

Protokoll zu

Versuch K-122 Raster-Tunnelmikroskopie

Fortgeschrittenen-Praktikum Teil I
Wintersemester 2002/2003

Von
Jan Stillings, Kathrin Valerius

Semesterzahl: 7
Hauptfach: Physik
Gruppe α 2

Assistent: Andrea Neußer
Datum: 28.08.02

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	3
1.1	Quantenerscheinungen	3
1.1.1	Tunneleffekt	3
1.1.2	Tunnelstrom	4
1.2	Kristallstrukturen	4
1.2.1	Graphit	4
1.2.2	Gold	5
1.2.3	Molybdänsulfid	5
1.3	Raster-Tunnelmikroskop	6
1.3.1	Aufbau	6
1.3.2	Piezoeffekt	7
1.3.3	Auflösungsvermögen des RTM	8
1.3.4	Weitere bildgebende Verfahren zur Oberflächenstrukturaufklärung	9
2	Aufbau und Durchführung des Versuchs	10
2.1	Das Rastertunnelmikroskop	10
2.2	Präparation der Messspitze und Einsetzen der Probe	10
2.3	Einbau und Justierung des Probenhalters	11
2.4	Datennahme mit dem PC	12
3	Präsentation und Auswertung der Scans	13
3.1	Graphit-Probe	13
3.2	Gold-Probe	17
3.3	Molybdänsulfid-Probe	18
4	Schlussbemerkungen und Referenzen	19
4.1	Schlussbemerkung	19
4.2	Literaturverzeichnis	19
4.3	Abbildungsquellen	19
A	Anhang	21

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Quantenerscheinungen

Die Funktionsweise des Raster-Tunnelmikroskops (RTM) beruht hauptsächlich auf dem quantenmechanischen Prinzip des Tunneleffekts, das hier kurz erläutert werden soll.

1.1.1 Tunneleffekt

Trifft ein quantenmechanisches Teilchen auf eine endlich ausgedehnte Potentialwand, so besteht grundsätzlich die Möglichkeit, dass das Teilchen in klassisch verbotene Gebiete eindringt oder sogar die gesamte Wand durchdringt. Zur Veranschaulichung betrachten wir einen Potentialwall der Höhe V_0 und der endlichen Breite $2q_0$, wie in Abbildung 1 dargestellt.

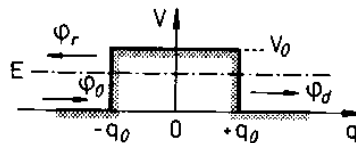


Abbildung 1: Potentialwall

Ein Teilchen mit $E < V_0$ laufe nun von $q = -\infty$, also von links, auf die Potentialwand zu. Das Teilchen wird quantenmechanisch durch eine ebene Welle beschrieben:

$$\varphi_0(q) = e^{ik_0q}; \quad \text{mit } k_0^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E$$

Klassisch könnte das Teilchen den Wall nicht durchqueren, sondern würde als ebene Welle in die entgegengesetzte Richtung reflektiert.

$$\varphi_r(q) = \alpha_- e^{-ik_0q}$$

Das quantenmechanische Teilchen kann jedoch bis zu einem gewissen Grade in das klassisch verbotene Gebiet eindringen und es sogar durchqueren, falls die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\varphi(q)|^2$ am Ende des Walls noch nicht vollständig abgeklungen ist. Dann bewegt sich das Teilchen ohne weitere Störung bis ins Unendliche weiter.

$$\varphi_d(q) = \gamma_+ e^{ik_0q}$$

Um die genauen Vorgänge zu beschreiben, kann man in die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\varphi''(q) + k^2(q)\varphi(q) = 0$$

mit dem Lösungsansatz

$$\varphi(q) = \begin{cases} \varphi_0(q) + \varphi_r(q) & \text{für } -\infty < q \leq -q_0 \\ \beta_+ e^{ikq} + \beta_- e^{-ikq} & \text{für } -q_0 < q < +q_0 \\ \varphi_d(q) & \text{für } +q_0 < q \leq +\infty \end{cases}$$

eingehen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass innerhalb des Potentialwalls die Wellenzahl k rein imaginär ist:

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0) = -\kappa^2 \Rightarrow k = i\kappa$$

Man erhält als Lösung Koeffizienten für die Transmission und die Reflexion:

$$T(E) = \frac{4x^2}{4x^2 + (1 + x^2)\sinh^2 \kappa q_0}$$

$$R(E) = \frac{(1 + x^2)^2 \sinh^2 2\kappa q_0}{4x^2 + (1 + x^2)^2 \sinh^2 \kappa q_0}$$

$$\text{mit } x = \frac{k}{k_0} = \sqrt{\frac{E - V_0}{E}}$$

Der Koeffizient $T(E)$ ist auf jeden Fall ungleich Null. Es erfolgt also eine klassisch nicht erlaubte Transmission durch den Potentialwall. Man sagt das Teilchen *tunnelt* durch die Potentialwand.

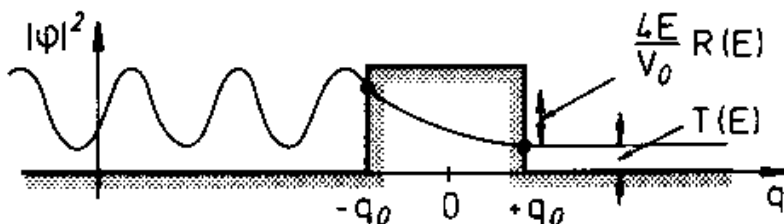


Abbildung 2: Schema des Tunneleffekts am Potentialwall

1.1.2 Tunnelstrom

Der Tunneleffekt wird beim Raster-Tunnelmikroskop in Form des Tunnelstroms genutzt. Bringt man ein Metall auf ein sehr hohes negatives Potential im Vergleich zu seiner Umgebung, so wird die potentielle Energie der Elektronen im Metall so stark angehoben, dass sie zum Austritt nicht mehr eine Potentialbarriere sondern nur noch eine niedrige Schwelle überwinden müssen. Wirkt das entsprechende Feld nur auf eine dünne Metallspitze, so wird schon bei niedrigen Spannungen ein sehr starkes Feld pro Fläche erzeugt. Durch das hohe Feld wird die Potentialschwelle so dünn ($< 10^{-9} \text{ cm}$), dass Elektronen auch ohne zusätzliche Energiezufuhr die Schwelle durchtunneln können. Dadurch werden aus dem Metall ständig Elektronen emittiert, es fließt der *Tunnelstrom*. Für den Tunnelstrom ergibt sich der Zusammenhang:

$$I_t \sim \frac{\sqrt{\phi}}{d} \cdot \rho \cdot U \cdot e^{-\kappa d}$$

$$\text{mit } \kappa = \frac{2\pi}{h} \cdot \sqrt{2m_e \phi}$$

Dabei ist ρ die Elektronendichte des untersuchten Materials, ϕ die Potentialdifferenz, U die angelegte Spannung an Material und Spitze und d der Abstand von Spitze und Material.

