

UNIVERSITÄT ZU KÖLN

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT



PRAKTIKUM B

B 2.5

Rastertunnelmikroskopie

CATHERINE TRAN
CARLO KLEEFISCH
OLIVER FILLA

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	3
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Kristallstruktur	4
2.1.1	Graphit	4
2.1.2	Gold	4
2.2	Kristall- und Oberflächendefekte	4
2.2.1	Korngrenzen	5
2.2.2	Versetzungen	5
2.3	Tunneleffekt	5
2.4	piezoelektrischer Effekt und Anwendung	6
2.5	Auflösung des STM	7
3	Durchführung	8
3.1	Gold	8
3.1.1	Strukturmessung	8
3.1.2	Austrittsarbeit	8
3.2	Graphit	8
4	Auswertung	9
4.1	Gold	9
4.1.1	eigene Messung	9
4.1.2	bereitgestelltes Material	10
4.1.3	Vergleich	11
4.1.4	Austrittsarbeit	11
4.2	Graphit (HOPG)	13
4.2.1	Korrugation	13
5	Fazit	15
6	Literatur	16

1 Motivation

Mit einem Rastertunnelmikroskop¹ (STM) können Oberflächenstrukturen in der Größe von Atomen gemessen werden, wenn die Oberfläche elektrischen Strom leitet.

In diesem Experiment werden zwei verschiedene Proben, eine aus Gold und eine aus Graphit, vermessen. Als die Graphitprobe wird hochorientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG) verwendet, was eine besonders stabile Struktur aufweist.

¹engl. Scanning Tunneling Microscope (STM)

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Kristallstruktur

Die atomare Struktur eines Festkörpers wird durch eine Basis und ein Gitter beschrieben. Die Basis besteht aus Atomen oder Molekülen, die an jedem Gitterpunkt eines Kristallgitters angeheftet ist.

Unter dem Begriff *Kristallgitter* versteht man eine räumlich regelmäßige Anordnung von Punkten. Allerdings sind nur die Bravais-Gitter zur Beschreibung von Kristallen sinnvoll.

Ein *Bravais-Gitter* besitzt eine bis ins Unendliche ausgedehnte Anordnung von Gitterpunkten, die von jedem Punkt aus gleich aussieht. Alternativ wird durch die Translationen $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ festgelegt. Es gibt 14 verschiedene Bravais-Gitter.

Erfüllt eine Zelle den Raum ohne Lücke und ohne Überlapp, wenn diese Zelle mit allen \vec{R} verschoben wird, so heißt sie *primitive Einheitszelle*. Sie ist nicht eindeutig definiert und enthält genau einen Gitterspunkt.

2.1.1 Graphit

Graphit besteht aus Graphenschichten in der hexagonalen Struktur mit der Stapelfolge *ABAB*. In jeder Schicht sind die Kohlenstoffatome in der Honigwabenstruktur mit einem Abstand von 142 pm angeordnet. Der Abstand zwischen zwei Lagen beträgt 335 pm, zwischen ihnen herrschen schwache Van-der-Waals-Kräfte.

Im dem Versuch wird hochorientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG) verwendet, das einen besonders hohen Grad an Ordnung hat und daher einfach präpariert werden kann.

2.1.2 Gold

Gold kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur mit einer Kantenlänge von 407 pm. Die primitive Einheitszelle ist rhomboedrisch mit einer einatomigen Basis.

Das in diesem Versuch verwendete Gold ist entweder ein Goldblech oder Gold auf Glimmer. Der verwendete Glimmer besteht aus Aluminiumsilikatschichten, die einzelne Schichten sind schwach durch Kaliumionen gebunden. Dadurch kann man das Material einfach spalten und eine glatte Oberfläche erhalten.

Das Goldblech ist ein Polykristall aus 99.9 % Gold. Die Textur ist weniger ausgeprägt als Gold auf Glimmer. Beide Probe müssen vor dem Experimentieren thermisch gereinigt und geglättet werden.

