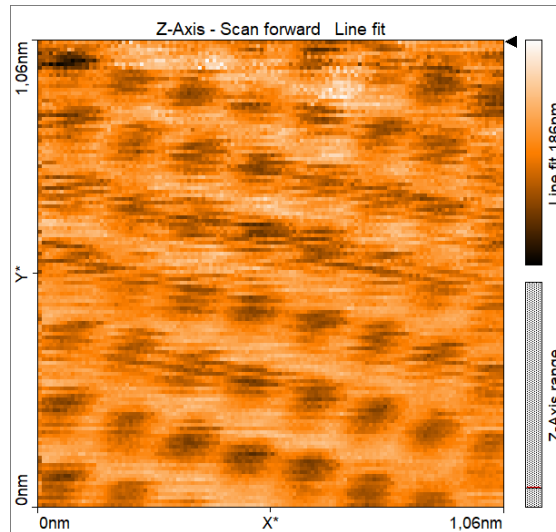


Abbildung 3.1: Topographie von Graphit. Das regelmäßige Sechseckmuster ist gut zu erkennen.

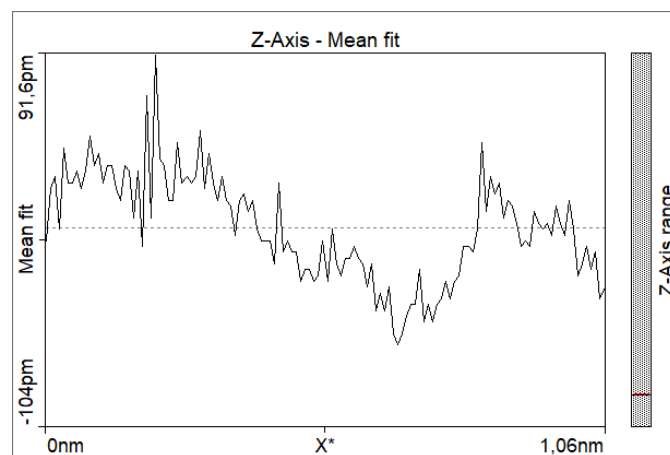


Abbildung 3.2: Linienprofil der gemessenen Graphitoberfläche

3.1.2 Spektroskopie

Strom-Spannungs-Kennlinie Im nächsten Schritt soll die Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen werden.

Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Die Spannung der Spitze wird von -75 mV bis 75 mV variiert. Hier könnte die Spannung noch höher gewählt werden, da der maximale Tunnelstrom von 1 nA noch nicht erreicht wurde. Dies hätte das Rauschen der Kurve weiter reduziert. Der erwartete lineare Verlauf, wie in Kapitel 2.3.4 diskutiert, ist dennoch eindeutig erkennbar.

Strom-Abstands-Kennlinie Im zweiten Teil der Spektroskopie soll die exponentielle Zunahme des Tunnelstroms mit dem Abstand, wie auch im Kapitel 2.3.4 hergeleitet, experimentell überprüft werden. Hierzu wird die Entfernung von Probe und Spitze bei konstanter Spannung variiert.

Das Ergebnis ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Die y-Achse ist hierbei logarithmisch aufgetragen, um den exponentiellen Zusammenhang leichter ersichtlich zu machen. Die x-Werte, also der Abstand, werden vom Messprogramm nicht richtig ausgegeben. Die Größe des gemessenen Intervalls von ca. 1 nm stimmt, jedoch ist der Ursprung der Achse nicht die Oberfläche des Materials. Bei dieser Messung ist leider ein starkes Rauschen zu erkennen. Dies ist in Anbetracht der ebenso verrauschten Topographie jedoch kaum verwunderlich. Der exponentielle Zusammenhang ist trotzdem zu erkennen.

3.1.3 Vermessung des Graphitgitters

Anhand der Oberflächenmessung des Graphits kann noch eine Vermessung dieser versucht werden.

