

Versuch Rastertunnelmikroskopie

Fortgeschrittenen Praktikum

Sebastian Rollke – webmaster@rollke.com

Daniel Brenner – daniel.brenner@uni-dortmund.de

Durchgeführt am 5. Juni 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theorie	4
2.1	Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie	4
2.2	Piezokristalle	4
2.3	Mess-Modi	6
2.4	Scanner Nichtlinearitäten	6
2.4.1	Intrinsische Nichtlinearität	7
2.4.2	Hysterese	7
2.4.3	Kriechdehnung	7
2.4.4	Alterung	7
2.4.5	Kreuzkopplung	7
2.4.6	Thermischer Drift	8
3	Experimentelles Vorgehen	9
3.1	Die Spitze	9
3.2	Das Rastertunnelmikroskop	9
3.3	Proben	10
3.3.1	HOPG	10
3.3.2	Kalibrationsgitter	10
3.4	Durchführung	10
4	Auswertung	12
4.1	Kalibration	12
4.2	Das HOPG-Gitter	14
4.2.1	Struktur	14
4.2.2	Driftgeschwindigkeiten	16
4.3	Zusammenfassung	18

1 Einleitung

Neben der Untersuchung der Struktur von Festkörpern (z.B. durch Röntgenbeugung) und ihrer Zusammensetzung (z.B. NMR-Spektroskopie) gilt ein besonderes Interesse der Aufklärung der Oberflächenstruktur von Festkörpern.

Eine Methode zur Bestimmung dieser stellt die Rastertunnelmikroskopie („auch **Scanning Tunneling Microscopy**„) dar. Sie liefert atomar aufgelöste Abbilder der Probenoberfläche im Ortsraum und ermöglicht somit eine besonders anschauliche Analyse der Oberflächenstruktur. In diesem Versuch wird das Verfahren der Rastertunnelmikroskopie zur Bestimmung der Struktur (also der Gittervektoren) von **Hoch Orientiertem Pyrolytischen Graphit** verwendet.



Abbildung 1.1: Das verwendete easyScan STM System

2 Theorie

2.1 Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (kurz RTM oder auch STM) kann im Gegensatz zu optischen Mikroskopen Strukturen von atomaren Größenordnungen auflösen. Hierzu wird eine wenige Atome dünne metallene Spitze bis auf einen geringen Abstand d (Nanometer Skala) an die Oberfläche herangeführt. Zwischen Spitze und Probe besteht nun eine sehr große Potentialbarriere, die (klassisch) nicht durch die zwischen Spitze und Probe angelegte Spannung U überwunden werden kann. Der quantenmechanische Tunneleffekt führt jedoch dazu, dass trotz des Abstandes ein sog. Tunnelstrom

$$I_T \propto \frac{U}{d} e^{-K \cdot d\sqrt{\phi}} \quad (2.1)$$

fließt.

Dabei beschreibt K eine Konstante und ϕ die sog. *average work function* die der gemittelten Austrittsarbeit von Spitze und Probe entspricht¹.

Besonders wichtig ist die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von dem Abstand. Eine kleine Abstandsänderung kann somit zu starken Änderungen des Tunnelstroms führen, womit sich das Rastertunnelmikroskop optimal für die Abtastung der geringen atomaren Abstände eignet.

2.2 Piezokristalle

Zur Abtastung der Probe wird die Spitze rasterförmig über die Probe bewegt. Natürlich muß diese Bewegung dann auch auf atomaren Skalen geschehen, so daß die Verwendung normaler Elektromotoren unmöglich ist. Um derartig winzige Bewegungen auszuführen verwendet man *Piezokristalle*

Diese sind wie in Abbildung 2.1 dargestellt angeordnet und erlauben eine Steuerung der Spitze in alle drei Raumrichtungen. Piezokristalle sind hierbei polykristalline Strukturen (meist Blei-Zirkonat-Titanat) welche beim Anlegen einer externen Spannung eine Längenänderung vollziehen. Dies passiert durch die im Kristall vorhandenen elektrischen Dipole, welche sich verschieben, sobald eine Spannung angelegt wird. Ebenso kann auch durch Kontraktion der Kristalle eine Spannung erzeugt werden, was unter dem Namen Piezoeffekt bekannt ist. In einem RTM werden somit

¹Eigentlich handelt es sich bei ϕ um den Überlapp von Proben- und Spitzenwellenfunktion. Für praktische Belange verwendet man hier einfach die gemittelten Austrittsarbeiten