2.2 Kristall- und Oberflächendefekte

Im thermodynamischen Gleichgewicht bei endlichen Temperaturen existieren keine defektfreien Kristalle. So werden auch die Proben in diesem Versuch Defekte aufweisen, die mittels des STM sichtbar gemacht werden können. Dabei lassen sie sich aufgrund

ihrer Dimensionalität grob in drei Kategorien einordnen, namentlich Punktdefekte, Liniendefekte und Flächendefekte. Zwei Arten von Liniendefekten werden im Folgenden erläutert.

2.2.1 Korngrenzen

Korngrenzen treten auf, wenn mehrere einkristalline Bereiche im Kristall mit unterschiedlicher Orientierung aufeinandertreffen. Sie gehören zu der Kategorie der Flächendefekte. [5]

2.2.2 Versetzungen

Versetzungen gehören zu den Liniendefekten und können in unterschiedlichen Formen auftreten. Die zwei wichtigsten sind Stufen- und Schraubenversetzungen.

Die Entstehung von Stufenversetzungen lässt sich mit der Vorstellung verbildlichen, dass ein Kristall entlang einer Ebene $ABCD$ horizontal von der Linie AB bis zur Linie CD aufgeschnitten wird. Der Teil des Kristalls oberhalb der Schnittfläche wird nun um eine Gitterkonstante a nach rechts in Richtung BC verschoben, danach wird der Kristall wieder zusammengefügt. Nachdem ein Spannungsausgleich stattgefunden hat, ist der Teil des Kristalls unterhalb der Schnittfläche gedehnt. Die Versetzungslinie ist entlang CD zu sehen.

Bei der Schraubenversetzung wird der Kristall zunächst erneut wie oben beschrieben aufgeschnitten. Dann wird allerdings ein Teil des Kristalls oberhalb des Schnittes nach hinten in Richtung der Linie CD verschoben.

Versetzungen lassen sich auch charakterisieren, indem gedanklich einmal um den Versetzungskern herumgelaufen wird. Herumlaufen meint dabei, dass gleich viele Schritte in jede Richtung gemacht werden. Besitzt ein Kristall keine Versetzungen, bildet dieser Weg einen Kreis, man kommt wieder am Ausgangspunkt an. Sind allerdings Versetzungen vorhanden, ist der Weg nicht geschlossen. Der fehlende Weg wird Burgers-Vektor \vec{b} genannt.

Bei Stufenversetzungen steht \vec{b} senkrecht auf der Versetzungslinie, bei Schraubenversetzungen parallel. [5] Versetzungen können entlang des Burgers-Vektors \vec{b} verschoben werden. Dies führt zu plastischer Verformung des Materials.

Die Ebenen, auf denen Versetzungen wandern, werden Gleitebenen genannt. Sie sind dadurch ausgezeichnet, dass die benötigte kritische Schubspannung auf diesen Ebenen minimal ist.

2.3 Tunneleffekt

Quantenmechanische Teilchen können Potentialbarrieren auch dann überwinden, wenn ihre Energie eigentlich zu niedrig ist. Man spricht davon, dass sie durch die Barriere hindurchtunneln.

Die tatsächliche Potentialbarriere kann analog zur Gamow-Näherung als einzelne kastenförmiges Potential $V(z)$ angenommen werden. Die Potentialbarriere beginne an der

Position 0 bei der Probe und Ende an der Position z_0 an der Messspitze des STMs.

$$V(z) = \begin{cases} V_0 & : z \in [0, z_0] \\ 0 & : z \notin [0, z_0] \end{cases} \quad (2.1)$$

Die Lösung der eindimensionalen, stationären Schrödingergleichung liefert die Tunnelwahrscheinlichkeit $P(z_0)$, mit der das Teilchen die Barriere durchtunnelt. Der relevante Parameter κ ist abhängig von der Elektronenmasse m_e , der Höhe der Potentialbarriere V_0 und der Energie E des tunnelnden Elektrons. \hbar ist die reduzierte Planck-Konstante.

$$P(z_0) \propto |\Psi(0)|^2 \cdot e^{-2\kappa z_0} \quad (2.2)$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (2.3)$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist exponentiell von der Breite des Potentials z_0 abhängig. Zudem ist sie von der Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt eines Teilchens am Beginn der Probe abhängig, die durch die quadrierte Wellenfunktion $|\Psi(0)|^2$.