Hierzu wurde mithilfe der Werkzeuge des Messprogramms der Abstand von sechs Atomen gemessen, zu sehen in Abbildung 3.5. Der gemessene Abstand beträgt 850 pm. Im 60° Winkel dazu wird diese Messung wiederholt, hier werden 787 pm gemessen. Auf einem zweiten Bild werden die Werte 927 nm und 823 nm gemessen. Nimmt man den Mittelwert und teilt diesen durch die fünf Atomabstände, so errechnet sich ein Wert von 169 pm für den Abstand zweier Atome. Dies weicht vom Literaturwert 245 pm stark ab. Dieser Messfehler kann wiederum bei der inhomogenen Oberfläche und der Spitze vermutet werden.

Weiter lässt sich der Winkel zwischen den Atomlagen messen, wie in Abbildung 3.6 zu sehen.

Hierbei wird ein Winkel von 57,5° gemessen. Diese kleine Abweichung kann evtl. durch den sog. Drift erklärt werden, also durch die thermische Verzerrung von Bauteilen.

3.1.4 3D-Darstellung des Gitters

Im letzten Schritt sollen mithilfe der WSxM [12] Software einige 3D-Bilder der Oberfläche erstellt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.7 zu sehen.

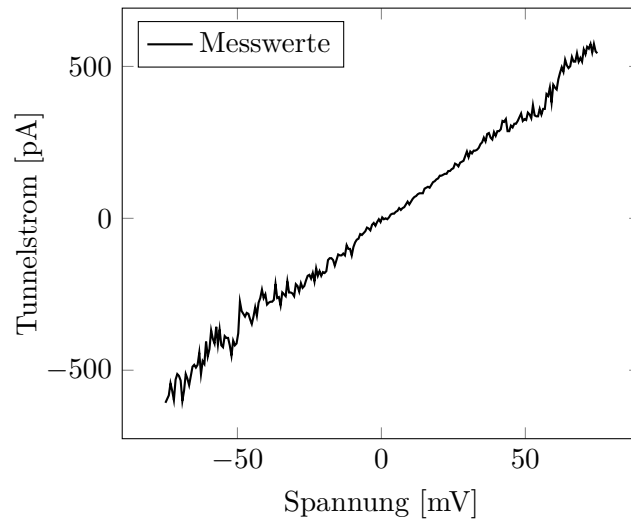


Abbildung 3.3: Strom-Spannungskurve von Graphit, etwas verrauscht, aber dennoch ist der erwartete lineare Zusammenhang deutlich zu erkennen.

