

2.5 Rastertunnelmikroskopie

Praktikum B

Versuchsprotokoll

Betreuer: [REDACTED]

SoSe 2010

Sabrina Skalacki

Sebastian Weber

Abstract

In this experiment we used a “scanning tunneling microscope” (STM) to analyse the atomic structure of High Orientated Pyrolytic Graphite (HOPG) and gold. We achieved atomic resolution for HOPG and encountered angles between the closed-packed-directions from about nearly 60 degrees as expected. With the knowledge of the distance (2,46 Å) between two in the STM images visible C atoms, we calibrated the STM. After this first calibration we examined the surface profile from gold. It was possible to investigate a grain boundary and reconstruct the 120 degree angles from the Au $\langle 111 \rangle$ -surface. We were not able to get atomic resolution for Gold and thus could not investigate the “herringbone” reconstruction.

2. Physikalisches Institut

Universität zu Köln

INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
1.1 Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops	3
1.2 Art der Substrate	3
1.2.1 Hochorientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG)	3
1.2.2 Gold auf Glimmer	4
2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	6
2.1 Versuchsaufbau	6
2.1.1 Untersuchung von HOPG	6
2.1.2 Untersuchung von Gold auf Glimmer	7
3 Auswertung	8
3.1 HOPG	8
3.2 Gold auf Glimmer	11
4 Schlussfolgerungen und Diskussion	13
Literatur	14

1 Einleitung

1.1 Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops¹ gegeben werden. Das Rastertunnelmikroskop basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt, nachdem es einem Teilchen (z.B. Elektron) möglich ist, eine Potentialbarriere zu *durchtunneln* wenn die Energie des Teilchens kleiner als die Höhe der Barriere ist. Demnach können Elektronen die Lücke zwischen der Probe und der Nadelspitze überspringen. Ohne dass ein elektrisches Feld angelegt wird, fließt jedoch kein Strom zwischen Probe und Spalte, da die Wahrscheinlichkeit des Überspringens für beide Richtungen gleich groß ist. Legt man jedoch eine Spannung U an die Spalte oder die Probe an, so fließt ein Nettostrom, für den gilt

$$I \propto \varrho_s(\bar{r}_t, E_F) \cdot U \cdot e^{2\kappa R} \quad (1)$$

wobei ϱ die lokale Zustandsdichte (d.h. Anzahl der Elektronen pro Einheitsenergie und Volumen) der Probe, R der Abstand von Nadel und Probe und U die angelegte Spannung ist. Dies gilt für kleine Spannungen U .

Das Rastertunnelmikroskop besteht dabei aus einem Probenhalter, welcher von drei Piezobeinen gesteuert wird und einem z-Piezo, dessen Spitze sehr nah an die Probe herangefahren wird. Die Piezobeine verformen sich dabei beim Anlegen einer Spannung. An die Spalte wird das Potential von ± 5 V angelegt, damit ein Nettostrom fließen kann. Die Probe befindet sich auf Erdpotential. Der Tunnelstrom wird anschließend verstärkt und mit einem *Soll-Wert* verglichen, der an der Steuerelektronik eingestellt wird. Weicht der gemessene Wert vom Soll-Wert ab, so wird die Spannung am z-Piezo so verändert, dass der Tunnelstrom wieder dem Soll-Wert entspricht (siehe Abb. 1). Das Messsignal ist die Regelspannung des z-Piezos. Dies bezeichnet man auch als *Constant Current Modus*. Für die Bewegung des Probenhalters im Pikometerbereich sind die übrigen drei Piezobeine angebracht. Durch verbiegen aller Piezos in eine Richtung bewegt sich der Probenhalter ebenfalls in diese Richtung, sodass ein quadratisches Feld abgerastert werden kann. Für die Grobannäherung wird das so genannte *slip-stick* Verfahren verwendet: die Piezobeine werden mit einer Sägezahnspannung angesteuert, sodass sich die Piezos zuerst langsam mit der Probe mitbewegen und anschließend, in der Flanke des Sägezahnsignals, schnellen die Piezobeine so schnell in ihre Ausgangslage zurück, dass der Probenhalter nicht folgen kann.