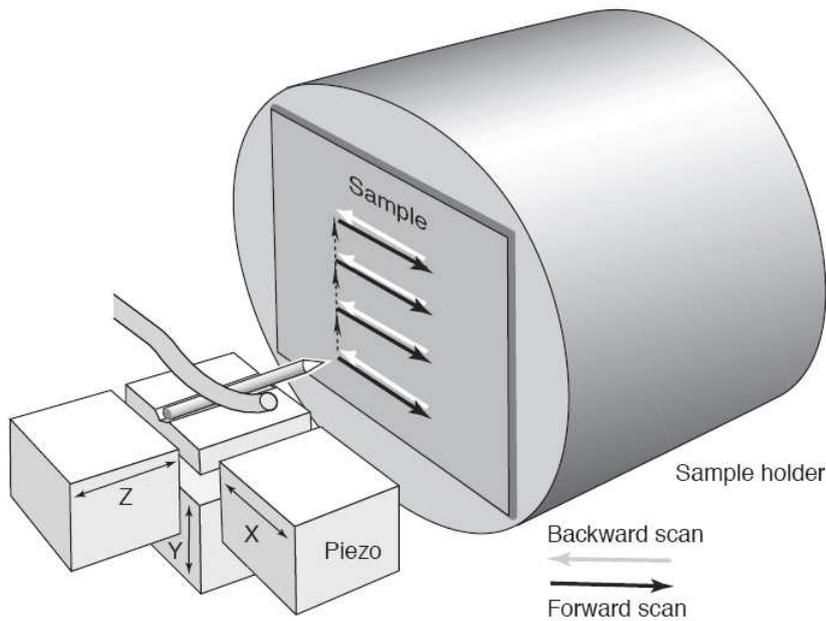


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Rastertunnelmikroskops

drei Piezokristalle verbaut, die jeweils in eine Raumrichtung gestreckt oder gedehnt werden können und so in Kombination alle Punkte im Scanbereich mit der an ihnen angebrachten Spitze ansteuern können.

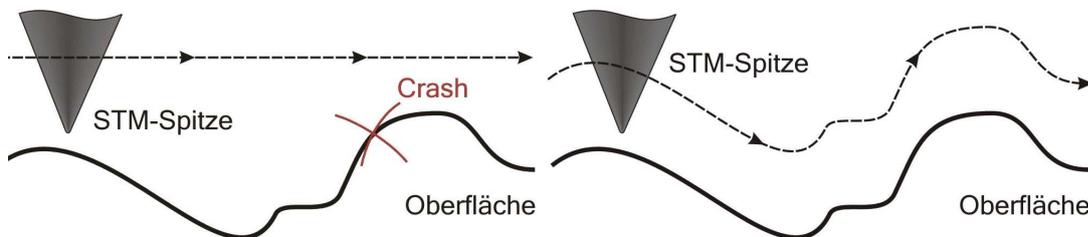


Abbildung 2.2: Mess-Modi, links CHM, rechts CCM

Die Probe ist auf einem Probenhalter aufgebracht und wird mit Hilfe eines feinen Vortriebs (der Louse) vor Beginn der Messung auf nur etwa einen Nanometer Abstand an die Messspitze herangebracht.

2.3 Mess-Modi

Für die eigentliche Messung unterscheidet man zwei verschiedene Messmodi (vgl. Abbildung 2.2). Zum einen die *constant height method* (kurz CHM), welche die Spitze in gleichbleibender Höhe über die Probe fährt und die Änderung des Tunnelstromes ΔI_T misst. Hierbei besteht allerdings die Gefahr eines Zusammenstoßes mit der Probe², wenn der konstante Abstand nicht groß genug gewählt wird. Ist er allerdings zu groß reicht der gemessene Strom nicht mehr für eine Messung aus. Dieses Verfahren wird daher nur bei sehr glatten Strukturen benutzt, bietet aber den Vorteil eines sehr schnellen Abrasterns.

Das zweite, auch hier benutzte Prinzip ist die *constant current method* (kurz CCM) bei der ein konstanter Tunnelstrom I_T gehalten wird und die Abtasthöhe variiert. Diese Methode ist auch die in der Praxis am häufigsten genutzte.

2.4 Scanner Nichtlinearitäten

Idealerweise sollte die Deformation der Piezokristalle linear mit der angelegten Spannung erfolgen. Verschiedene Effekte führen zu teilweise erheblichen Abweichungen von diesem erwünschten Verhalten. Abbildung 2.3 zeigt vier der auftretenden Störungen.

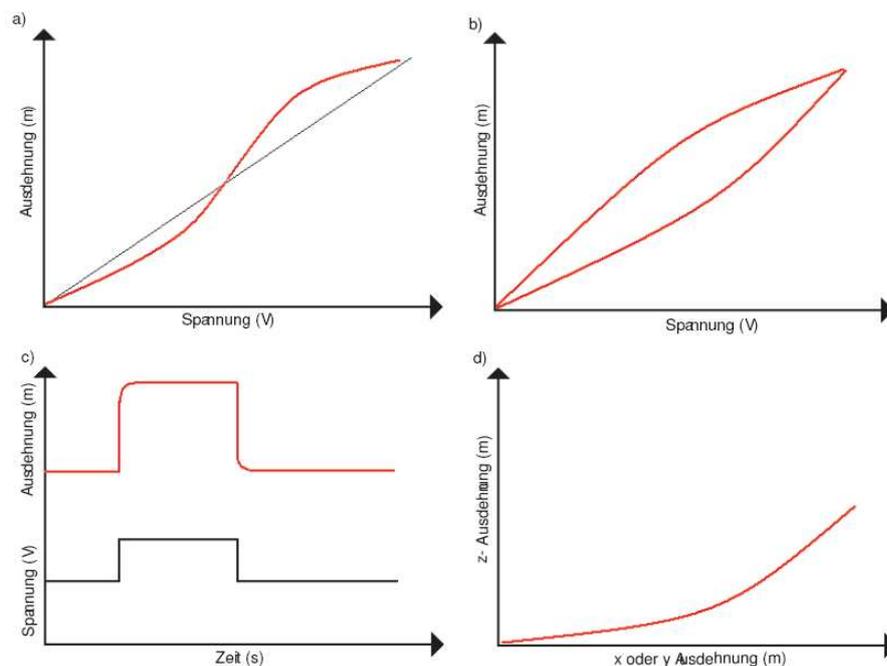


Abbildung 2.3: Nichtlinearitäten: a) Intrinsische Nichtlinearität, b) Hysterese, c) Kriechdehnung, d) Kreuzkopplung