1.2 Kristallstrukturen

1.2.1 Graphit

Graphit ist neben dem Diamanten die häufigste kristalline Vorkommensart des elementaren Kohlenstoffs. Das Graphit besteht aus gestapelten planaren Schichten, in denen jedes Atom drei gleich weit entfernte Nachbaratome im Abstand von 142 pm besitzt. Die Bindung zwischen den Nachbaratomen

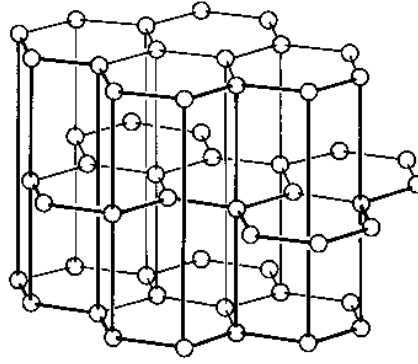


Abbildung 3: Struktur des Graphits

entsteht durch Überlappung von sp^2 -Hybridorbitalen. Durch diese Anordnung entstehen innerhalb der Ebenen hexagonale Strukturen, die man in Abbildung 3 sehr gut erkennen kann.

Die verbleibenden p -Orbitale überlappen sich zu π -Bindungen. Zwischen den einzelnen Schichten besteht ein vergleichsweise großer Abstand von 335 pm, was auf schwache Anziehungskräfte schließen lässt. Für die Anziehung sind Van-der-Waals-Kräfte verantwortlich und den Bereich zwischen den Schichten nennt man Van-der-Waals-Lücke. Die Elementarzelle des Graphits hat hexagonale Form und das Graphit ist deshalb in ABAB ...-Struktur gepackt, was auch sehr leicht in der Abbildung abzulesen ist. Senkrecht zu den Ebenen ist die Leitfähigkeit des Graphits gering und nimmt mit der Temperatur zu. Es bestehen also Halbleitereigenschaften. In Richtung der Ebenen ist die Leitfähigkeit sehr viel höher, wird jedoch mit Temperaturerhöhung geringer, was auf eine metallische Leitung hinweist.

Da sich Graphit sehr leicht zwischen den Atomschichten spalten lässt, was durch Verunreinigungen noch verstärkt wird, nutzt man Graphit häufig als Schmiermittel und kann es deshalb auch zum Schreiben verwenden.

1.2.2 Gold

Gold kristallisiert in einem kubisch flächenzentriertem Gitter (fcc), wobei sich an jedem Gitterplatz ein Gold-Atom befindet. Der Kristall ist in ABCABC-Struktur dichtest gepackt. Jedes Atom im Gitter hat 12 nächste Nachbarn, die sich im Abstand von 402 pm befinden.

Wie bei Metallen üblich, stehen in Gold freie Elektronen für die elektrischen Leitung zur Verfügung.

1.2.3 Molybdänsulfid

Molybdänsulfid besteht aus dreischichtigen Teilebenen, die jeweils aus 2 Sulfidschichten um eine Molybdänschicht herum aufgebaut sind. Diese Teilebenen sind im Kristall übereinandergelagert, so dass jeweils 2 Sulfidschichten aneinander grenzen. Diese Kristallstruktur deutet auf einen kovalenten Anteil bei den Bindungen zwischen Sulfid-Ion und Mo-Ion. Jedes Molybdän-Ion ist innerhalb der Teilebene von 6 Schwefel-Atomen umgeben.

Die MoS_2 -Schichtstruktur wird durch S-S-Bindung begünstigt, was sich an den kurzen Abständen zwischen den Schwefelatomen innerhalb der Dreierschichten zeigt. Zwischen den Dreierschichten lässt sich der Kristall wie beim Graphit leicht spalten, da dort die Bindungsenergien zwischen den Schwefel-Atomen niedrig sind. Deshalb ist auch Molybdänsulfid ein sehr wirksames Schmiermittel. In puncto elektrischer Leitung zeigt Molybdänsulfid Halbleiter-Eigenschaften.

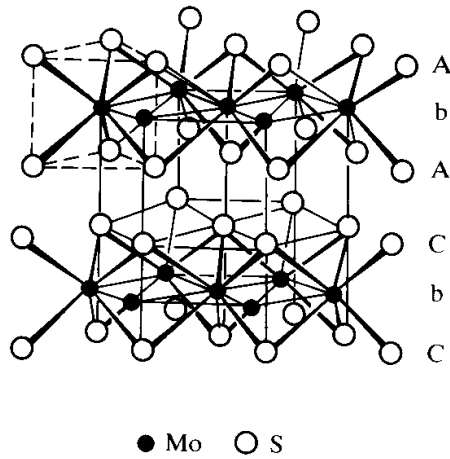


Abbildung 4: Struktur von Molybdän-Sulfid (MoS_2)

1.3 Raster-Tunnelmikroskop

1.3.1 Aufbau

Das zentrale Bauteil des RTM ist die Messspitze aus Metall, mit der die zu untersuchende Oberfläche abgefahren wird. Der Spitze gegenüber steht die zu Probenfläche, die aus einem Material mit guter elektrischer Leitfähigkeit bestehen muss. Dies grenzt das Einsatzgebiet des RTM erheblich ein. Zwischen Spitze und Material dient in unserem Fall Luft als Potentialbarriere, die durchdrungen werden soll.

Eines der beiden Teile (Spitze oder Untersuchungsobjekt) ist beweglich gelagert und das andere fest montiert. Unser RTM besitzt eine bewegliche Spitze, die die Oberfläche abtastet (rastert). An Spitze und Oberfläche wird nun eine äußere Spannung angelegt, um die Potentialbarriere zu verkleinern und somit den Tunneleffekt zu begünstigen.

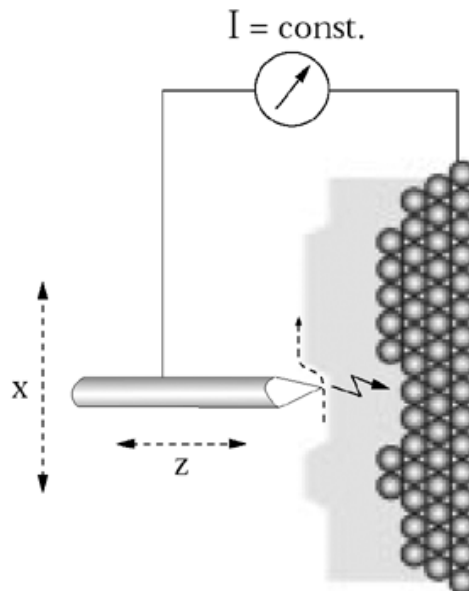


Abbildung 5: Schematischer Aufbau des RTM

Die Messspitze wird an die Oberfläche angenähert, bis zwischen Spitze und Oberfläche ein Tunnelstrom fließt. Ist dieser Punkt erreicht, so gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten der Abtastung:

- $I_t = \text{const.}$

Die Spitze wandert über die Oberfläche, wobei sich die Entfernung zum Messobjekt so ändert, dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Somit erhält man aus der Änderung der Entfernung zum Messobjekt ein Bild der Elektronendichte im Material. Nachteil ist die lange Abtastzeit, die für die Nachführung der Spitze benötigt wird.

- $d = \text{const.}$

Mit der Messspitze wird die Oberfläche abgerastert und die Entfernung d zur Oberfläche bleibt konstant. Somit ändert sich der Tunnelstrom und man erhält daraus das gesuchte Abbild der Elektronendichte. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Entfernung so eingestellt ist, dass immer ein Tunnelstrom fließt und nicht auf einmal verschwindet. Ausserdem empfiehlt sich das Verfahren nur für relativ glatte Oberflächen, da sonst die Spitze anstösst und neu hergestellt werden muss.