1.2 Art der Substrate

1.2.1 Hochorientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG)

Das erste Substrat, welches wir untersuchen möchten, ist hochorientiertes pyrolytisches Graphit. Der Graphit-Kristall besteht aus parallel verlaufenden, ebenen Schichten, den

¹engl. Scanning Tunneling Microscope – STM

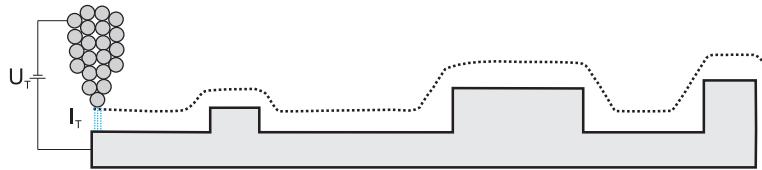


Abbildung 1: Methode des *Constant Current* Modus des Rastertunnelmikroskops. Die Spitze folgt dabei dem Profil der Probe, da sich der Tunnelstrom sehr stark mit dem Abstand der Spitze von der Oberfläche ändert, aus [1]

Basalebenen. In den einzelnen Schichten sind die Kohlenstoff-Atome in regelmäßigen Sechsecken miteinander verknüpft, so dass eine Wabenstruktur entsteht. Die Lagen aus Waben sind gegeneinander verschoben und zwar in der Art und Weise, dass von oben betrachtet, ein Atom aus der unteren Lage in der Mitte der Wabe in der darüber liegenden Lage liegt. Die Verbindung zwischen den Waben kommt durch die kovalenten Bindungen zustande. Hierbei sind die Kohlenstoff-Atome sp^2 hybridisiert. Zwischen den einzelnen Lagen kommen jedoch nur sehr viel schwächere Van der Waals Kräfte vor. Dadurch ist das HOPG leicht entlang der Basalebenen spaltbar, jedoch deutlich höher entlang der einzelnen Kristallschichten gefestigt. Dies macht man sich zu Nutze, um eine verunreinigungsfreie Graphitoberfläche zu erhalten. Hierzu klebt man Klebeband auf das Substrat und zieht es anschließend langsam und vorsichtig ab. An dem Klebeband befindet sich nun eine Lage Graphit, wohingegen das Substrat nun eine saubere Oberfläche besitzt.

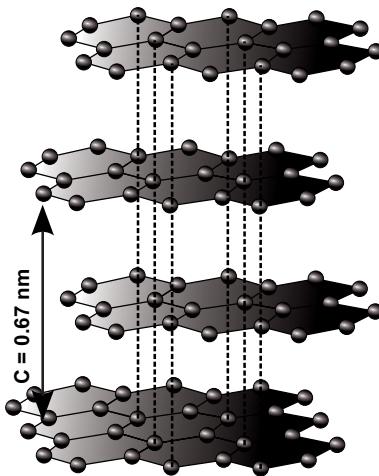


Abbildung 2: Hexagonale Kristallstruktur des Graphits, aus [2]

1.2.2 Gold auf Glimmer

Als zweites Substrat soll eine dünne Goldschicht auf Glimmer untersucht werden. Glimmer ist ein klar durchsichtiges Material, dass einen hohen dielektrischen Widerstand besitzt und beständig gegen fast alle Medien, wie Chemikalien, Säuren, usw., ist. In diesem Versuch wird Muskovit Glimmer verwendet, der wie das HOPG, lagenförmig aufgebaut ist und daher leicht gespalten werden kann. Die Lagen des Muskovit Glimmers bestehen

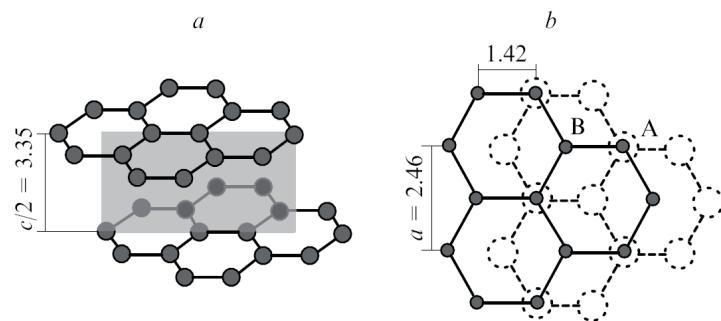


Abbildung 3: Kristallstruktur von HOPG: Gitterkonstante $a = 2,4612 \text{ \AA}$, nächster Nachbarabstand $1,42 \text{ \AA}$, Abstand zwischen zwei Schichten: $3,35 \text{ \AA}$, aus [1]