Diese Wahrscheinlichkeit hängt davon ab, wie wahrscheinlich ein Elektron aus der Probe austritt. Dazu ist die Austrittsenergie ϕ essentiell. Dafür wiederum ist die Besetzung der Energieniveaus relevant, die von der Temperatur und der Fermi-Energie abhängt. Die Beschreibung erfolgt durch die Zustandsdichte.

Für das STM ist jedoch nicht der Einzelfall interessant, sondern die Rate, mit der Elektronen aus der Probe austreten und tunneln. Dies kann durch den *Tunnelstrom* I beschrieben werden.

Der Tunnelstrom ist proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit $P(z_0)$, ebenso zu der Anzahl der Elektronen, die in einer gewissen Zeit aus dem Material austreten. Dadurch ist der Tunnelstrom exponentiell von der Breite z_0 der Potentialbarriere abhängig.

$$I(z_0) \propto e^{-2\kappa z_0} \quad (2.4)$$

Durch die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms I von dem Abstand z_0 ist ein STM sehr sensibel gegen Höhenunterschieden. Schon ein Höhenunterschied von 1 Å macht einen Faktor von näherungsweise 8 im Tunnelstrom aus. [3] Dadurch können Atomstrukturen an der Oberfläche gemessen werden.

2.4 piezoelektrischer Effekt und Anwendung

Der piezoelektrische Effekt bezeichnet die Erzeugung elektrischer Spannungen an bestimmten Kristallen, den Piezokristallen, bei deren Deformation. Dies funktioniert auch umgekehrt: Durch Anlegen einer Spannung verformt sich ein Piezokristall. Dies nennt man *inversen Piezoeffekt*.

Der inverse Piezoeffekt wird zur Bewegung der Messspitze verwendet. Diese ist an einer Plattform befestigt, die auf drei Piezoröhrchen steht. Durch Anlegen von Spannung an diesen Röhrchen verformen diese sich. Wird die Spannung langsam angelegt und plötzlich entfernt, so geschieht diese Verformung erst langsam, dann sprunghaft.

Wird die Spannung auf diese Weise bei allen drei Piezoröhrchen variiert, so wird die Position der Messspitze verändert. Hierbei gibt es die zwei Variationen: Entweder kann die Position auf der Probenoberfläche verändert werden, beispielsweise kann nach rechts “gewandert” werden.

Alternativ kann die Messspitze rotiert werden, ohne die Position auf der Probenoberfläche zu verändern. Dies kann dazu genutzt werden, um die Höhe der Messspitze zu steuern.

2.5 Auflösung des STM

Das Rastertunnelmikroskop besitzt eine sehr hohe vertikale sowie laterale Auflösung, was die atomare Abbildung von Proben erstmals möglich machte.

Die vertikale Auflösung ist sehr hoch. Dies kommt zustande, da der Tunnelstrom I exponentiell vom Abstand z abhängig ist, wie es in Gleichung (2.4) beschrieben wird.

Daher sorgt eine kleine Änderung in der Tunnelbreite z sorgt für große Änderungen im Tunnelstrom I . Hat die Probe also auch nur kleine Höhenunterschiede, sind diese im resultierenden Bild deutlich sichtbar.

Auch die horizontale Auflösung basiert auf der Proportionalität des Tunnelstroms zur Tunnelbreite. Auf der Spitze des STM gibt es immer ein Atom, dass der Probe am nächsten liegt, welches den Elektronen die kleinste Tunnelbreite z_0 zum tunneln liefert. Alle weiteren Atome auf der Spitze machen es den Elektronen ebenfalls möglich zu tunneln, allerdings mit einer höheren Tunnelbreite $z_i > z_0$.

Aufgrund von (2.4) folgt, dass der Beitrag des nächsten Atoms I_0 zum Gesamttunnelstrom deutlich größer ist als der Beitrag aller anderen Atome auf der Spitze I_i . Der Tunnelstrom I , wird also vom Atom, dass der Probe am nächsten ist, dominiert, wodurch eine atomare Abtastung in guter Näherung gegeben ist.