Im Versuch wurde zur einfachen Erfassung der Daten ein PC eingesetzt. Dieser kontrolliert auch die Abtastung der untersuchten Oberfläche.

Um die Bewegung der Spitze in so kleinen Dimensionen auszuführen, dass Unterschiede in der Größenordnung von Atomabständen sichtbar werden, braucht man eine sehr empfindliche Verschiebungstechnik. Beim RTM wird dies mit Hilfe von drei Piezokristallen ermöglicht, die jeweils für die Verschiebung in eine Raumrichtung verantwortlich sind.

1.3.2 Piezoeffekt

Bringt man einen Isolator mit polarer Symmetrieachse in ein elektrisches Feld, so findet eine Verschiebung der Ladungen im Isolator statt, so dass sich je nach Richtung des elektrischen Feldes innere mechanische Spannungen aufbauen können, die zu einer Deformation des Isolators führen. Andererseits kann bei solchen Isolatoren durch Stauchung oder Streckung des Kristalls ein elektrisches Dipolmoment entstehen und somit ein elektrisches Feld erzeugt werden. Diesen Effekt nennt man *piezoelektrischen Effekt*. Er kann nur in Substanzen mit polarer Symmetrieachse auftreten.

Eine relative Deformation um $\varepsilon = \frac{\Delta x}{x}$ erzeugt ein elektrisches Feld der Größe

$$E = \delta \frac{\Delta x}{x} \text{ oder eine Spannung } U = \delta \Delta x$$

δ heißt der piezoelektrische Koeffizient. Er kann je nach Kristallrichtung verschieden sein.

Die Deformation des Kristalls erfolgt gegen die Coulomb-Felder zwischen Elementarladungen. Diese Felder haben die Größenordnung $e/(4\pi\epsilon_0 r^2)$, wobei $r \approx 10^{-10} - 10^{-9}$ m der typische Teilchenabstand ist. Dieselbe Größenordnung des Feldes hat auch $\delta \approx 10^9 - 10^{11} \text{ V m}^{-1}$. Damit erreicht man beim RTM die nötige Genauigkeit.

Die gebräuchlichsten Piezomaterialien sind Quarz, Turmalin, Bariumtitanat und Piezokeramiken.

1.3.3 Auflösungsvermögen des RTM

Die vertikale Auflösung des RTM ist nur durch mechanische oder elektrische Störungen begrenzt. Es konnten bisher Unterschiede bis zu 5 pm aufgelöst werden. Die laterale Auflösung liegt für eine einatomige Spitze bei 0,2 nm. Das Problem ist jedoch die Erzeugung einer Spitze mit solcher Präzision. Im Versuch wird die Spitze durch einen Schnitt unter niedrigem Winkel von etwa 20° erzeugt. Dabei kann die Letzte Atomschicht stark differieren und muss nicht nur aus einem Atom bestehen.

1.3.4 Weitere bildgebende Verfahren zur Oberflächenstrukturaufklärung

Raster-Kraftmikroskopie

Das Raster-Kraftmikroskop stellt praktisch eine Weiterentwicklung des RTM dar. Auch hier wird der Abstand der Messanordnung zur Probe wieder mit Hilfe von Piezokristallen gesteuert. Der Abtastung der Probe dient eine mikromechanisch hergestellte Messspitze z.B. aus Silizium, die an einer Blattfeder befestigt ist. Die Kraft der Spitze auf die Oberfläche wird mit Hilfe einer Servoanordnung konstant gehalten und die Verbiegung der Feder mit Hilfe eines Abstandssensors gemessen. Der Aufbau ist in Abbildung 6 skizziert.

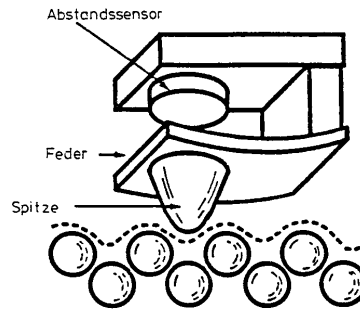


Abbildung 6: Skizzierter Aufbau des Raster-Kraftmikroskops

Das Raster-Kraftmikroskop hat den entscheidenden Vorteil, dass konstruktionbedingt auch nichtleitende Proben untersucht werden können.

Feldionenmikroskop

Eine zu einer Spitze geformte Probe, die von einem Gas umgeben ist (z.B. Edelgas), wird einer hohen Feldstärke ausgesetzt (ca. 10^{11} V/m, Spitze positiv). Die Gasatome werden durch das inhomogene Feld polarisiert und auf die Spitze beschleunigt. Nach inelastischen Stößen mit der Spitze bildet sich eine erhöhte Gaskonzentration in der Nähe der Spitze. In einem Abstand von ca. 0,4 nm erfolgt eine Ionisation durch Tunneleffekt. Die ionisierten Gasatome werden durch das Feld von der Spitze wegbeschleunigt und erzeugen schließlich auf einem Leuchtschirm ein Bild, das ein um das Verhältnis Abstand/Krümmungsradius der Spitze vergrößertes Abbild der Spitze darstellt. Man erreicht mit dem Feldionenmikroskop Vergrößerungen von 10^6 bis 10^7 .

Weitere Verfahren

Zur Strukturaufklärung von Oberflächen existieren noch viele weitere Verfahren, wie die Beugung von Röntgen-, Elektronen- und Atomstrahlen, die Messung von Feldemissionen und weitere Mikroskope, die verschiedene Verfahren ausnutzen (z.B. Transmissionselektronenmikroskop). Wir wollen hier allerdings auf die Literatur im Literaturverzeichnis verweisen, da sonst der Rahmen der theoretischen Betrachtung gesprengt würde.

2 Aufbau und Durchführung des Versuchs

2.1 Das Rastertunnelmikroskop

Dieser Versuch hat das Ziel, mit einem Rastertunnelmikroskop die Oberflächen verschiedener Materialien (Graphit, Gold und Molybdänsulfid) zu untersuchen sowie Unterschiede festzustellen und die Beobachtungen zu erklären. In der Theorie wurde das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie bereits vorgestellt. Hier soll nun etwas genauer auf den Aufbau des bei diesem Versuch eingesetzten Mikroskops und die Durchführung eingegangen werden.

Im Versuchsraum fanden wir das Rastertunnelmikroskop auf einer massiven Steinplatte aufgebaut vor, welche durch Schaumstofffüße auf einer weiteren schweren Messingplatte ruhte. Dieser Aufbau dient der Dämpfung von störenden mechanischen Einflüssen (Erschütterungen). Zum Schutz vor starken Luftstößen und Verunreinigungen z.B. durch Staub gab es zwei verschiedene Abdeckungen für das Gerät, die während der Messung aufgesetzt werden konnten: eine kleine runde Glasabdeckung mit eingebauter Lupe, um damit die Annäherung der Spitze an die Probe zu kontrollieren, und eine große Plexiglashaube, die den ganzen Aufbau umschließt.