aus Aluminiumsilikat und sind durch Kaliumionen schwach gebunden. Gold ist ein Edelmetall und kann daher gut für Versuche an der Luft verwendet werden, da die Oberfläche nicht direkt oxidiert.

2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

2.1 Versuchsaufbau

Die zu untersuchende Probe befindet sich auf einem Probenhalter, der auf den äußeren Piezobeinchen abgesetzt werden kann. Diese sind in einem Winkel von 120° angeordnet und haben kleine Halbkugeln auf ihrer Spitze aufgeklebt. Das Rastertunnelmikroskop besteht noch aus einem weiteren Piezo, das sich mittig zwischen den anderen befindet und die Tunnelspitze trägt. Der Versuchsaufbau ist sehr empfindlich. Damit das Mikroskop nicht durch mechanische Schwingungen aus der Umgebung beeinflusst wird, befindet es sich auf einem Schwingungsdämpfer, der aus übereinander geschichteten Edelstahlplatten besteht, die durch einen dämpfenden Kunststoff - Viton - voneinander getrennt sind. Als weitere Vorkehrung um Störungen aus der Umgebung zu verringern, steht die ganze Versuchsvorrichtung auf einer Platte, die an Gummiseilen aufgehängt ist und sich in einer Plexiglaskiste befindet.

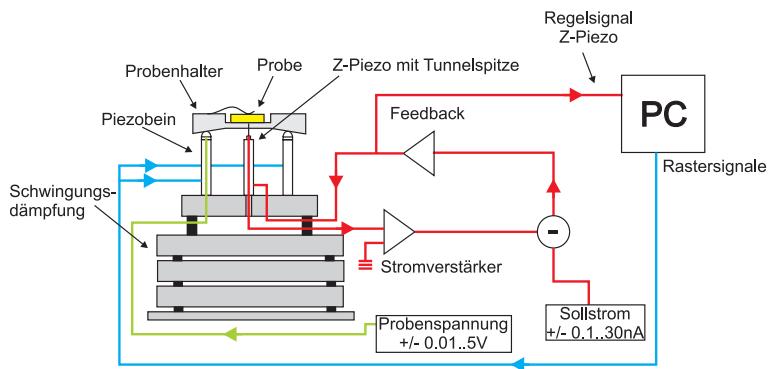


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus, entnommen aus [1].

2.1.1 Untersuchung von HOPG

Im ersten Teil des Versuchs soll HOPG untersucht werden. Dafür ist es zuerst notwendig eine saubere Graphitoberfläche, nach der in 1.2.1 vorgestellten Methode, zu erzeugen. Zur Untersuchung der Probe rasternt die Tunnelspitze einen Bereich der Probe ab. Ziel ist es, die Oberfläche in drei verschiedenen atomaren Auflösungen abzubilden, wofür kleine Spannungen ($0,5 - 0,1$ V) und hohe Ströme ($10 - 30$ nA) verwendet werden sollten. Voraussetzung für eine gute atomare Auflösung ist das vorherige Präparieren der Spitze, indem man die Stufenkanten auf dem Substrat untersucht, die man bei großen Bildern erkennt. Dadurch ist es möglich Aussagen über die Spitzenspitze zu machen (scharfe Spitzenspitze oder Doppelspitze) und diese anschließend gegebenenfalls durch Eintauchen in das Substrat oder Klopfen an der Apparatur zu verändern.