3 Durchführung

3.1 Gold

3.1.1 Strukturmessung

Zunächst wird die grobe Struktur von Gold gemessen, dabei wird eine Stufenkante gesucht. Dies erweist sich als schwierig, da die Probe kontaminiert ist. Es entstehen keine scharfen Bilder, allerdings gibt es eine Stelle mit mehreren scharfen Kanten. Diese sehen jedoch nicht nach Gold aus, vermutlich wurde ein Fremdkörper vermessen.

Die Probe ist zerkratzt, dies ist mit dem bloßen Auge sichtbar. Andere Kontaminationen, u. a. biologischer Natur, werden explizit nicht ausgeschlossen.

3.1.2 Austrittsarbeit

Zur Messung der Austrittsarbeit wird die Messspitze an der selben Position in der Höhe verändert, dabei wird der Tunnelstrom $I(z)$ gemessen. Im ersten Teil wird sie um 3 \AA abgesenkt und wieder angehoben, im zweiten Teil wird die Messspitze stattdessen um 3 \AA angehoben und wieder abgesenkt.

3.2 Graphit

Wie bei der Goldprobe wird zunächst ein grobes Bild der Struktur gemessen. Dabei soll eine glatte Stelle gefunden werden, an der eine Detailaufnahme der Atomstruktur aufgenommen wird. Wie auch die Goldprobe ist auch diese Probe zerkratzt, was wieder mit bloßem Auge zu erkennen ist.

4 Auswertung

Die Bilder der Messungen wurden größtenteils mit der Software Gwyddion [1] ausgewertet, Teile mit WSxM [2].

4.1 Gold

Die im Versuch aufgenommenen Bilder von Gold sind alle sehr verschieden. Auf einigen ist das Rauschen zu groß und es sind amorphe Region zu sehen, deshalb werden sie nicht im Protokoll weiter diskutiert. Daher wurden uns vonseiten der Versuchsbetreuung zusätzliche Daten zur Auswertung bereitgestellt. [6]

4.1.1 eigene Messung

In Abbildung 1 kann man mögliche Stufenkanten sehen. Das darunterliegende Gebiet ist nicht eindeutig zu identifizieren. Vermutlich erstrecken sich viele Stufenkanten über diesem Bild, was aber wegen Rauschen im Messsignal unklar ist.

Die gesamte Struktur sieht nicht nach einem Einkristall aus. Dies legt die Vermutung nahe, dass Fremdkörper auf der Probe sind.

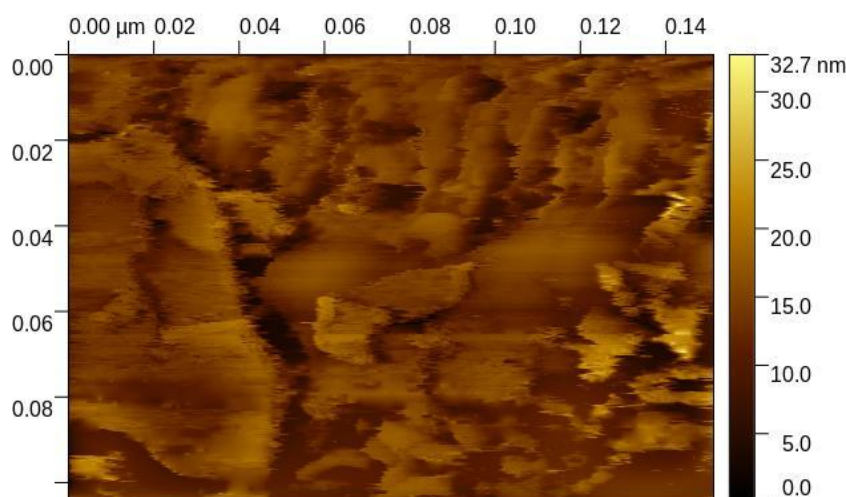


Abbildung 1: Großaufnahme der Goldoberfläche,
Bias-Spannung 468 mV, Strom 4.4 nA

Bei Abbildung 2 erkennt man eine mögliche Terrassenstruktur, die von links nach rechts verlaufen. Auch hier leiden die Bilddetails unter der schlechten Qualität, scharfe Kanten sind nicht zu erkennen. Möglicherweise gibt es auch hier Fremdstoffe, die z.B. die Leitfähigkeit oder die Tunnelwahrscheinlichkeit beeinflussen.