Ein von uns am Versuchstag aufgenommenes Foto des Mikroskops ist in Abb. 8 zu sehen. Das Gerät ist recht klein und kompakt. Es ist über eine Regelelektronik an einen PC angeschlossen, mit dem die Datennahme erfolgt. Vom Rechner aus wird auch die Justierung der Probe gesteuert.

Das Mikroskop selber besteht aus verschiedenen Komponenten: Zunächst gibt es eine Halterung für die Messspitze (zwei Goldklammern mit einer Rille, in welche der Draht einrasten soll). Hinter dieser befinden sich die beiden Piezo-Elemente für die xy-Rasterung, welche die Bewegung der Spitze über die Probenoberfläche steuern. Außerdem gibt es einen Probenschlitten mit Schrittmotor und Magnet (siehe Abb. 7). Letzterer soll die Probe in der Spur halten, damit sie nicht während der Messung verrutscht. Für die Feinststeuerung gibt es das z-Piezo-Element, welches den Abstand der Probenoberfläche von der Messspitze kontrolliert.

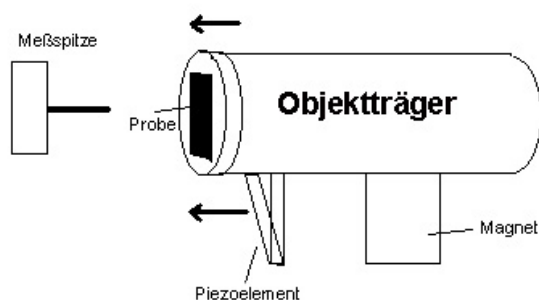


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Objektträgers

2.2 Präparation der Messspitze und Einsetzen der Probe

Für das Gelingen des Versuchs ist es wichtig, zunächst eine brauchbare Messspitze herzustellen. Da der hier verwendete Platin-Iridium-Draht sehr teuer ist, kann ersatzweise mit einem Kupferdraht das Ziehen der Spitze geübt werden. Der Vorgang soll nun anhand von Abb. 9 beschrieben werden.

Da das Ziel ist, eine möglichst feine (im Idealfall einatomige) Spitze zu bekommen, verwendet man einen sehr dünnen Draht (Pt/Ir: $\varnothing = 0,25$ mm, der Kupferdraht war etwas dicker), der dann mit Hilfe einer Zange und eines Seitenschneiders angespitzt werden muss. Dazu hält man den Draht mit der Zange fest, so dass das Ende in direkter Verlängerung der Zangenspitze vorne ein kleines Stück herausragt. Dann setzt man den Seitenschneider im spitzen Winkel an den Draht an und zieht den Seitenschneider beim Zusammendrücken vom Körper weg.



Abbildung 8: Foto des im Versuch eingesetzten RTM

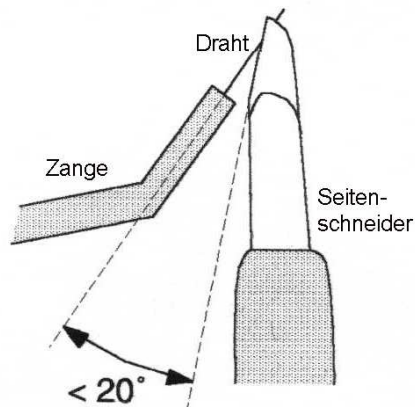


Abbildung 9: Herstellung der Messspitze

Zu beachten ist ausserdem, dass vor Beginn sämtliche Werkzeuge mit Ethanol gereinigt werden sollten, um eine Verunreinigung des Spitzenmaterials zu verhindern.

Anschliessend muss die Spitze in die vorgesehene Halterung eingesetzt werden. Dies geschieht, indem man das ca. 6 - 8 mm lange Stück Draht mit einer Pinzette unter die Goldklemmen führt und so lange vorsichtig schiebt, bis es in die Rille rutscht und dort stabil gelagert ist. Dabei sollte möglichst eine Berührung der Piezokristalle hinter dem Spitzenhalter vermieden werden.

2.3 Einbau und Justierung des Probenhalters

Die verschiedenen Probenplättchen sind auf einer kleinen runden Metallscheibe befestigt, welche mittels eines Magneten am vorderen Ende des Probenhalters angebracht werden kann. Wiederum ist darauf zu achten, dass der Objektträger sauber ist. Der Träger wird dann vorsichtig auf den Probenschlitten gelegt, und zwar so, dass der Führungsmagnet nicht die Probe vom Träger abzieht! Per Hand kann eine grobe Annäherung der Probenoberfläche an die Spitze vorgenommen werden. Wenn

die Situation zu heikel wird, hilft der Computer: die Benutzeroberfläche der Steuerungssoftware *easyScan* enthält mehrere panels, unter anderem eines zur Kontrolle des Abstandes zwischen Spitze und Probe. Dort kann zunächst der Schrittmotor zum weiteren Heranfahen der Probe verwendet werden. Dabei ist es notwendig, den Abstand mit der Lupe an der Schutzhaube des Mikroskops zu beobachten. Wenn eine weitere Justierung per Augenmaß nicht mehr möglich ist, kommt die *Approach*-Funktion des Scan-Programms zum Einsatz: der Computer regelt dann die letzte Annäherung und stoppt den Vorgang, sobald der Tunnelstrom zwischen Spitze und Probenoberfläche einsetzt. Dann leuchtet die LED-Anzeige am Mikroskop grün. Fließt noch kein Tunnelstrom, ist die Anzeige orange, im Fall eines direkten Kontaktes zwischen Probe und Spitze leuchtet sie rot. Dann muss leider eine neue Spitze angefertigt werden. Wenn die Justierung erfolgreich war, kann mit der Messung begonnen werden.

2.4 Datennahme mit dem PC

Ob man eine brauchbare Spitze hergestellt hat, erfährt man erst im Verlauf der Messung. Ein erstes Indiz ist die Form der Messzeile, welche im Fenster *Line View* angezeigt wird. Man sieht dort zu Beginn der Messung ein Bild ähnlich dem in Abb. 10: eine leicht gezackte, schräg verlaufende Linie.

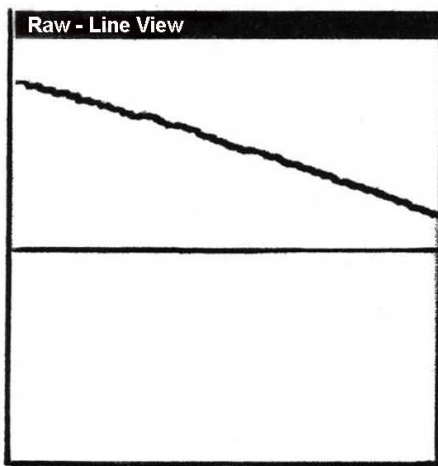


Abbildung 10: Tatsächliche und Soll-Position der Messzeile zu Beginn der Messung

Weist die Linie grobe Zacken oder Sprünge auf, so sollte man besser eine neue Spitze anfertigen. Die Neigung der Messzeile bedeutet, dass die xy -Ebene der Probe noch nicht senkrecht zur Messspitze steht. Das kann man aber mittels einer Funktion der Benutzeroberfläche korrigieren, so dass die Messzeile schließlich waagrecht mittig verläuft und während der Messung relativ ruhig bleiben sollte.