²was im zur lokalen Zerstörung der Probe und/oder der Spitze führen kann

2.4.1 Intrinsische Nichtlinearität

Unter der intrinsischen Nichtlinearität versteht man den Effekt, dass Kontraktionen der Piezokristalle nicht wie zuerst angenommen linear verlaufen, sondern bei niedrigen und hohen Spannungen deutlich von der erwarteten Linearität abweichen (vgl. Abbildung 2.3a). Hierbei kann es zu Abweichungen von 2% bis 25% kommen. Dies äußert sich z.B. bei periodischen in einer Verzerrung der Abstände mit größerem Abstand vom Ursprung der Messung und ist somit besonders wesentlich bei großen Scanbereichen.

2.4.2 Hysterese

Die Hysterese beschreibt, wie das griechische hysteros (=hinterher) schon sagt, ein Fortdauern einer Wirkung nach einer Änderung. Ändert man die Spannung langsam, so reagieren die Piezokristalle etwas träge und verändern sich somit nicht identisch beim Ausdehnen und Zusammenziehen (vgl. Abbildung 2.3b). Die Abweichung vom linearen Verhalten kann dabei bis zu 15% betragen.

2.4.3 Kriechdehnung

Kriechdehnung ist ein Effekt der bei schnellen Änderungen der Spannung auftritt. Während die Spannung nahezu sofort auf den gewünschten Wert ansteigt oder abfällt ändert sich die Ausdehnung des Piezokristalls nur um etwa 80% bis 99% sofort. Die verbleibende Ausdehnung setzt erst mit einiger Verzögerung ein (vgl. Abbildung 2.3c). Daher hat dieser Effekt einen größeren Einfluss, je schneller die Probe gerastert wird.

2.4.4 Alterung

Für eine Einzelmessung, wie sie hier durchgeführt wird, hat dieser Effekt quasi keine Auswirkung, doch durch häufige Benutzung von Piezokristallen ändert sich ihre Dipolpolarisation und somit ihre Ausdehnung. Werden diese häufig genutzt, steigt die mögliche Ausdehnung leicht an, langes lagern hingegen macht sie nach einigen Monaten nahezu unbrauchbar, da kaum noch eine Ausdehnung erreicht werden kann.

2.4.5 Kreuzkopplung

Als Kreuzkopplung bezeichnet man das Anlegen einer Spannung in einer Raumrichtung auch zur Deformation in den anderen Raumrichtungen führt. Also das neben der gewünschten Bewegung der Spitze zusätzliche Bewegungen in andere Richtungen auftreten.

2.4.6 Thermischer Drift

Da die Messung Probe nicht in einem isolierten Ort stattfinden, müssen thermische Effekte berücksichtigt werden. Hierbei beeinflusst die Probe die Piezokristalle bereits im zehntel Kelvin Bereich nennenswert und es treten Probleme auf. Um dies zu unterdrücken muss gewartet werden, bis die Probe eine konstante Temperatur angenommen hat, wonach die Aufnahmen reproduzierbar sind.

3 Experimentelles Vorgehen

3.1 Die Spitze

Die für den Scanvorgang benötigte Spitze wird selber hergestellt. Um eine Spitze zu erstellen, verwendet man einen Platin-Iridium-Draht (bzw. generell ein anderes reaktionsträges Material). Dieser, sowie alle verwendeten Werkzeuge, müssen zunächst mit Ethanol gesäubert und entfettet werden um zu verhindern, dass Verunreinigungen die Messung verfälschen. Die Spitze selber wird hergestellt, indem man ein kurzes Ende des Drahtes spitz mit einem Seitenschneider abreißt. Wichtig ist dabei dass nur eine möglichst geringe Anzahl von Atomen zurück bleibt um eine möglichst genaue Auflösung erreichen zu können.

Genau Aussagen über die Qualität der Spitze können allerdings erst durch eine Messung gemacht werden.

3.2 Das Rastertunnelmikroskop

Zur Durchführung des Versuches, wird ein Rastertunnelmikroskop (easyScan der Firma „nanoSurf“) verwendet (Abbildung 3.1). Die Steuerung des Mikroskops und die Aufnahme der Messdaten erfolgt über einen Computer.

Das eigentliche Gerät ist auf einer Marmorplatte und diese wiederum auf Gummifüßen gelagert um Schwingungen möglichst effizient zu dämpfen.