Biologisches Material wie Fettspuren könnten diese Bilder erklären.

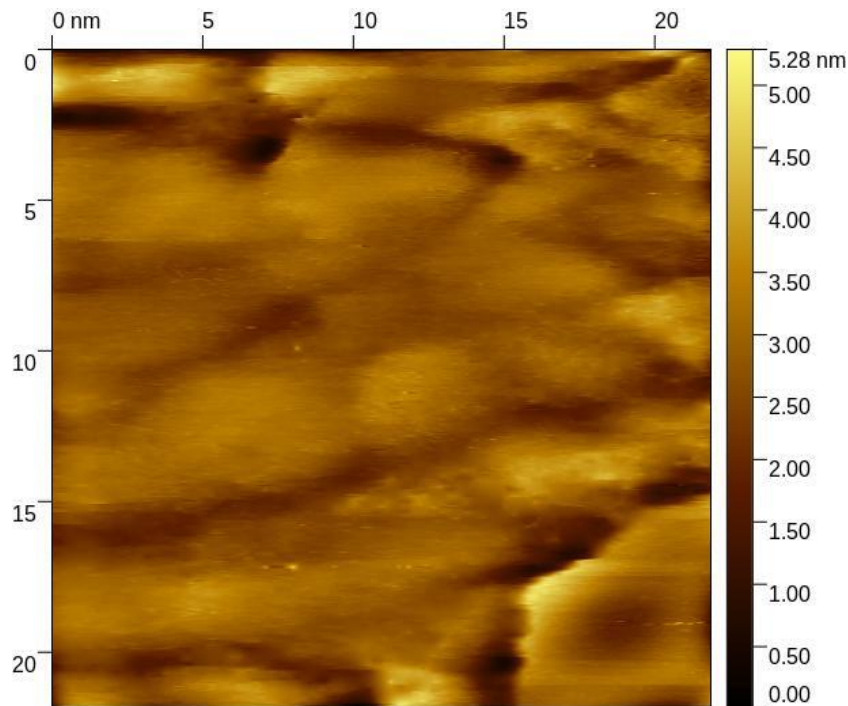


Abbildung 2: Nahaufnahme einer anderen Region,
Bias-Spannung 468 mV, Strom 4.7 nA

4.1.2 bereitgestelltes Material

In Abbildung 3 kann man eine Stufenkante in der Höhe von 1.03 nm in der oberen rechten Bildhälfte erkennen. Die Oberfläche scheint sehr glatt zu sein, wobei auch hier ein Rauschen im Bild auftritt.

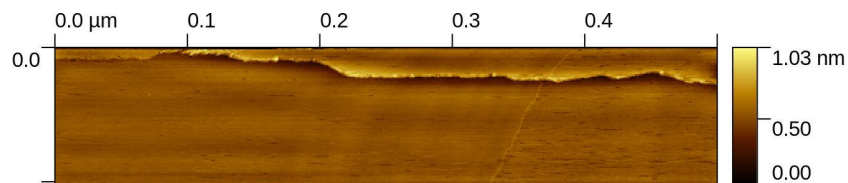


Abbildung 3: Großaufnahme einer Stufenkante, Quelle: [6],
Bias-Spannung 499.94 mV, Strom 0.75 nA,

Die Stufenkante entsteht bei der Abkühlung nach dem Ausglühen der Probe, d.h. durch die thermische Spannung. Gold besitzt eine fcc-Gitterstruktur, so treten die Stufenversetzungen in den $\langle 111 \rangle$ -Ebenen auf. Diese sind zugleich die dichtgepackten Ebenen. Die Stufenkante verläuft in die selbe Richtung wie der Burgersvektor, nämlich in die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen.