Zu Beginn ist der Bildausschnitt recht groß. Ist die Rasterung einige Male durchgelaufen, kann man sich eine geeignete Stelle aussuchen und hineinzoomen. Detailgenauer wird die Aufnahme jedoch nur, wenn man bei verkleinertem Bildausschnitt auch die Einstellungen z -Range und *Scan Range* geeignet variiert. Ein weiterer einstellbarer Parameter ist der Ansichtswinkel, welcher zur besseren Übersicht unterschiedlich gewählt werden kann. Das Bild wird mit der Funktion *Optimize* aufbereitet. Hat man eine gute Kombination gefunden, kann man ein Foto des aktuellen Scans anfertigen und abspeichern. Unseren Erfahrungen nach ist es günstig, sich zwischendurch ein paar Fotos anzuschauen, da die Darstellungsqualität dort besser ist als beim „live-Bild“.

Auf diese Weise haben wir zunächst mehrere Aufnahmen einer Graphitoberfläche bei unterschiedlicher Auflösung gemacht. Später wurden auch noch eine Gold- und eine MoS_2 -Probe verwendet.

3 Präsentation und Auswertung der Scans

3.1 Graphit-Probe

Für Graphit haben wir mehrere Aufnahmen gemacht, da ja hier eine ausführliche Auswertung erfolgen soll. Es wurden auch unterschiedliche Messspitzen dafür verwendet. Zunächst erhielten wir ein relativ großes Bildfeld mit groben Mustern wie in Abb. 11 gezeigt; in diesem haben wir einen einigermaßen homogenen Bereich ausgewählt und mit höherer Auflösung dargestellt (Abb. 12 - 14).

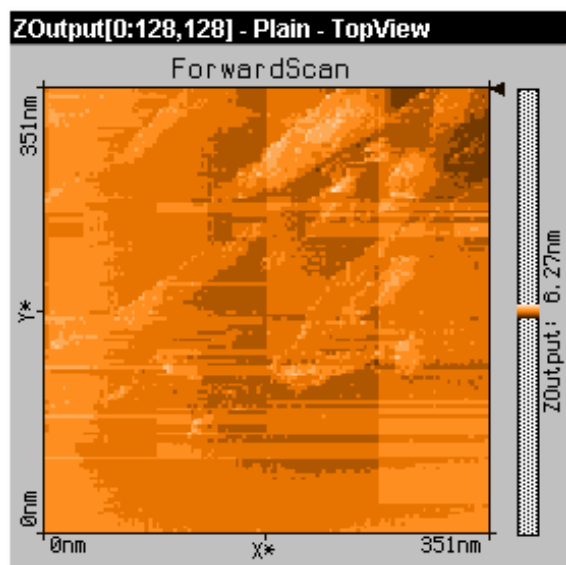


Abbildung 11: Graphitoberfläche - großer Bildausschnitt

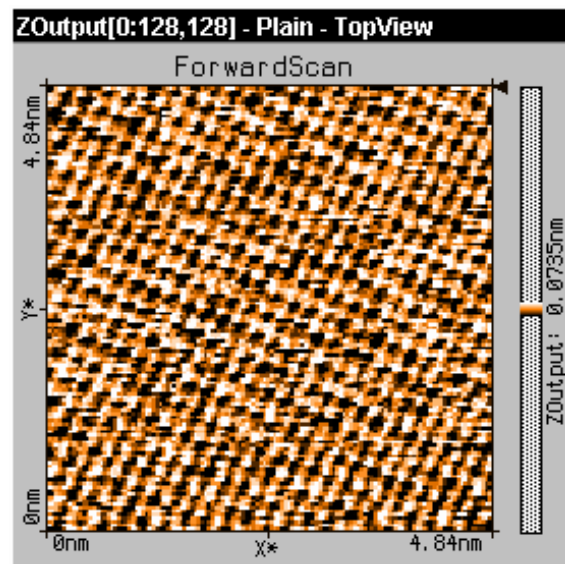


Abbildung 12: Graphitoberfläche - Auflösung mit gut sichtbarer Oberflächenstruktur

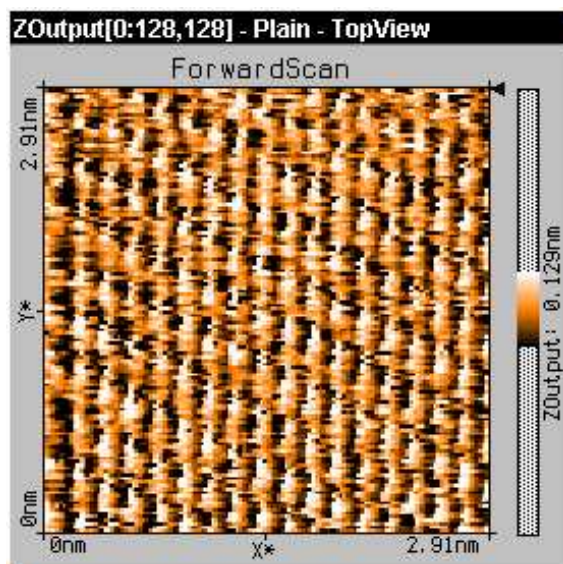


Abbildung 13: Graphitoberfläche - mittlere Auflösung

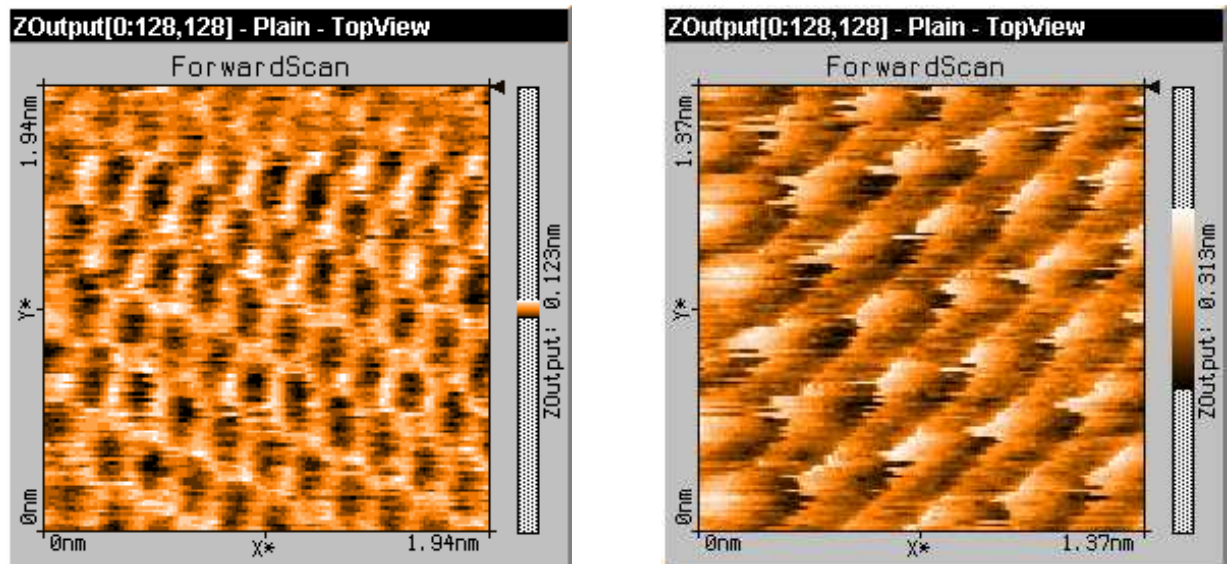


Abbildung 14: Graphitoberfläche bei sehr hoher Auflösung

Wie lassen sich die auf diesen Bildern erkennbaren Strukturen erklären?