2.1.2 Untersuchung von Gold auf Glimmer

Im zweiten Teil des Versuchs betrachten wir eine Goldschicht, die durch Verdampfung auf den Glimmer entstanden ist. Auch hier ist eine Präparation des Substrates notwendig um die Struktur zu säubern (z.B. von Sauerstoff) und zu glätten. Dazu wird das Substrat gleichmäßig erhitzt, bis dass es zu glühen beginnt und anschließend auf einen Kupferblock gelegt, damit es schnellstmöglich abkühlt. Beim Abkühlen wandern Versetzungen aufgrund der thermischen Spannung durch den Kristall und in $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientierte Stufen sind beobachtbar. Außerdem kommt es zu einer Umstrukturierung der Oberfläche, durch Erniedrigung der Oberflächenenergie, die dazu führt, dass die Oberflächenschicht gegenüber der Volumenstruktur kontrahiert und eine um 4 % höhere Packungsdichte aufweist. Die Fischgräten Rekonstruktion entsteht.

Zuerst werden nun die atomar hohen Stufen der Oberfläche des Goldes abgebildet. Erforderlich sind hierzu Tunnelströme von 0,5 bis 5 nA und Spannungen zwischen 0,5 und 1,5 V. Zuletzt soll die Fischgräten-Rekonstruktion sowie die atomare Auflösung von Gold abgebildet werden. Dies geschieht bei hohen Strömen und niedrigen Spannungen. Die Fischgräten-Rekonstruktion ist uns mit unserem Substrat jedoch leider nicht gelungen.

3 AUSWERTUNG

3 Auswertung

3.1 HOPG

Zu Beginn haben wir das HOPG mit atomarer Auflösung untersucht, einmal mit der Auflösung 2 ex, 4 ex und 8 ex. Um die Abbildungsverzerrung des Rastertunnelmikroskops zu bestimmen, haben wir die aus der Messung erhaltenen .tif-Dateien mit dem Programm WSxM² zunächst zugeschnitten und den Kontrast verstärkt. Anschließend haben wir das Bild noch mit einem Weichzeichner versehen (Convolution-Matrix, 5×5 , bei 8 ex 3×3).

Um die Rekalibrierung des Bildes durchzuführen, haben wir längs der dichtgepackten Richtungen innerhalb einer Lage die Abstände zwischen den Graphitteilchen gemessen. Hierzu haben wir die Anzahl der hellen Bereiche (Elektronenhäufung) gezählt und mit Hilfe der Gitterkonstanten 2,46 Å von Graphit die Bildgröße in Å bestimmt. Zusätzlich haben wir den Mittelwert des Skalenfaktors gebildet, den wir später bei unserer Untersuchung von Gold auf Glimmer benötigen, und den Wert $\bar{s} = (24,3 \pm 0,2)$ Å/ex erhalten.

Tabelle 1: Umrechnungsfaktor k zur Rekalibrierung

Auflösung	n	l [au]	k [Å/au]	Bildweite [Å]	Skalenfaktor s [Å/ex]
2 ex					
1. Richtung	10	0,507	48,5207	—	
2. Richtung	7	0,325	52,9846	—	
3. Richtung	7	0,369	46,6667	—	
Mittelwert			$49,4 \pm 1,8$	39,52	$24,7 \pm 0,9$
4 ex					
1. Richtung	9	0,246	90,0000	—	
2. Richtung	12	0,292	101,0959	—	
3. Richtung	11	0,280	96,6429	—	
Mittelwert			96 ± 3	76,99	$24 \pm 0,75$
8 ex					
1. Richtung	18	0,240	184,5000	—	
2. Richtung	21	0,252	205,0000	—	
3. Richtung	21	0,270	191,3333	—	
Mittelwert			194 ± 6	155,2	$24,25 \pm 0,75$

Anhand der ermittelten Werte erkennt man, dass die Umrechnungsfaktoren der verschiedenen Richtungen nicht übereinstimmen. Da HOPG symmetrisch aufgebaut ist, sollte dies nicht der Fall sein. Daraus kann man schließen, dass das Abbild vom Mikroskop

²Version: 4.0 Beta 1.3, siehe CITE

3 AUSWERTUNG

verzerrt ist. Dies lässt sich auch mit Hilfe der Winkel zwischen den dichtgepackten Richtungen überprüfen. Diese sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Winkel zwischen den drei Richtungen

Richtung	Winkel 2 ex	Winkel 4 ex	Winkel 8 ex
1.	72°	69°	68°
2.	51°	52°	53°
3.	57°	59°	59°

Idealerweise beträgt der Winkel zwischen den Richtungen 60° . Unsere Werte weichen stark, bis zu 12° , von diesem theoretischen Wert ab. Der Winkel von 60° konnte nur vereinzelt gut nachgewiesen werden (s. 3. Richtung Tabelle 2). Die Abweichung ist bei der Auflösung 2 ex am größten. Dies bedeutet, dass 2 ex stärker verzerrt ist, wie 4 ex oder 8 ex.