In Abbildung 4 sind Terrassen abgebildet, die von Stufenkanten getrennt sind. Die Stufen verlaufen von unten rechts nach oben links und die Breite der einzelnen Stufen scheinen relativ gleichmäßig zu sein.

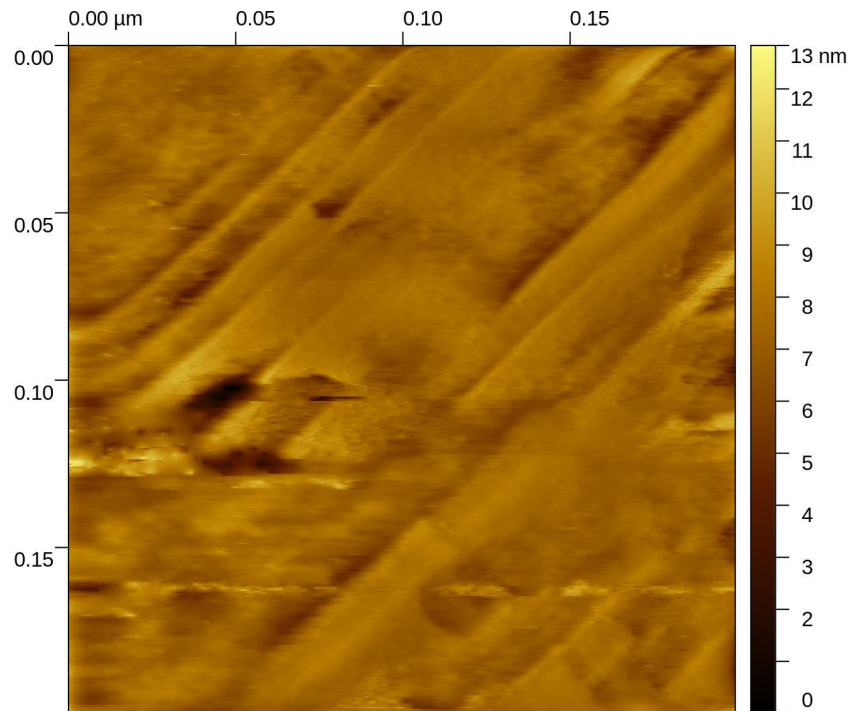


Abbildung 4: Terrassen, Quelle: [6],
Bias-Spannung 423.66 mV, Strom 3.5 nA

4.1.3 Vergleich

Die von uns erstellten Messungen unterscheiden sich massiv von den bereitgestellten Messungen. Alle Messungen haben eine vergleichbare Bias-Spannung, die Stromstärken unterscheiden sich jedoch.

Insbesondere die bereitgestellte Messung der Stufenkante (Abb. 3) ist bei einer deutlich geringeren Stromstärke als alle anderen Messungen an Gold vorgenommen worden, die Stromstärken unterscheiden sich um einen Faktor 6 von unseren Stromstärken. Die Stromstärken von unseren Messungen sind jedoch auch um ca. 30% größer als die bereitgestellte Messung der Terrassen (Abb. 4) bei 3.5 nA.

Dies unterstützt die These, dass unsere Probe nicht sauber ist und eine Barriere aus Fremdstoffen die Tunnelwahrscheinlichkeit verringert.

4.1.4 Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit ϕ ist die Differenz zwischen Potentialbarriere V_0 und der Energie E der tunnelnden Elektronen. Mithilfe der Relationen für die Tunnelwahrscheinlichkeit (2.3) und den Tunnelstrom (2.4) kann man die Austrittsarbeit ermitteln.

$$I(z) \propto \exp \left[-2 \frac{\sqrt{2m_e \cdot \phi}}{\hbar} z \right] \quad (4.1)$$

$$\ln I(z) = \ln(c) + \left(-2 \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \right) \cdot \sqrt{\phi} \cdot z \quad (4.2)$$

$$\ln I(z) = \ln(c) + 0.51 \frac{\sqrt{\text{eV}}}{\text{\AA}} \cdot \sqrt{\phi} \cdot z \quad (4.3)$$

Im letzten Schritt wurden die Naturkonstanten passend eingesetzt. [3] Dadurch kann die Austrittsarbeit aus der Steigung m einer Regression von $\ln I(z)$ ermittelt werden.

$$\phi = \left(\frac{m}{0.51} \right)^2 \text{ eV} \quad (4.4)$$

Dadurch ergeben sich folgende Ergebnisse, von denen die erste Hälfte aus der ersten und die zweite Hälfte aus der zweiten Messung stammen.