Wie im Theorieteil bereits erläutert, besteht die Oberfläche von Graphit aus einer Sechseckstruktur, so dass jedes Kohlenstoffatom drei nächste Nachbarn in einer Ebene hat. Die nächste Schicht unter der obersten liegt jeweils um die Hälfte einer Sechseck-Flächendiagonalen versetzt, so dass unter jedem zweiten Kohlenstoffatom ein weiteres zu liegen kommt. Die Hälfte aller Atome hat also unmittelbar unter sich eine Lücke. Da das Rastertunnelmikroskop Elektronendichten misst, erkennt man deutliche Abstufungen zwischen den Atomen der obersten Schicht, unter denen ein Atom der zweiten Schicht liegt (höchste Elektronendichte, weiß), Atomen der obersten Schicht ohne direkten Nachbarn in der zweiten Schicht (mittlere Elektronendichte, orange) und den Atomen in der unteren Schicht, welche durch Lücken der oberen Lage hindurch zu sehen sind (geringe Elektronendichte, grau bis schwarz). Abb. 15 dient zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts (hier sind die orangenen Stellen jedoch als rote Punkte eingezeichnet.)

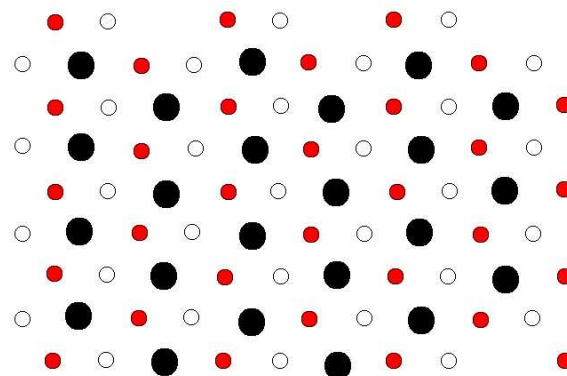


Abbildung 15: Schematische Darstellung der theoretischen Elektronendichteverteilung beim Graphit

Ein Sechseck ist also jeweils mit drei roten und drei weißen Punkten als Ecken um einen schwarzen Fleck in der Mitte herum einzuzeichnen, und nicht etwa als Verbindung von sechs weißen Stellen. Andernfalls misst man nicht den Atomabstand, sondern den Abstand derjenigen Atome mit einem unteren direkten Nachbarn. Die Distanz, welche man in diesem Fall erhält, ist also zu groß (246 pm

statt 142,1 pm).

Bei der graphischen Bestimmung der Atomabstände spielt der Ansichtswinkel eine Rolle, da hierdurch die Längenmaße verzerrt erscheinen können. Außerdem ist es nicht sinnvoll, jeweils den Abstand zwischen zwei Atomen zu bestimmen, da diese Messungen richtungsabhängig und aufgrund der ungenauen Auflösung stark fehlerbehaftet sind. Statt dessen werden wir versuchen, mehrere Verbindungslinien in verschiedenen Richtungen in unsere Bilder einzuzichnen, deren Längen zu bestimmen und durch die Anzahl der entlang dieser Linien vorhandenen Atome teilen. Durch anschließendes Mitteln der so erhaltenen Werte hoffen wir, einen akzeptablen Wert für den Atomabstand zu erhalten.

Ähnliche Schwierigkeiten treten auch bei der Winkelbestimmung auf: aufgrund des Ansichtswinkels erwarten wir, dass die Winkel zwischen einzelnen Atomen im Sechseck mitunter stark vom theoretischen Wert (120°) abweichen, jedoch in beide Richtungen (pos. und neg. Abweichungen), so dass sich die Effekte beim Mitteln zumindest teilweise gegenseitig wegheben sollten.

Zur Analyse des Versuchs ziehen wir das rechte Bild aus Abbildung 14 heran, welches die beste Erkennbarkeit der Kristallstruktur aufweist. Um nun die Atomabstände zu messen, legen wir nach Augenmaß ein Geradengitter in die Zeichnung, und zwar so, dass die Geraden entlang der Verbindungslinien der hexagonalen Zellen verlaufen. Je mehr Geraden in die Auswertung einfließen, desto besser ist die Mittelung. Da die Aufnahme die oben angesprochene Verzerrung aufweist, haben wir in alle drei möglichen Richtungen Geraden gelegt und vermessen. Alle Geraden in eine Richtung wurden dabei parallel zueinander ausgerichtet, was sich sehr gut mit dem Bild deckt und nur an manchen Punkten zu Abweichungen führt. Diese hätten wir jedoch auch ohne Parallelität nicht verhindern können. Alle Geraden wurden nach Farben durchnummeriert, um die Auswertung übersichtlicher zu gestalten.

Zur Längenmessung nutzten wir ein handelsübliches Lineal, weshalb wir einen systematischen Restfehler von $e_s = \pm 0,1$ cm einfließen lassen. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit vergrößerten wir das Bild zusätzlich auf DIN A4-Größe, um es dann zu vermessen. Das bearbeitete Bild ist in Abb. 16 zu sehen.

Die gemessenen Abstände befinden sich im Anhang des Protokolls. Um die Distanzen umzurechnen, bestimmten wir die Längen der x- und y-Achsen. Sie beträgt jeweils $x, y = 16,1$ cm. Rechnet man damit die Länge für ein cm mittels der Skalenangabe aus, so erhält man:

$$1 \text{ cm} \hat{=} 120,5 \text{ pm}$$

Durch Längenmessung der Geraden und dividieren durch die Anzahl der Atomabstände, die auf dieser Länge eingeschlossen werden, erhält man den gemittelten Atomabstand a , der in den Tabellen im Anhang angegeben ist. Durch Mittelwertbildung über alle gemessenen Geraden erhalten wir einen Atomabstand von

$$a = (159 \pm 38) \text{ pm}$$

Der sehr große Fehler resultiert aus der Verzerrung, die leider in unseren Aufnahmen sehr groß war. Dadurch erhält man sehr verschiedene Werte für die unterschiedlichen Geradenrichtungen, was die Standardabweichung stark in die Höhe treibt.

Im Bereich der Fehlergrenzen unseres Messwertes liegt der Literaturwert von $a_{lit} = 142,10$ pm. Die Abweichung beträgt 11,9%, was uns in Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Auswertung aufgrund des schiefen Ansichtswinkels akzeptabel erscheint.

Nun werden noch die Winkel zwischen den Atomen bestimmt. Wir haben in unserer Auswertung 3 Winkel zu messen, die jeweils zwischen den Geraden verschiedener Farben liegen. Da alle Geraden parallel verlaufen, haben wir nur jeweils einen Messwert für jeden Winkel und geben einen Ablesefehler für die Winkelmessung an.