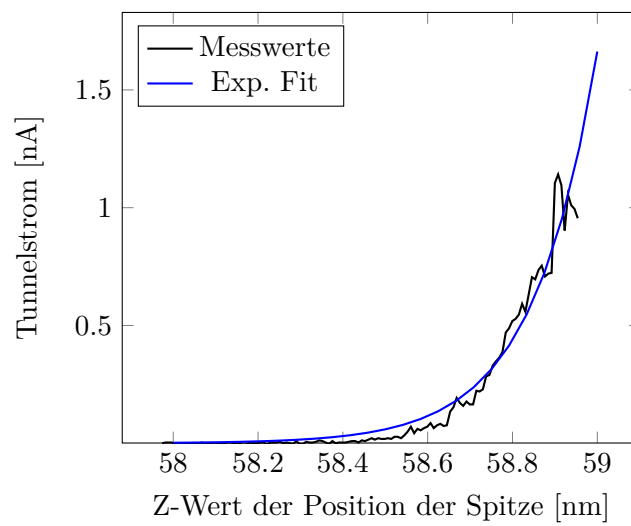


Abbildung 3.4: Strom-Abstands-Kennlinie von Graphit

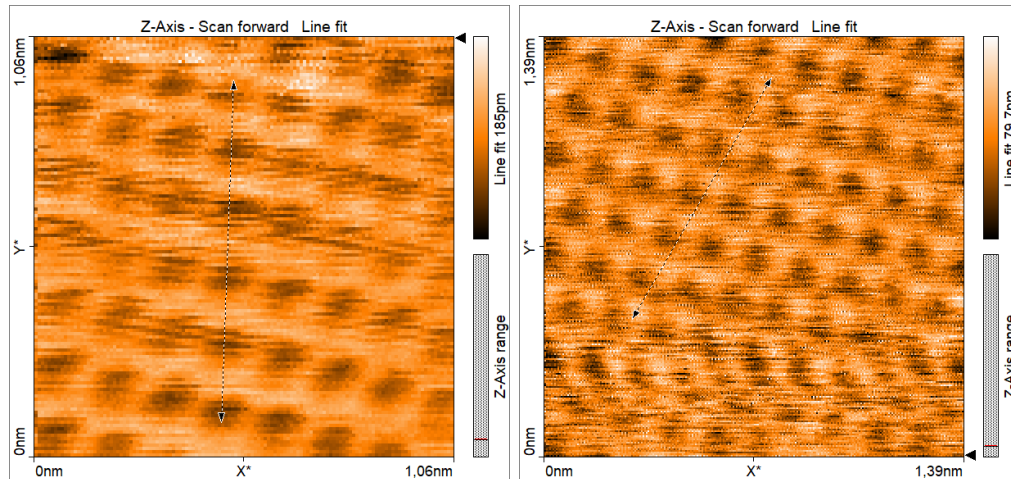


Abbildung 3.5: Bestimmung der Gitterkonstante von Graphit

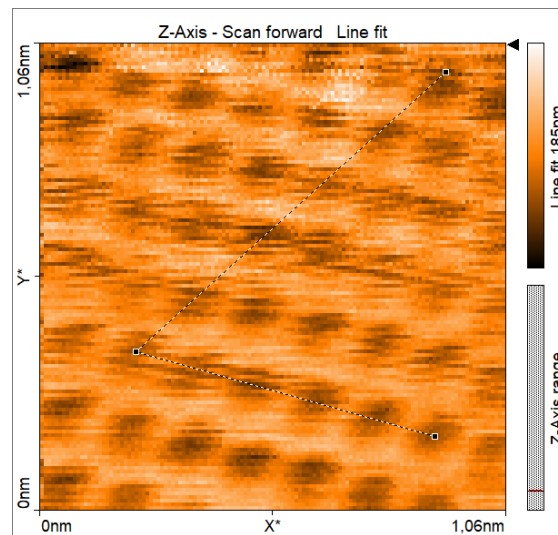


Abbildung 3.6: Winkelmessung im Graphit

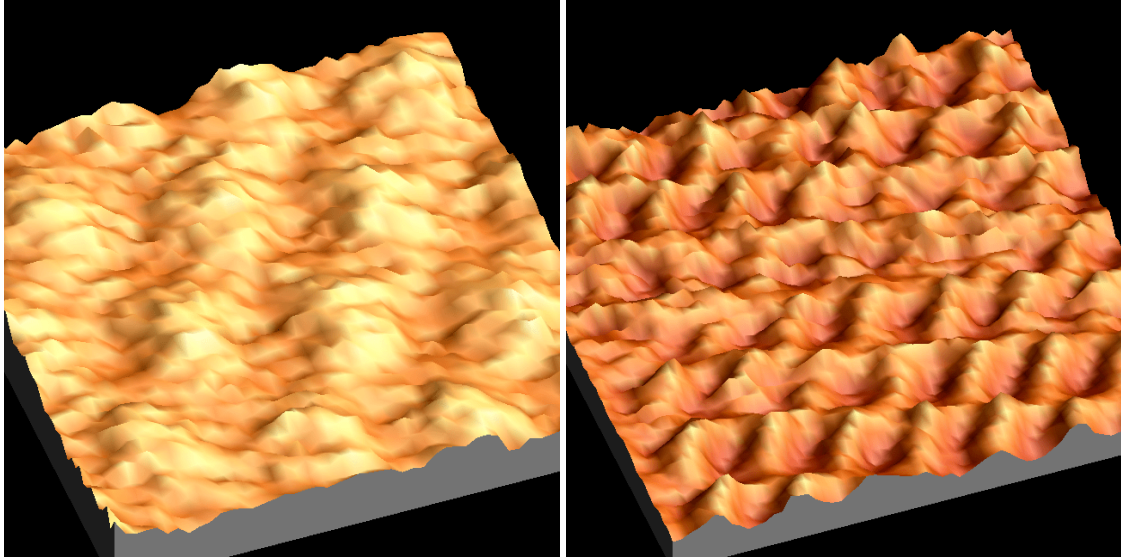


Abbildung 3.7: 3D-Darstellung der Messdaten mithilfe von WSxM, links in höherer Vergrößerung. Die Regelmäßige Struktur ist auch hier gut zu erkennen.