Steigung m in 10^{-3}\AA^{-1}	ϕ in 10^{-6} eV
10.549 ± 0.049	111.290 ± 0.002
16.579 ± 0.079	274.872 ± 0.006
16.464 ± 0.078	271.057 ± 0.006
15.579 ± 0.065	242.699 ± 0.004
17.176 ± 0.054	295.018 ± 0.003
12.439 ± 0.048	154.737 ± 0.002
10.123 ± 0.038	102.478 ± 0.001
13.417 ± 0.043	180.009 ± 0.002
13.945 ± 0.038	194.458 ± 0.001
13.526 ± 0.057	182.949 ± 0.003

Tabelle 1: Steigung m und Austrittsarbeit ϕ
nach Gleichungen (4.3) und (4.4)

4.2 Graphit (HOPG)

4.2.1 Korrugation

Um die Korrugation von Graphit zu bestimmen, wird ein Profil über die Atome der drei dichtgepacktesten Richtungen auf die beiden Bilder gelegt. Daraus kann die jeweilige Korrugation als Differenz des Maximums und des Minimums der Amplituden bestimmt werden. Ein Mittelwert aus den drei Werten liefert die mittlere Korrugation von Graphit an der gemessenen Stelle, ihr Fehler wird durch die Mittlere Quadratsumme der Residuen (MQR) gebildet.

$$\bar{K} = \sum_{i=1}^n \frac{K_i}{n} \quad (4.5)$$

$$\Delta\bar{K} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (K_i - \bar{K})^2} \quad (4.6)$$

Die drei dichtgepackten Richtungen der ersten atomaren Auflösung sind in Abbildung 5 zu sehen. Mittels Gwyddion [1] lassen sich die Profile dieser Richtungen mit ihren minimalen und maximalen Amplituden anzeigen, siehe Abb. 6. Die Ungenauigkeit liegt immer bei $\Delta A = \pm 0.001 \text{ nm}$. Die Korrugation der einzelnen Profile bestimmt sich nun aus dem Betrag der Differenz der minimalen und der maximalen Amplituden.

Analog wird die Korrugation aus der zweiten Messung bestimmt. In Abbildung 7 sind die dichtestgepackten Richtungen zu sehen, die Profile sind in Abbildung 8 dargestellt.

Die Ergebnisse der einzelnen Korrugationen sind in den Tabellen 2 und 3 dargestellt. Daraus ergeben sich folgende mittlere Korrugationen \bar{K} .

$$\bar{K}_1 = 1.1 \text{ \AA} \pm 0.9 \text{ \AA} \quad (4.7)$$

$$\bar{K}_2 = 1.1 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA} \quad (4.8)$$

		Profil 1	Profil 2	Profil 3
Minimale Amplitude	$A_{\min} [\text{nm}]$	− 41.01	− 40.93	− 40.87
Maximale Amplitude	$A_{\max} [\text{nm}]$	− 40.83	− 40.81	− 40.84
Korrugation	$K [\text{nm}]$	0.18	0.12	0.03

Tabelle 2: erste Korrugationsmessung von HOPG

		Profil 1	Profil 2	Profil 3
Minimale Amplitude	A_{\min} [nm]	− 45.54	− 45.53	− 45.51
Maximale Amplitude	A_{\max} [nm]	− 45.46	− 45.39	− 45.39
Korrugation	K [nm]	0.08	0.14	0.12