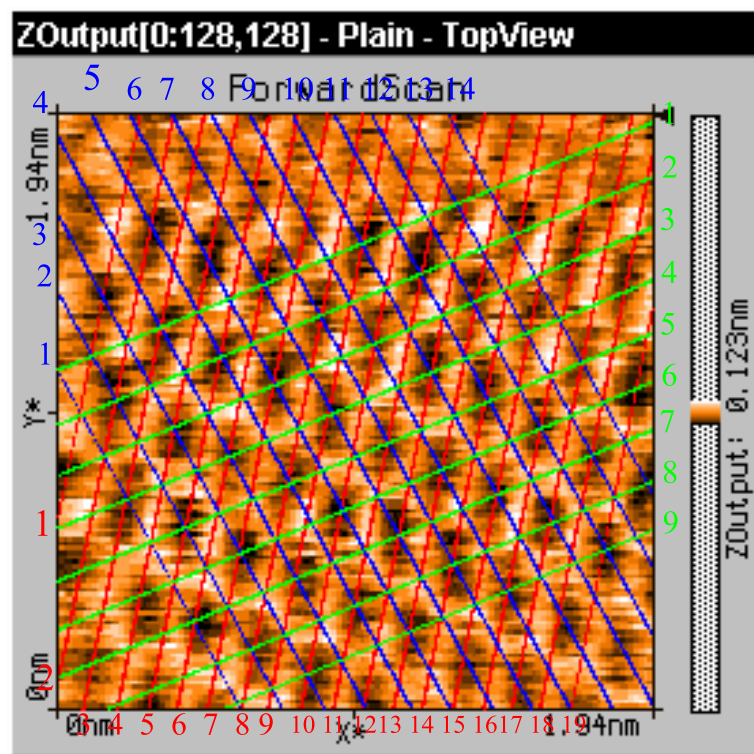


Abbildung 16: bearbeitetes Bild für Auswertung

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{grünblau}} &= (96 \pm 1)^\circ \\ \alpha_{\text{blaurot}} &= (146 \pm 1)^\circ \\ \alpha_{\text{rotgrün}} &= (124 \pm 1)^\circ\end{aligned}$$

Man sieht sehr deutlich die Abweichungen zum Idealwert. Diese Abweichung kommt durch die schon erwähnte Verzerrung zustande. Mittelt man über die drei Werte, so bekommt man jedoch einen Winkel $\alpha = (122 \pm \sqrt{1/3})^\circ = (122 \pm 0,58)^\circ$, der ganz gut dem theoretischen Winkel von $\alpha_{\text{theo}} = 120^\circ$ entspricht.

Anhand der erstellten Bilder soll die Vergrößerung des Raster-Tunnelmikroskops angegeben werden. Automatisch wird in die Bilder vom Programm eine Skala eingezeichnet, die wir schon weiter oben genutzt haben. Durch die Vergrößerung der Aufnahme auf DIN-A4 erreichten wir folgende Gesamtvergrößerung des Mikroskops:

$$V \approx 8,3 \cdot 10^7$$

Wir hätten diese Vergrößerung noch weiter steigern können. Dabei wurden die Bilder aber zusehends undeutlicher und wir bekamen weniger Atome auf ein Bild. Dadurch wäre auch die Mittelwertbildung sehr viel schlechter ausgefallen. Deshalb haben wir uns für die Auswertung dieses speziellen Bildes entschieden.

3.2 Gold-Probe

Das Bild der Gold-Oberfläche zeigt, dass es hier aufgrund der (quasi)freien Elektronen im Metall nicht möglich war, atomare Strukturen aufzulösen wie beim Graphit. Statt dessen ist es uns jedoch gelungen, die Schichtstruktur von Gold sichtbar zu machen. Dies war bei einem Bildausschnitt von 232 nm und 227 nm am besten zu realisieren; der z-Range betrug dabei 12,5 nm und 6,25 nm. Bei anderen Auflösungen war lediglich ein Muster horizontaler Streifen zu sehen.

Die Aufnahme gibt hier ebenfalls die Verteilung der Elektronendichte an der Oberfläche wieder, jedoch werden in unserem Fall die Höhenunterschiede (Stufen) anstatt der Kristallstruktur abgebildet.

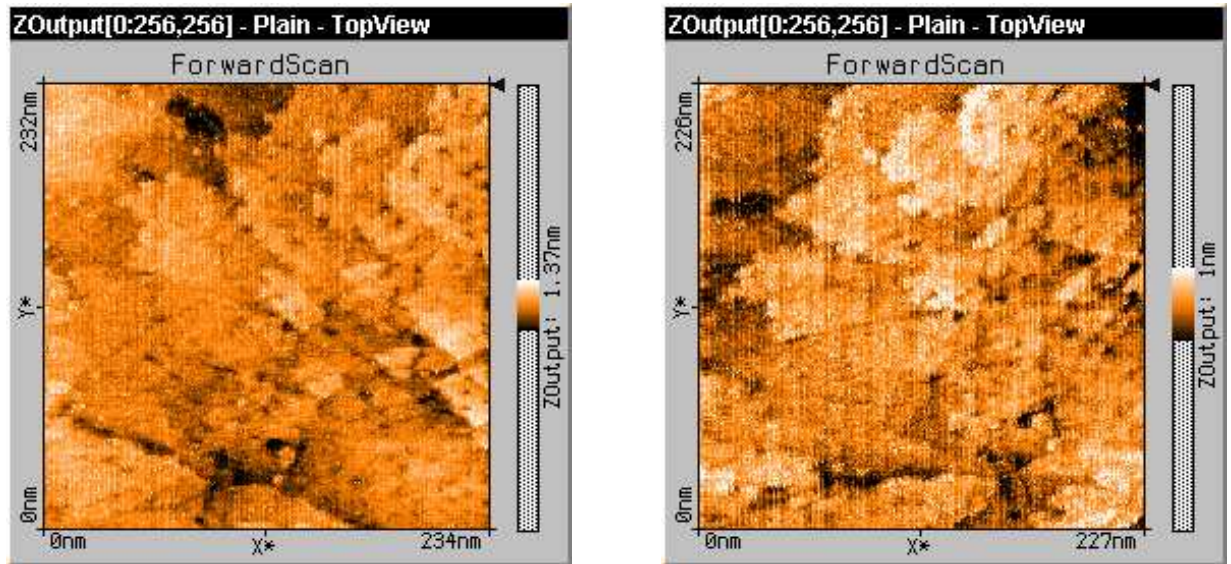


Abbildung 17: Goldoberfläche bei verschiedenen Ansichtswinkeln und leicht unterschiedlicher Auflösung