3.2 Messungen an der Goldprobe

Die Goldprobe wird analog zur Graphitprobe in das Mikroskop eingelegt und angenähert. Anschließend werden die entsprechenden Parameter geladen: ein maximaler Tunnelstrom von 1nA und eine Tunnelspannung von 100mV.

Da Gold als Leiter eine relativ homogene Elektronenverteilung besitzt, ist hier keine atomare Auflösung möglich. Wir beschränken uns deshalb auf die Topographie, die Spektroskopie und die 3D-Darstellung der Goldoberfläche.

3.2.1 Topographie

Wir wählten hier einen Scan-Bereich der Seitenlänge 105nm, da ein übermäßiges Zoomen in die Probe, wie oben beschrieben, keinen Sinn macht. Nach nur wenigen Scan-Vorgängen konnten wir schon ein relativ schönes Bild der Goldoberfläche aufnehmen (siehe Abb. 3.8), die ein interessantes Höhenprofil aufweist. Dieses Bild kann nun auch genutzt werden, um die Stufenhöhe der Goldprobe zu ermitteln. Dazu wird eine Strecke auf der Oberfläche definiert, zu welcher man sich dann das Höhenprofil anzeigen lassen kann (siehe Abb. 3.9). Im Höhenprofil sind bei den beiden Stufen große Schwankungen zu sehen. Als nächstes wurden deshalb einige Werte in homogenen Abständen entnommen, um den Mittelwert und den Fehler zu berechnen. Die Höhe der oberen Stufe beträgt $3.6 \text{ \AA} \pm 15 \%$, die der unteren Stufe $2.0 \text{ \AA} \pm 14 \%$. Der Fehler eines STM wird grob mit 0.1 nm angegeben. Daraus erhält für die Höhe der Stufe:

$$h_{\text{Stufe}} = 3.6 \text{ \AA} \pm 43 \% - 2.0 \text{ \AA} \pm 64 \% = 1.6 \text{ \AA} \pm 107 \%$$

Der Literaturwert von 2.36 \AA liegt somit innerhalb der Messtoleranz.

3.2.2 Spektroskopie

Strom-Spannungs-Kennlinie Hier wurde im Spektroskopie-Modus die Tunnelspannung im Bereich von -100mV bis 100mV variiert und der resultierende Tunnelstrom aufgetragen, siehe Abb. 3.10. Auch hier ist das erwartete lineare Verhalten, zwar etwas verrauscht, zu erkennen. Auch hier hält sich der maximale Tunnelstrom deutlich unter dem Grenzwert von 1nA .

Strom-Abstands-Kennlinie In Abb. 3.11 ist die Strom-Abstands-Kennlinie zu sehen, wobei zu beachten ist, dass die y-Achse wieder logarithmisch skaliert ist. Diese Messung ist noch stärker verrauscht als bei Graphit, der exponentielle Zusammenhang lässt sich aber noch erahnen. Das starke Rauschen lässt sich eventuell durch die vergleichsweise unebene Oberfläche der Goldprobe erklären.

3.2.3 3D-Darstellung

Analog zur Graphitmessung wurde mit der WSxM Software ein 3D-Bild der Goldoberfläche erstellt. Dieses ist in Abb. 3.12 zu sehen.