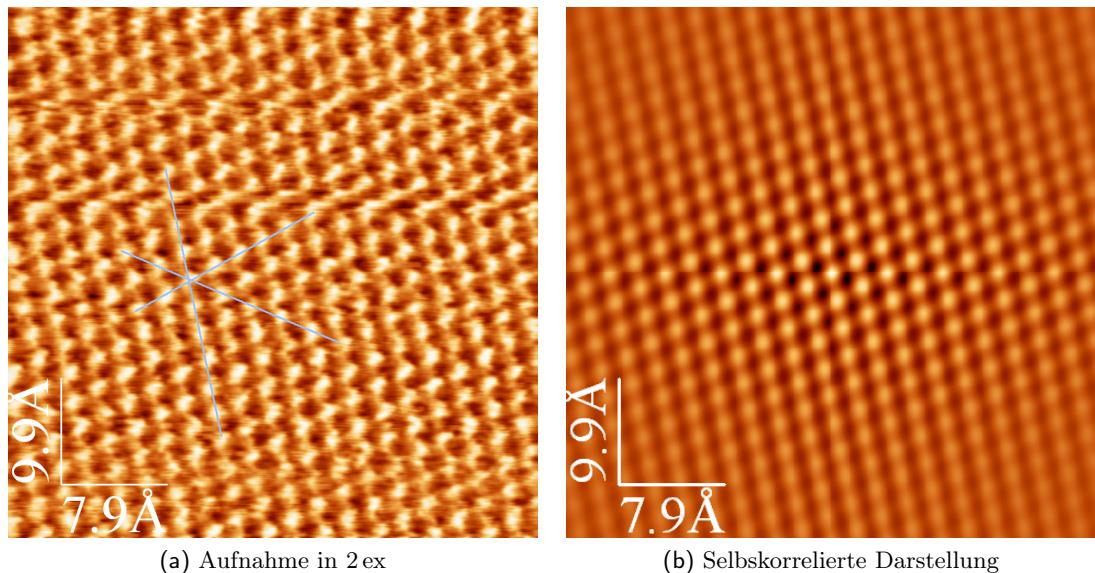


Abbildung 5: Aufnahme der Graphitoberfläche in atomarer Auflösung. Es wurde eine Auflösung von 2 ex gewählt. Als Tunnelstrom wurde $I = 22 \text{ nA}$ gewählt, die Tunnelspannung betrug $U = 0,5 \text{ V}$ und die Scangeschwindigkeit $7,2$.