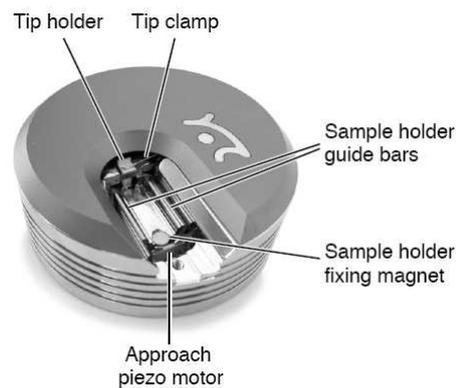


Abbildung 3.1: Rastertunnelmikroskop easyScan STM System

3.3 Proben

Gemessen werden zwei Proben. Die Proben sind jeweils auf einem Metallplättchen aufgebracht und werden dann für die Messung mittels eines Magneten auf der Stirnseite eines Probenzylinders befestigt.

3.3.1 HOPG

Hoch orientiertes pyrolytisches Graphit stellt die eigentliche Probe dar. Die zu erwartende Rastertunnel-Aufnahme sowie die Gitterstruktur (hexagonal) sind in Abbildung 3.2 zu sehen.

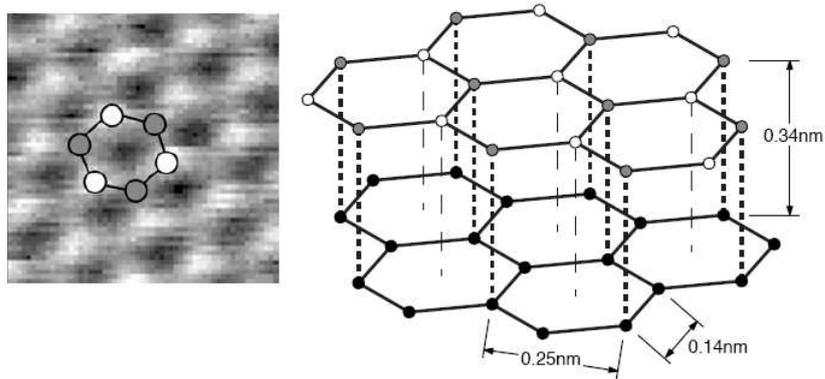


Abbildung 3.2: Ideales HOPG-Gitter und die zu erwartende Rastertunnel-Aufnahme der Probe

Das ideale HOPG-Gitter würde ein Abbild mit sehr hellen, mittleren und dunklen Bereichen auf der Aufnahme hinterlassen. Die dunklen Bereiche sind „leer“ während die hellen und mittleren Bereichen jeweils Atomen mit nächsten Nachbarn in der nächsten Schicht (entlang der *c*-Achse) besitzen oder eben nicht.

3.3.2 Kalibrationsgitter

Zur quantitativen Auswertung ist die Kalibrierung der Probenmessung nötig. Dies erfolgt durch ein Kalibrationsgitter, bei dem die Gitterkonstante bekannt ist. In dieser Messung ist dies ein Träger aus Polycarbonat mit einem quadratischen Gitter mit 160nm Abständen. Um die Leitfähigkeit zu gewährleisten ist die Probe mit Gold-Paladium beschichtet.

3.4 Durchführung

Die Spitze wird in das Mikroskop eingespannt und die Probe möglichst nahe an die Spitze herangeführt (dabei dürfen sich die beiden aber nicht berühren). Danach wird die Probe automatisch an die Probe angenähert bis ein konstanter Strom von 1nA fließt, was durch das Aufleuchten einer

grünen Kontrollleuchte angezeigt wird. Das Aufnehmen der Bilder erfolgt nun in verschiedenen Modi. Jedes Bild wird jeweils in zwei fast-scan Richtungen durchlaufen (forward und backward Modus) sowie in zwei slow-scan Richtungen (up und down). die beiden fast-scan Richtungen erfolgen stets gleichzeitig, die Aufnahme der beiden slow-scan Modi sollte danach möglichst zeitnah erfolgen. Hierdurch entstehen vier Bilder, die gemittelt möglichst die Nichtlinearitäten ausgleichen sollten. Zum Ausgleich der thermischen Drifts, muss die Messung einige Zeit (etwa eine halbe bis ganze Stunde) laufen und sich langsam einstellen.

4 Auswertung

4.1 Kalibration

Die Aufnahmen des Kalibrationsgitters sind in Abbildung 4.1 zu finden. Die eingezeichneten Linien zeigen dabei jeweils die ausgemessenen Gittervektoren (vgl. Tabelle 4.1) an.