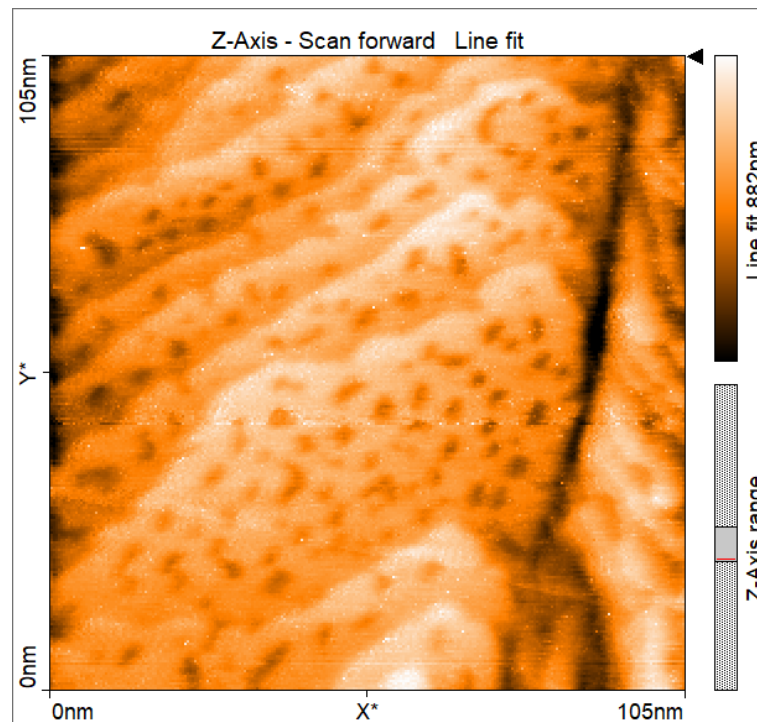


Abbildung 3.8: STM-Aufnahme der Goldoberfläche in einem Bereich mit 105nm Kantenlänge. Schön zu sehen ist das unebene Höhenprofil.

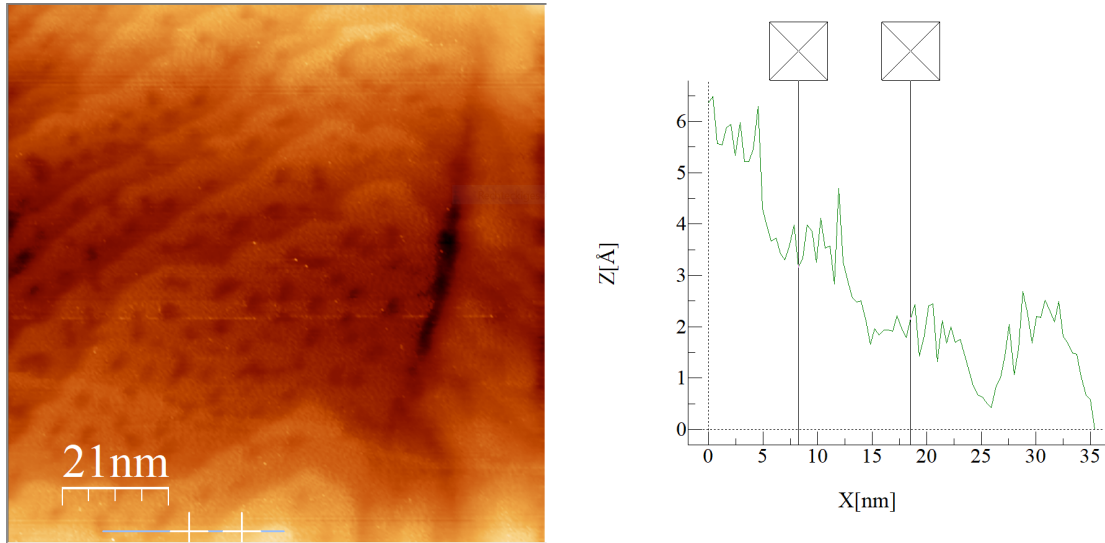


Abbildung 3.9: Messung der Stufenhöhe der Goldoberfläche. Hierzu wurde eine Strecke auf der Oberfläche ausgewählt (siehe linkes Bild, am unteren Rand) und dazu das Höhenprofil geplottet (rechtes Bild). Zu beachten ist, dass die Strecke von rechts nach links verläuft, das rechte Ende der Strecke also höher als das linke Ende liegt.