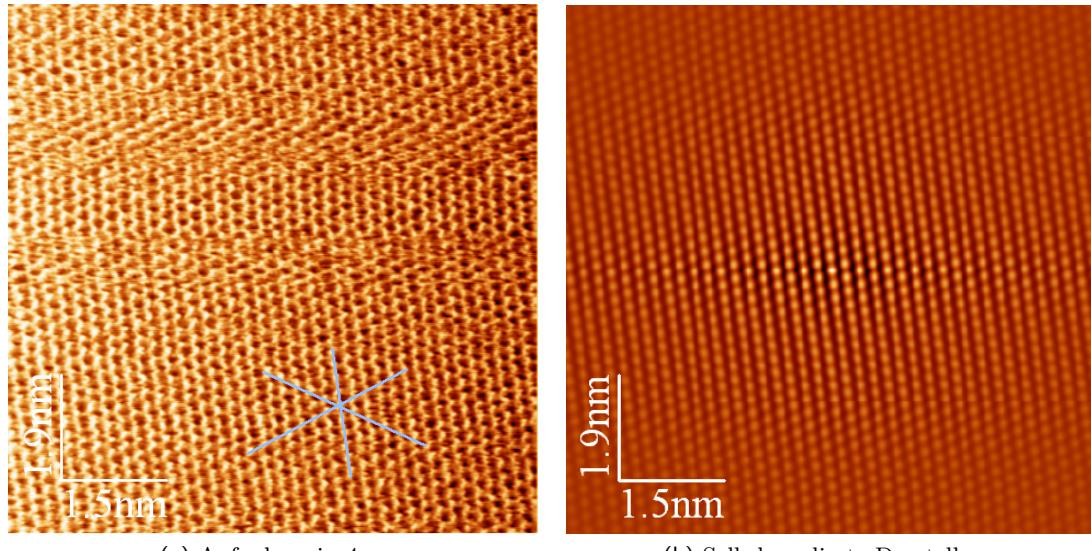


Abbildung 6: Aufnahme der Graphitoberfläche in atomarer Auflösung. Es wurde eine Auflösung von 4 ex gewählt. Als Tunnelstrom wurde $I = 21,8 \text{ nA}$ gewählt, die Tunnelspannung betrug $U = 0,5 \text{ V}$ und die Scangeschwindigkeit 7,1.

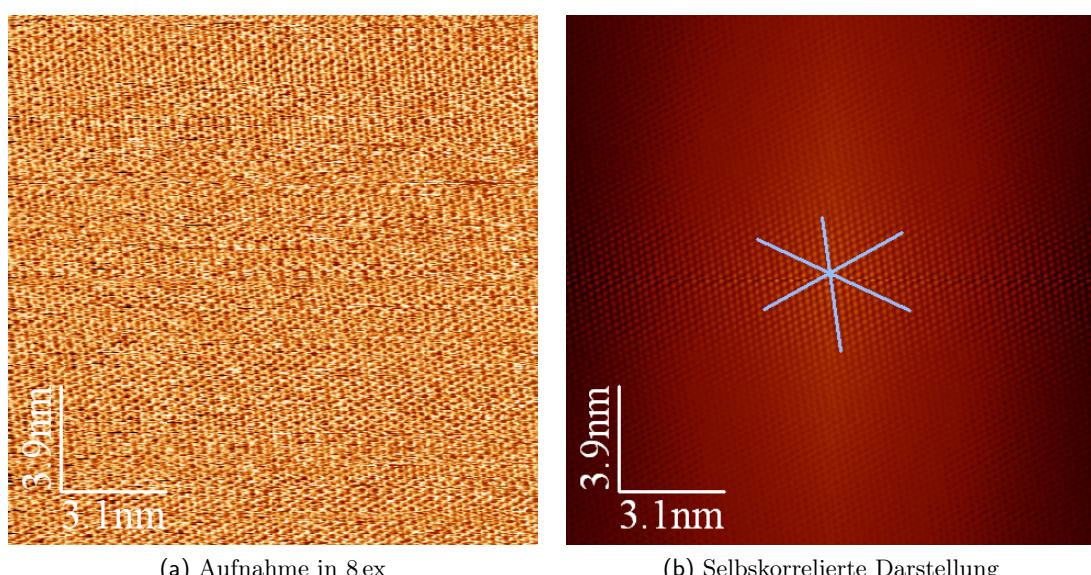


Abbildung 7: Aufnahme der Graphitoberfläche in atomarer Auflösung. Es wurde eine Auflösung von 8 ex gewählt. Als Tunnelstrom wurde $I = 22 \text{ nA}$ gewählt, die Tunnelspannung betrug $U = 0,5 \text{ V}$ und die Scangeschwindigkeit 7,2. Die Winkel konnten nur in der selbstkorrelierten Darstellung bestimmt werden.

3.2 Gold auf Glimmer

Zur Untersuchung von Gold wird das Gold auf Glimmer aufgedampft. Die Dicke der Schicht ist dabei wesentlich größer als eine einatomig dicke Schicht. Dies ist auch für unsere Untersuchung gewünscht, da wir auch untersuchen wollen, wie sich die Oberfläche von Gold ausbildet und „wächst“.