Tabelle 4.1: Komponenten Δx und Δy der gemessenen Vektoren $\vec{b}_{i,slowdir,fastdir}$ des Kalibrationsgitters. Alle Koordinaten in nm

	x_0	y_0	x_1	y_1	Δx	Δy
$\mathbf{b}_{1\uparrow f}$	-103	-178	-49	-184	-54	6
$\mathbf{b}_{2\uparrow f}$	-103	-178	-98	-119	-5	-59
$\mathbf{b}_{1\downarrow f}$	-99	117	-20	113	-79	4
$\mathbf{b}_{2\downarrow f}$	-99	117	-96	184	-3	-67
$\mathbf{b}_{1\uparrow b}$	99	-201	164	-205	-65	4
$\mathbf{b}_{2\uparrow b}$	99	-210	101	-131	-2	-79
$\mathbf{b}_{1\downarrow b}$	113	119	183	96	-70	23
$\mathbf{b}_{1\downarrow b}$	119	186	-6	-67	-6	-67

Das Ausmessen der Vektoren erfolgte dabei generell möglichst nahe am Ursprung der Messung (die durch die Scanrichtung festgelegt ist) um den Hystereeffekt und somit das Verzerren der Gitterstrukturen möglichst zu minimieren. Für die weitere Auswertung werden lediglich Beträge der Vektoren verwendet. Die jeweils vier Werte für die Gittervektoren wurden gemittelt und der Fehler des Mittelwertes berechnet.

Mit der bekannten Gitterkonstanten von 160 nm des Kalibrationsgitters (kubische Gitterstruktur) lässt sich dann die Kalibrationsmatrix \mathbf{S} bestimmen nach:

$$\mathbf{B} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \Rightarrow \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{S}$$

Hierbei ist die Matrix der gemessenen, gemittelten Gittervektoren

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 67 \pm 6 & 20 \pm 16 \\ 4 \pm 1 & 68 \pm 5 \end{pmatrix} nm$$

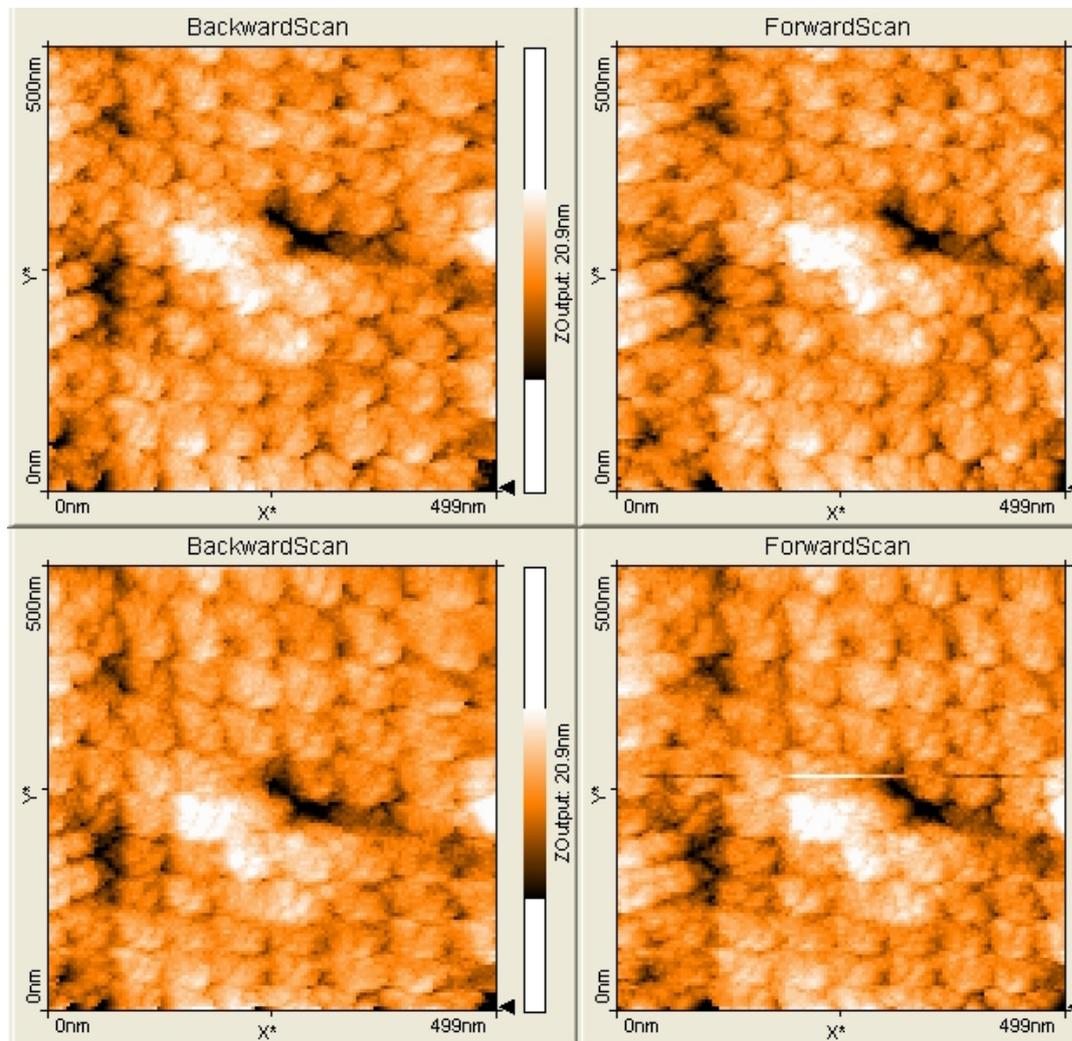


Abbildung 4.1: Abbildung des Kalibrationsgitters. Oben Up- unten Down-Richtung

und

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 160 & 0 \\ 0 & 160 \end{pmatrix} nm$$

die Matrix der bekannten Gittervektoren. Besonders wichtig ist dabei die inverse

$$\mathbf{S}^{-1} = \begin{pmatrix} 0,42 & 0,13 \\ 0,04 & 0,43 \end{pmatrix}$$

für die weiteren Berechnungen. Die teilweise sehr großen Fehler von \mathbf{B} übertragen sich dabei natürlich auch auf alle weiteren Berechnungen.