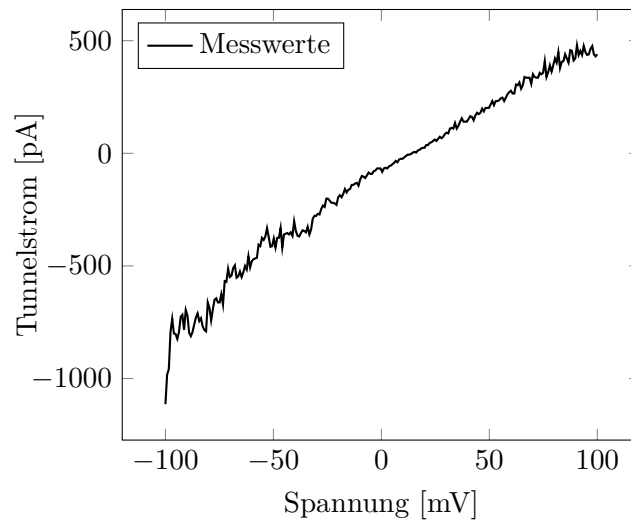


Abbildung 3.10: Strom-Spannungskurve von Gold. Wie für einen elektrischen Leiter erwartet findet sich hier ein linearer Zusammenhang.

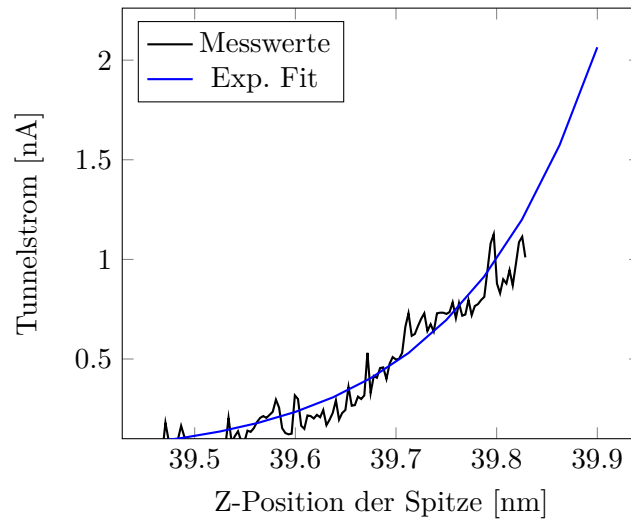


Abbildung 3.11: Strom-Abstands Kennlinie von Gold. Leider stark verrauscht.

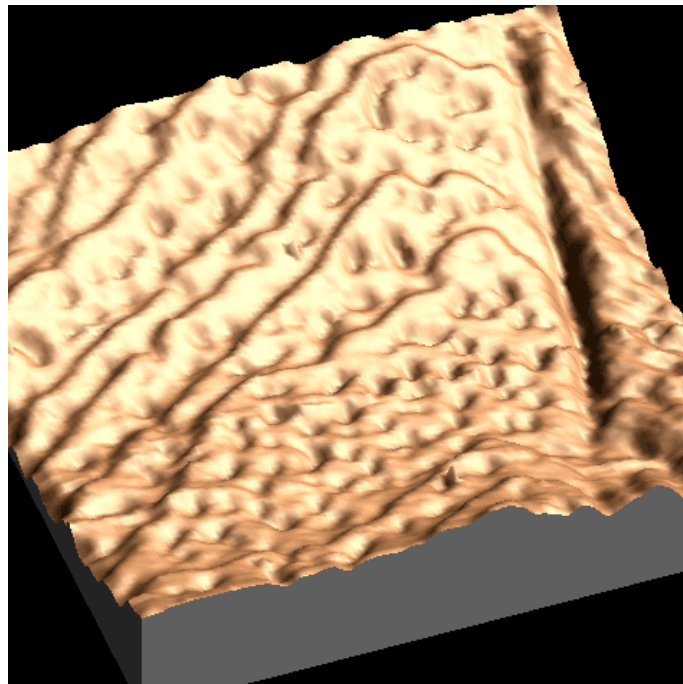


Abbildung 3.12: 3D-Darstellung der Goldoberfläche. Hier lässt sich das Oberflächenprofil besonders gut betrachten.