Leider ist es uns in der folgenden Untersuchung nicht gelungen, die Fischgräten-Rekonstruktion abzubilden. Dafür konnten wir jedoch die atomar hohen Stufenkanten von Gold und eine Korngrenze abbilden, sowie die 120° Stufenkanten an den $\langle 111 \rangle$ -Ebenen von Gold. Im Folgenden haben wir unsere Abbildungen mit den eingestellten Parametern sowie die Beobachtungen dargestellt.

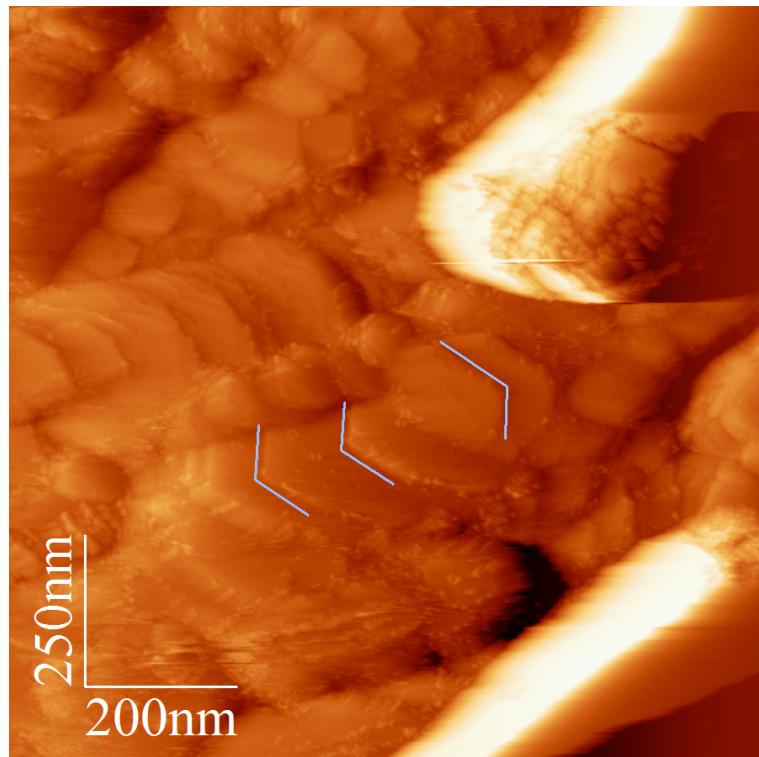
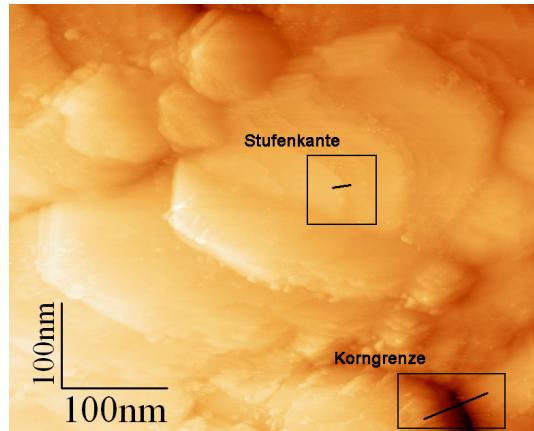
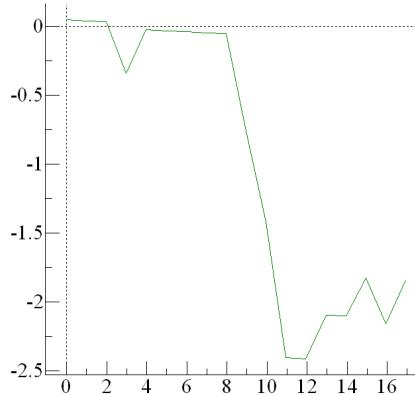


Abbildung 8: Die eingezeichneten Winkel repräsentieren alle 120° Stufenkanten der $\langle 111 \rangle$ -Ebenen von Gold, die Abweichungen sind nur gering und von der Größenordnung $\pm 3^\circ$. Parameter der Aufnahme: Scansize 512 ex, $I = 1$ nA, $U = 0,5$ V und Scanspeed 7,2.