4.2 Das HOPG-Gitter

4.2.1 Struktur

Die Aufnahmen des HOPG Gitters sind in Abbildung 4.2 zu finden. Die eingezeichneten Linien zeigen dabei jeweils die ausgemessenen Gittervektoren (vgl. Tabelle 4.2) an.

Tabelle 4.2: Komponenten Δx und Δy der gemessenen Vektoren $\vec{v}_{i,slowdir,fastdir}$ des HOPG Gitters, gemittelt über N_{EZ} Einheitszellen. Alle Koordinaten in nm

	x_0	y_0	x_1	y_1	N_{EZ}	Δx	Δy
$\mathbf{v}_{1\uparrow f}$	-0,42	-0,44	-0,15	0,41	7	-0,04	-0,12
$\mathbf{v}_{2\uparrow f}$	-0,42	-0,44	0,35	-0,08	7	-0,11	-0,05
$\mathbf{v}_{1\downarrow f}$	-0,40	-0,36	-0,28	0,37	6	-0,02	-0,12
$\mathbf{v}_{2\downarrow f}$	-0,40	-0,36	0,43	0,04	8	-0,10	-0,05
$\mathbf{v}_{1\uparrow b}$	-0,42	-0,43	-0,18	0,41	7	-0,04	-0,12
$\mathbf{v}_{2\uparrow b}$	-0,42	-0,43	0,45	-0,04	8	-0,11	-0,05
$\mathbf{v}_{1\downarrow b}$	-0,41	-0,35	-0,31	0,37	6	-0,02	-0,12
$\mathbf{v}_{1\downarrow b}$	-0,41	-0,35	0,40	0,03	8	-0,10	-0,05

Im Gegensatz zum Kalibrationsgitter werden lediglich die forward und backward Vektoren gemittelt. Man erhält somit vier Vektoren $\vec{v}_{i,dir}^1$, die durch die Beziehung

$$\vec{v}_{i,dir} = \mathbf{S} \cdot \vec{f}_{i,dir} \Rightarrow \mathbf{S}^{-1} \cdot \vec{v}_{i,dir} = \vec{f}_{i,dir}$$

mit den entzerrten Gittervektoren $\vec{f}_{i,dir}$ verknüpft sind.

Man erhält somit

$$\vec{f}_{1,\uparrow} = \begin{pmatrix} 0,08 \\ 0,26 \end{pmatrix} nm \quad \vec{f}_{2,\uparrow} = \begin{pmatrix} 0,26 \\ 0,04 \end{pmatrix} nm$$

¹*dir* bezeichnet die Scanrichtung, also *up* (\uparrow) oder *down* (\downarrow) und *i* um welchen Gittervektor (1 oder 2) es sich handelt