3.3 Messungen an der Molybdänsulfidprobe

Bei der Molybdänsulfidprobe konnten trotz mehrmaliger Versuche bei verschiedenen Scan-Bereichen keine brauchbaren Aufnahmen der Oberfläche gemacht werden. Sämtliche Messungen resultierten in einem der Abb. 3.13 ähnlichen Bild. Lediglich die Spektroskopie konnte mit akzeptablen Resultaten durchgeführt werden.

Die schlechte Qualität der Aufnahmen liegt vermutlich daran, dass die Spitze mit der Zeit unbrauchbar geworden ist (die Messung am Molybdänsulfid wurde zum Schluss durchgeführt) oder dass die Spitze einzelne Atome von der Probenoberfläche aufgenommen hat bzw. beim Scannen mitgezogen hat, was durchaus vorkommen kann. Manchmal hilft es hierbei, das Mikroskop einige Minuten lang scannen zu lassen, in der Hoffnung, dass sich die Spitze wieder stabilisiert. Leider blieb bei uns auch dieses Vorgehen ohne Erfolg.

3.3.1 Spektroskopie

Strom-Spannungs-Kennlinie Die Spannung wurde hier in einem Bereich von -400mV bis 200mV variiert. Da es sich bei Molybdänsulfid um einen Halbleiter handelt, weicht die Strom-Spannungs-Kennlinie deutlich von den beiden vorangegangenen Proben ab und zeigt kein lineares Verhalten (siehe Abb. 3.14). Stattdessen ist die Tunnelspannung bei niedrigen Spannungen nahezu konstant Null und steigt erst bei höheren Spannungen stark an, wie bei einem Halbleiter zu erwarten war.

Strom-Abstands-Kennlinie Die Strom-Abstands-Kennlinie (siehe Abb. 3.15) sieht auf den ersten Blick ebenfalls anders aus, als bei der Gold- oder Graphitprobe und ist bei hohen Abständen stark verrauscht. Bei genauerem Betrachten kann man jedoch erkennen, dass der Tunnelstrom bei Verringern des Abstandes auch exponentiell steigt und die Kurve erst ab ca. $1,5\text{nA}$ (das ist der Grenzwert für die Tunnelspannung bei MoS₂!) abflacht. Innerhalb der Grenzwerte lässt sich hier also ebenfalls ein exponentielles Verhalten beobachten.

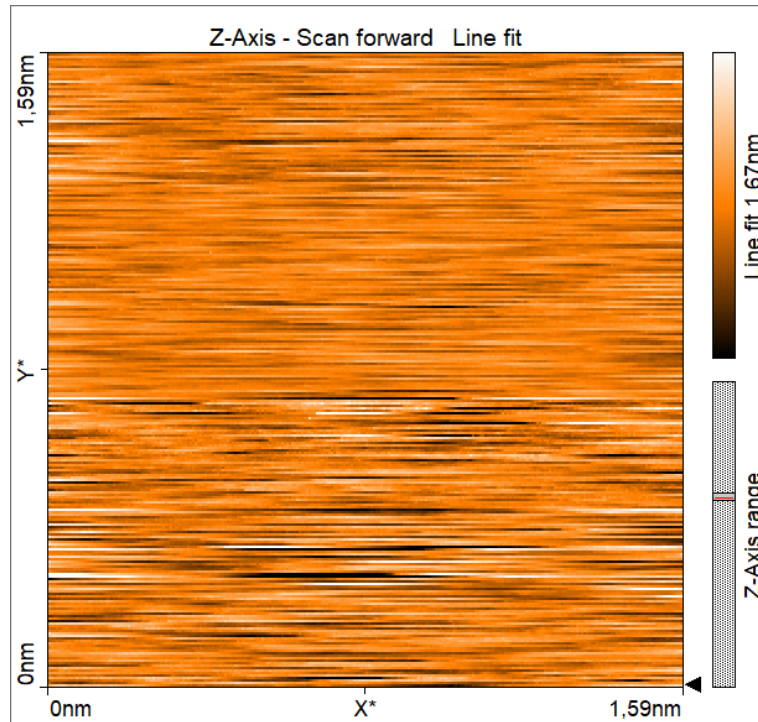


Abbildung 3.13: Fehlgeschlagene Messung der Molybdänsulfidprobe, es sind keine Strukturen erkennbar.