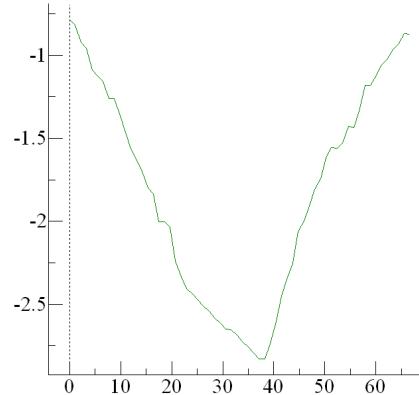
3 AUSWERTUNG



(a) Profillinie und Atomare Stufenkante



(b) Kalibrierung der Stufenkanten (Einheit Z-Achse: Å)



(c) Höhenprofil (Einheit Z-Achse: nm)

Abbildung 9: Die eingezeichnete Linie im mittleren Bereich in (a) verläuft entlang einer atomaren Stufenkante. Das zugehörige Profil in (b) wurde auf die Höhe einer atomaren Stufenkante von Gold, $2,36 \text{ \AA}$, kalibriert. Die untere eingezeichnete Linie in Bild (a) verläuft quer über eine Korngrenze. Entlang dieser Linie wurde das Profil in (c) bestimmt. Man erkennt sehr gut, dass die Höhe im Bereich der Korngrenze stark abfällt und anschließend wieder steil steigt. Der Höhenunterschied beträgt ca. 2 nm. Parameter der Aufnahme: Scansize 256 ex, $I = 1 \text{ nA}$, $U = 0,5 \text{ V}$ und Scanspeed 7,2.

Eine Korngrenze sowie das zugehörige Höhenprofil ist in Abb. 9 dargestellt. Damit das Höhenprofil eine zuverlässige Aussage zur Höhenstruktur liefert, musste das Ausgangsbild zuerst integriert werden, denn die Elektronik des STM zeichnet nur die zeitliche Änderung des Signals auf, also ein differenziertes Signal. Durch die Integration erhalten wir diese

„Höheninformation“ wieder zurück. Das Gefälle im Bereich der Korngrenze lässt sich am Höhenprofil sehr gut erkennen. Das Gefälle ist steil und der Höhenunterschied beträgt ca. 2 nm. Dies lässt sich dann beobachten, wenn auf dem Kristall Bereiche unterschiedlicher Orientierung dicht nebeneinander wachsen. Im Grenzbereich lässt sich dann eine tiefe Spalte beobachten, die bis auf die Glimmeratome zurück gehen kann.

4 Schlussfolgerungen und Diskussion

Das Scanning Tunneling Microscope (STM) bildet sehr genau die Zustandsdichten der Elektronen an der Oberfläche ab, sodass man eine schematische Darstellung der Oberflächenstruktur von Festkörpern erhält, mit welcher sehr genaue Untersuchungen durchgeführt werden können. Leider können mit dieser Methode jedoch nur leitende Materialien abgebildet werden.

Im ersten Versuchsteil konnten wir für alle drei Auflösungen die atomare Struktur von HOPG darstellen und vermessen. Hierdurch konnten wir die Bildweiten für Graphit bestimmen. Zwischen den drei dichtgepackten Richtungen haben wir Winkel ermittelt, die größtenteils stark von unseren erwarteten 60° Winkeln abweichen. Bei der Untersuchung von Gold waren die 120° Winkel, die sich aus der Kristallstruktur von Gold ergeben, gut erkennbar. Außerdem konnten wir eine Korngrenze abbilden und den Höhenunterschied vermessen. Leider konnten wir weder Gold in atomarer Auflösung noch die Fischgräten-Rekonstruktion abbilden. Ursache hierfür könnte sein, dass die Goldprobe zu lange erhitzt wurde und die Oberfläche anstatt der charakteristischen scharf begrenzten Stufenkanten weiche Übergänge gezeigt hat.

Literatur

- [1] 2. PHYSIKALISCHES INSTITUT, UNIVERSITÄT ZU KÖLN: *Versuch 2.5: Rastertunnelmikroskopie, Versuchsanleitung*. Praktikum B, Oktober 2008. <http://www.ph2.uni-koeln.de/fileadmin/Lehre/PraktikumB/STM.pdf>.
- [2] WIKIPEDIA: *Graphit*, 2010. <http://de.wikipedia.org/wiki/Graphit>.