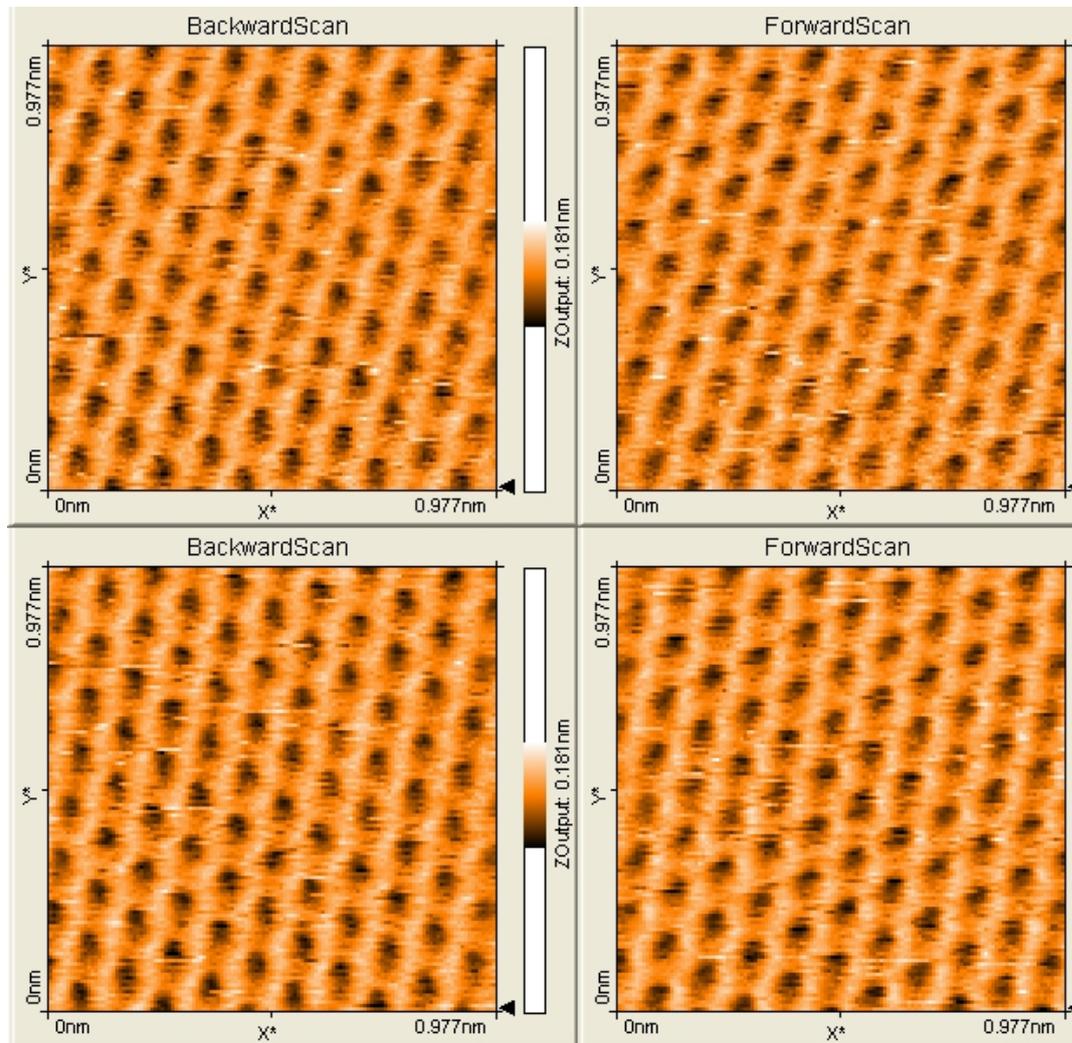


Abbildung 4.2: Abbildung des HOPG. Oben Up- unten Down-Richtung

$$\vec{f}_{1,\downarrow} = \begin{pmatrix} 0,03 \\ 0,27 \end{pmatrix} nm \quad \vec{f}_{2,\downarrow} = \begin{pmatrix} 0,23 \\ 0,04 \end{pmatrix} nm$$

Desweiteren werden die $\vec{f}_{i,dir}$ noch „Driftkorrigiert“ um die Auswirkungen der thermischen Drift auszuschließen. Zwar wurde zur Minimierung dieses Effektes bereits abgewartet, bis sich Up- und Down- Scan möglichst wenig unterscheiden (sich das System also im thermischen Gleichgewicht befindet), allerdings können auf den atomaren Größenskalen bereits kleinste Temperaturdifferenzen zu thermischen Driften führen.

Die Driftvektoren \vec{d}_i werden dabei über die entzerrten Gittervektoren nach

$$\vec{d}_i = \frac{1}{2}(\vec{f}_{i,\uparrow} - \vec{f}_{i,\downarrow})$$

bestimmt zu

$$\vec{d}_1 = \begin{pmatrix} 0,02 \\ -0,01 \end{pmatrix} nm \quad \vec{d}_2 = \begin{pmatrix} 0,01 \\ -0,01 \end{pmatrix} nm$$

Die driftkorrigierten Gittervektoren ergeben sich über

$$\vec{g}_i = \vec{f}_{i,\uparrow} + \vec{d}_i$$

zu

$$\vec{g}_1 = \begin{pmatrix} 0,10 \\ 0,25 \end{pmatrix} nm \quad \vec{g}_2 = \begin{pmatrix} 0,27 \\ 0,03 \end{pmatrix} nm$$

Die Beträge der Gittervektoren ergeben sich jeweils zu $g = 0,27nm$. Der Winkel bestimmt sich dabei über

$$\theta = \arccos \frac{\vec{g}_1 \cdot \vec{g}_2}{g_1 g_2}$$

zu

$$\theta = 59,8^\circ$$

Abbildung 4.3 zeigt die gemessenen, korrigierten und driftkorrigierten Gittervektoren.

4.2.2 Driftgeschwindigkeiten

Die gemessenen Driftvektoren erlauben zudem die Bestimmung der Driftgeschwindigkeit in der Probe. Zwischen Up- und Down-Scan verging ein Zeitraum Δt von 18 s. Da dieser Zeitraum für den Scan des gesamten Bereiches verwendet wird, betrachtet man den Driftvektor auch für mehrere Elementarzellen. Dazu wird dieser mit 7 multipliziert (der durchschnittlichen Anzahl Elementarzellen die einen kompletten Scan ausfüllen) und anschließend noch verdoppelt, da die d_i lediglich die halbe Driftstrecke wiedergeben (im folgenden \vec{D}_i). Damit ergibt sich

$$v_{Drift,i} = \frac{D_i}{\Delta t}$$

und man erhält die Driftgeschwindigkeitsvektoren

$$\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} 68 \\ -20 \end{pmatrix} nm/h \quad \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} 34 \\ -10 \end{pmatrix} nm/h$$