3.3 Molybdänsulfid-Probe

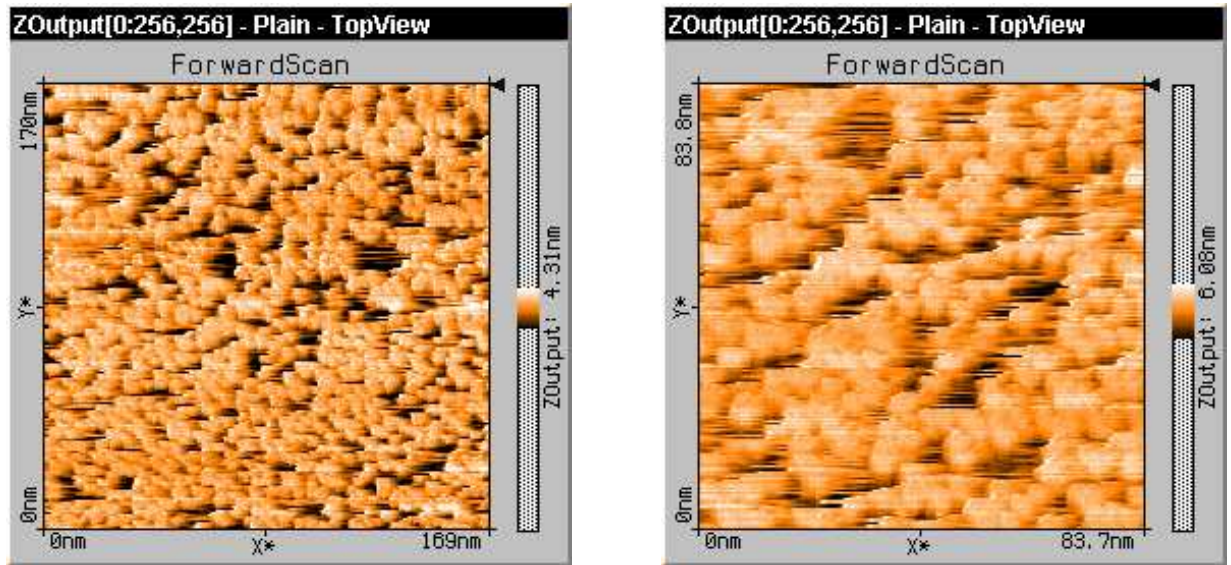


Abbildung 18: MoS₂-Oberfläche bei verschiedenen Auflösungen

Beim Molybdänsulfid kann man mehr Details erkennen als bei den Gold-Aufnahmen. Allerdings scheint hier die Oberfläche einige Defekte aufzuweisen - zumindest könnte man die ausgedehnten dunklen Flecken so deuten. Auch hier kann jedoch die Oberflächen-Kristallstruktur nicht so schön aufgelöst werden wie beim Graphit. Dies war aber auch nicht zu erwarten, da hier ebenfalls quasifreie Elektronen vorliegen.

4 Schlussbemerkungen und Referenzen

4.1 Schlussbemerkung

Wir haben im Versuch die grundlegende Funktionsweise des RTM kennen gelernt und damit eine mögliche Methode zur Strukturaufklärung von Festkörper-Oberflächen untersucht. Wie man beim Graphit feststellen konnte, ist das RTM besonders geeignet für Festkörper in denen wohldefinierte Elektronendichteverteilungen vorliegen und nicht Elektronen frei beweglich sind. Sind die Elektronendichten zeitlich konstant, so können mit dem RTM Strukturen bis auf Atomgröße sichtbar gemacht werden. Schwierig bei der Durchführung des Versuchs war die Anfertigung der Messspitzen. Wir mussten öfters neue Spitzen schneiden, da die Spitze den Festkörper berührt hatte und somit unbrauchbar wurde. Bei jeder neuen Messspitze musste zudem erst die Verwendbarkeit mit Hilfe des Graphits untersucht werden, bevor eine Messung durchgeführt werden konnte. Diese Verfahrensweise kostete uns viel Zeit während des Versuchs, weshalb wir auch nicht mehr die Tunnelstrom-Kennlinien aufnehmen konnten, die in der Versuchsanleitung erwähnt werden.

4.2 Literaturverzeichnis

- Bergmann / Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6: Festkörper
- Borgwarth, Kai: Oberflächenanalyse und -strukturierung mit Hilfe des Rasterelektrochemischen Mikroskops und des Rastertunnelmikroskops; Dissertation, Freiburg, Mai 1996
- Demtröder: Experimentalphysik, Band 3: Atome, Moleküle und Festkörper
- Henzler, Martin / Göpel, Wolfgang: Oberflächenphysik des Festkörpers
- Kopitzki, Konrad: Einführung in die Festkörperphysik
- Nolting, Wolfgang: Grundkurs Theoretische Physik, Bd. 5/1, Quantenmechanik
- Shriver, Duward F. / Atkins, Peter W. / Langford, Cooper H.: Anorganische Chemie

4.3 Abbildungsquellen

Die Abbildungen sind aus folgenden Quellen entnommen:

1. Abb. 7, 9, 10: Bedienungsanleitung des RTM, Firma Nanosurf
2. Abb. 1, 2: Nolting: Grundkurs Theoretische Physik, Bd. 5/1
3. Abb. 3, 4: Shriver u.a.: Anorganische Chemie
4. Abb. 6: Henzler, M. / Göpel, W.: Oberflächenphysik des Festkörpers

Abbildungsverzeichnis

1	Potentialwall	3
2	Schema des Tunneleffekts am Potentialwall	4
3	Struktur des Graphits	5
4	Struktur von Molybdän-Sulfid (MoS_2)	6
5	Schematischer Aufbau des RTM	6
6	Skizzierter Aufbau des Raster-Kraftmikroskops	9
7	Schematische Darstellung des Objektträgers	10
8	Foto des im Versuch eingesetzten RTM	11
9	Herstellung der Messspitze	11
10	Tatsächliche und Soll-Position der Messzeile zu Beginn der Messung	12
11	Graphitoberfläche - großer Bildausschnitt	13
12	Graphitoberfläche - Auflösung mit gut sichtbarer Oberflächenstruktur	13
13	Graphitoberfläche - mittlere Auflösung	13
14	Graphitoberfläche bei sehr hoher Auflösung	14
15	Schematische Darstellung der theoretischen Elektronendichteverteilung beim Graphit	14
16	bearbeitetes Bild für Auswertung	16
17	Goldoberfläche bei verschiedenen Ansichtswinkeln und leicht unterschiedlicher Auflösung	17
18	MoS_2 -Oberfläche bei verschiedenen Auflösungen	18

A Anhang

Im folgenden bezeichne l die gemessene Gesamtlänge der Geraden, n die Anzahl der Atome auf der Geraden und a den Atomabstand im Graphit-Kristall.

Nr.	l / cm	n	a / pm
1	8	5	192,8
2	9,5	6	190,8
3	2,5	8	188,3
4	12,3	8	185,3
5	12,3	8	185,3
6	12,4	8	186,8
7	10,8	7	185,9
8	13,7	9	183,4
9	13,8	9	184,8
10	12,3	8	185,3
11	12,2	8	183,8
12	13,4	9	179,4
13	13,8	9	184,8
14	13,7	9	183,4
15	12,1	8	182,3
16	9	6	180,7
17	10,6	7	182,5
18	12,4	8	186,8
19	9	6	180,7

Tabelle 1: Messwerte für rote Linien

Nr.	l / cm	n	a / pm
1	9	7	154,9
2	10,2	8	153,6
3	11,6	9	155,3
4	12,9	10	155,4
5	15,5	12	155,6
6	14	11	153,4
7	15,1	12	151,6
8	13,9	11	152,3
9	13,7	11	150,1
10	11,5	9	153,9
11	12,5	10	150,6
12	10,2	8	153,6
13	10,2	8	153,6
14	8,6	7	148,0

Tabelle 2: Messwerte für blauen Linien

Nr.	l / cm	n	a / pm
1	11,1	12	111,5
2	15,2	16	114,5
3	15,8	16	119,0
4	15,7	16	118,2
5	14,7	15	118,1
6	15,6	16	117,5
7	15,5	16	116,7
8	14,5	15	116,5
9	11,5	12	115,5

Tabelle 3: Messwerte für grüne Linien