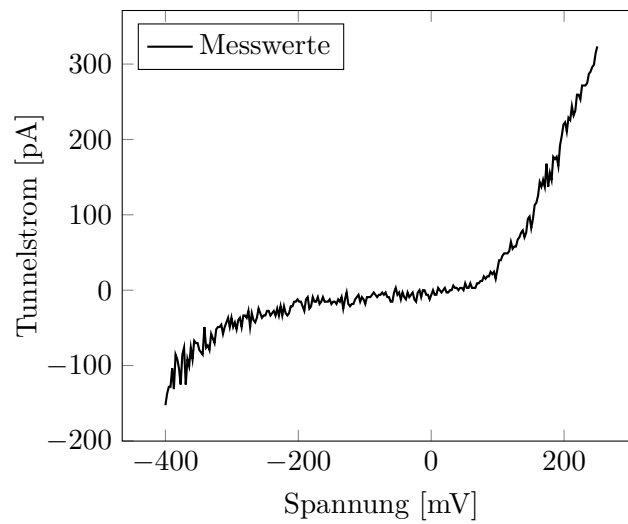


Abbildung 3.14: Strom-Spannungskurve von Molybdänsulfid. Hier zeigt sich, wie erwartet, kein linearer Zusammenhang, sondern ein typisches Halbleiterverhalten.

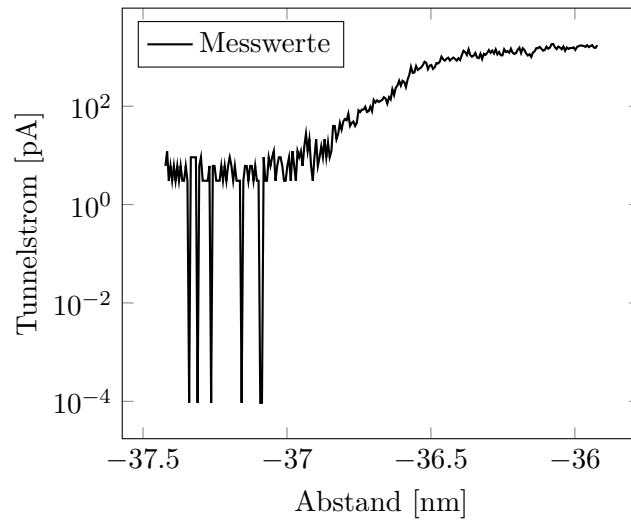


Abbildung 3.15: Strom-Abstandskurve von Molybdänsulfid. Ab ca. -37nm beginnt ein linearer Abschnitt, der jedoch bei Erreichen des Grenzwertes für die Tunnelspannung von 1,5nA wieder abflacht.

4 Fazit

Der Versuch dient als gute Einführung in die Thematik der Rastersondenmikroskopie. Neben den theoretischen Kenntnissen, die in der Vorbereitung erworben werden, erhält man auch schöne Einblicke in die Praxis der Rastertunnelmikroskopie, insbesondere auch in die Fehlerbehebung, welche von mehrmaligen Scannen in der Hoffnung auf Besserung, über Auswahl einer anderen Stelle auf der Probe bis hin zum Austausch der Spitze (inklusive deren Herstellung aus einem Draht) reicht. Schon bei diesem einfachen Versuchsaufbau wird deutlich, wie viel Aufwand unter Umständen betrieben werden muss, um ein akzeptables Bild zu erhalten, aus dem brauchbare Information gewonnen werden kann und lässt erahnen, wie schwer dies bei komplexeren Messungen sein kann.

Die Möglichkeit, selbst Aufnahmen mit nahezu atomarer Auflösung zu machen und diese stets verbessern zu wollen, stellt sich als interessantes Forschungsgebiet in der Physik heraus und dient als schöne Fortführung zum AFM-Versuch aus dem F1-Praktikum, falls dieses absolviert wurde.

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
- [12] Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baro, A. M.: WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. Review of Scientific Instruments, 2007