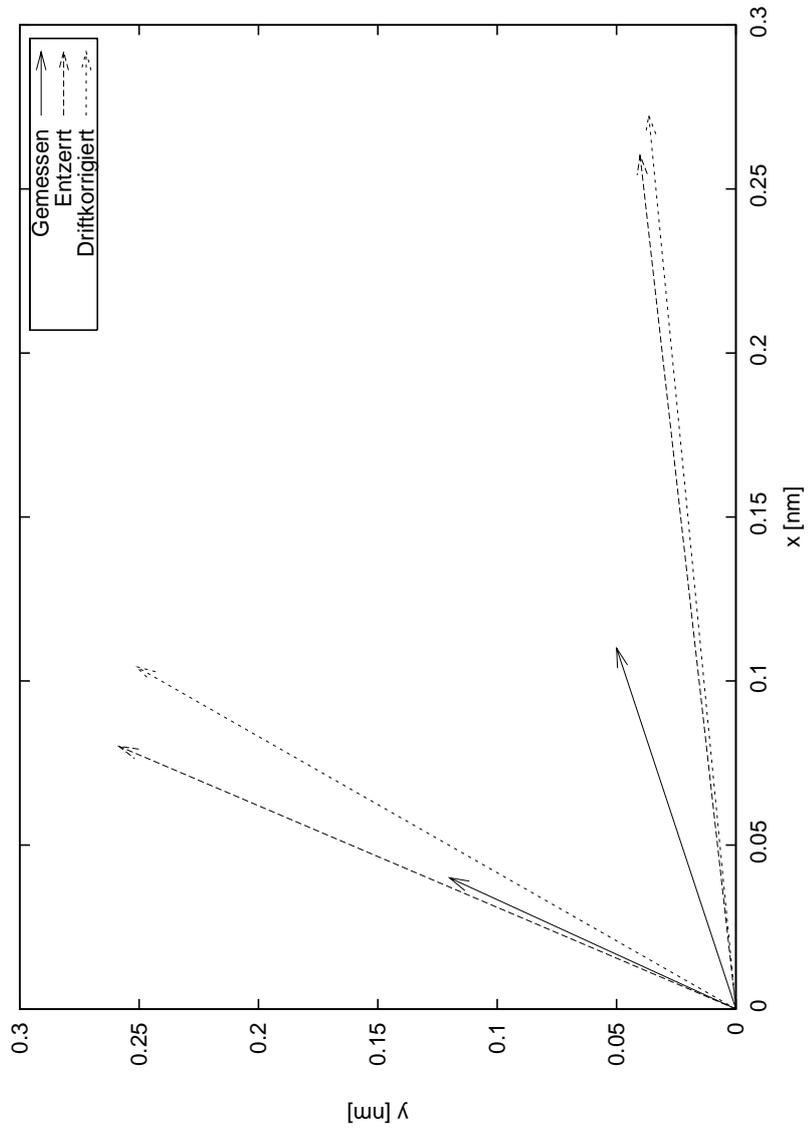


Abbildung 4.3: Gemessene-, entzerrte und driftkorrigierte Gittervektoren des HOPG-Gitters

Man erhält ausserdem die Beträge der Driftgeschwindigkeit

$$\begin{aligned}v_1 &= 71\text{nm/h} \\v_2 &= 35\text{nm/h}\end{aligned}$$

Zum Vergleich betrachtet man die theoretischen Driftgeschwindigkeiten v von Graphit, Porzellan und Chromstahl. Diese Driftgeschwindigkeiten berechnen sich dabei über die Längenänderung Δl der Probe hervorgerufen durch eine Temperaturänderung ΔT im Zeitraum Δt . Diese sind dabei über den Längenausdehnungskoeffizient α des jeweiligen Stoffes miteinander verknüpft. Desweiteren wird eine Länge l_0 der Probe von X mm und eine Temperaturänderung von 1 K in einer Stunde angenommen.

$$\Delta l = l_0 \cdot \alpha \Delta T \Rightarrow v = \frac{\Delta l}{\Delta t} = \frac{l_0 \cdot \alpha \Delta T}{\Delta t}$$

Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 4.3² zu finden.

Tabelle 4.3: Längenausdehnungskoeffizient α , Längenänderung Δl und Driftgeschwindigkeit \vec{v} für verschiedene Stoffe

Stoff	$\alpha \left[\frac{10^{-6}}{K} \right]$	$\Delta l [pm]$	$v [nm/h]$
<i>Chromstahl</i>	10	0,05	50
<i>Porzellan</i>	3	0,02	15
<i>Graphit</i>	7,9	0,04	40
<i>Probe (HOPG)</i>			35 71
			71

4.3 Zusammenfassung

Das verwendete Rastertunnelmikroskop erlaubt eine durchaus akkurate Bestimmung der Oberflächenstruktur des HOPG. Die erhaltene Gitterkonstante beträgt 0,27nm, theoretisch erwartet man 0,25nm. Allerdings ließ sich der Winkel zwischen den Vektoren sehr akkurat zu den erwarteten 60° bestimmen. Man sollte jedoch nicht die teilweise sehr großen Fehler der Kalibrationsmessung ausser acht lassen, die natürlich auch die weitergehenden Messungen verfälschen.

Die Abschätzungen der Driftgeschwindigkeit zeigt (zumindest bei einem der beiden Gittervektoren) eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert für Graphit.

²Werte für α aus *Kuchling - Taschenbuch der Physik*