Tabelle 3: zweite Korrugationsmessung von HOPG

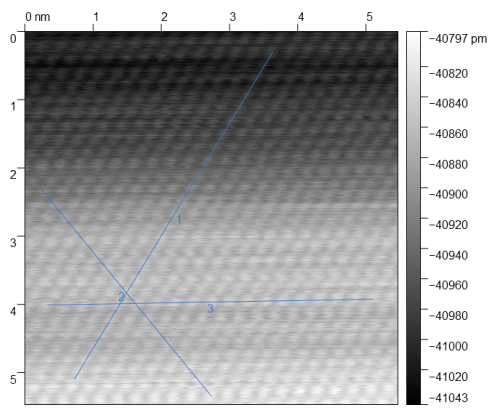


Abbildung 5: Dichtgepackteste Richtungen der ersten atomaren Auflösung von Graphit

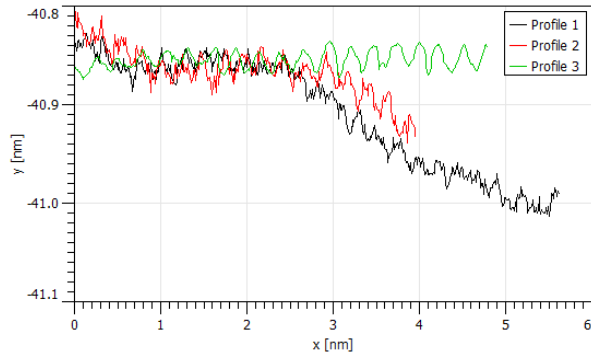


Abbildung 6: Profile der drei dichtgepacktesten Richtungen der ersten atomaren Auflösung

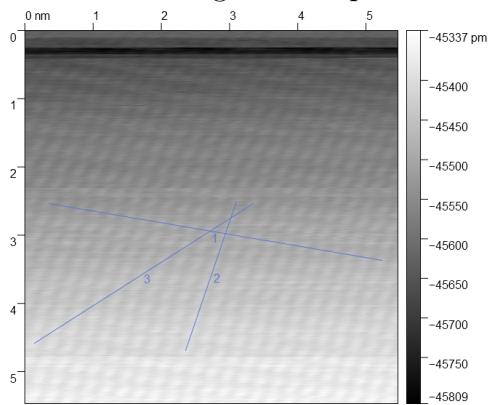


Abbildung 7: Dichtgepackteste Richtungen der zweiten atomaren Auflösung von Graphit

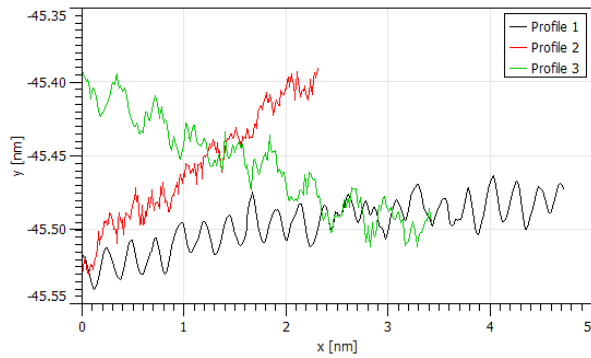


Abbildung 8: Profile der drei dichtgepacktesten Richtungen der zweiten atomaren Auflösung

5 Fazit

6 Literatur

Literatur

- [1] Gwyddion, <http://gwyddion.net>
- [2] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A. M. Baro, Rev. Sci. Instrum. 78, 013705 (2007), <http://www.wsxm.eu>
- [3] Universität zu Köln, “Versuch B.2.5. Rastertunnelmikroskopie”, März 2017, https://ph2.uni-koeln.de/fileadmin/Lehre/PraktikumB/B2.5_Anleitung_2017_03.pdf
- [4] H. A. Mizes, W. A. Harrison und S.-i. Park, “Multiple-tip interpretation of anomalous scanning-tunneling-microscopy images of layered materials”, Physical Review B Volume 36, pp. 4491 - 4494, 15. September 1987
- [5] R. Gross und A. Marx, Festkörperphysik, München: Oldenbourg Verlag, 2012
- [6] Versuchsbetreuung: M. Sc. Catherine Grover, Studentin der Festkörperphysik im PhD an der Universität zu Köln, <https://ph2.uni-koeln.de/en/research-groups/group-michely/members>