

Raster-Tunnel-Mikroskopie

Dennis Getzkow & Julian Bergmann

20. Dezember 2011

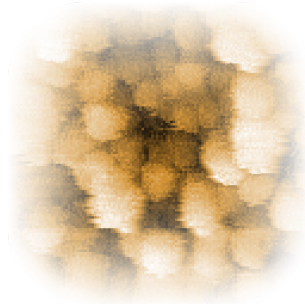


Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Mikroskopie	1
2.1	Lichtmikroskop	1
2.2	Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)	2
2.3	Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM)	3
2.4	Raster-Kraft-Mikroskop (RKM)	3
2.5	Feld-Ionen-Mikroskop (FIM)	4
2.6	Raster-Tunnel-Mikroskop (RTM)	4
2.7	Zusammenfassung	6
3	Der Versuch	7
3.1	Aufdampfen	7
3.2	Herstellen der Spitze	7
3.3	Testen an Graphit	8
3.4	Gold-Messung	11
3.5	Fehlerursachen im Versuch	13

1 Einleitung

Im heutigen Gebrauch von Materialien in den verschiedenen Bereichen ist es oft notwendig, so viel und detailliert wie möglich über den inneren Aufbau und die Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Stoffe zu erfahren. Um diese Eigenschaften analysieren zu können wurden verschiedene Mikroskopie-Arten entwickelt, mit deren Hilfe und etwas technischen Aufwand man Stoffe bis auf das einzelne Atom genau betrachten und so ihre Eigenschaften besser verstehen kann.



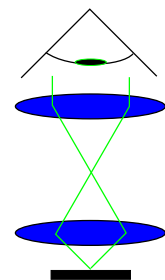
Ziel dieses Versuches war die Betrachtung von Graphit und Gold unter dem Rastertunnelmikroskop. Auf die Hintergründe, warum dieses hier benutzt wurde, welche Mikroskopiearten außerdem eine wichtige Rolle spielen und welche Vorbereitungen zu treffen waren, geht der folgende, theoretische Teil dieses Protokolls ein. Die Betrachtung der in Bilder umgesetzten Messdaten sowie der dadurch erkennbaren Stoffstrukturen wird im Versuchs-Teil des Protokolls behandelt.

Um zunächst einen Einblick in die Mikroskopie-Arten und damit verbundenen Vor- und Nachteile zu erhalten, werden sie hier kurz vorgestellt und schließlich noch einmal tabellarisch zusammengefasst:

2 Mikroskopie

2.1 Lichtmikroskop

Die wohl älteste Methode der Mikroskopie besteht darin, das vom Material reflektierte (oder transmittierte) Licht über optische Linsen zu sammeln, um das betrachtete Bild vergrößert zum Auge zu führen.

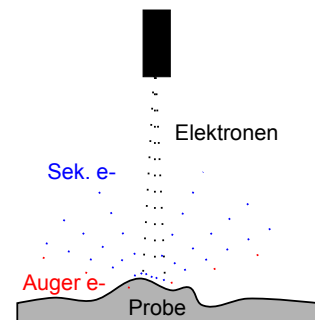


Diese Methode stieß jedoch schon ziemlich früh an unüberwindbare Grenzen: Da das Licht eine gewisse Wellenlänge besitzt, kann es nur Objekte auflösen, die größer als diese Wellenlänge sind. Man kann zwar die verwendete Beleuchtungsquelle hochfrequenter wählen, jedoch ergeben sich dadurch schwierigere Bedingungen der Herstellung und des Betriebs.

Dies ist auch der Grund, warum Lichtmikroskope, deren Linsenaufbau noch relativ einfach herzustellen ist, gerne für grobe Übersichten im μm -Bereich verwendet werden, für detailliertere Bilder jedoch andere Verfahren bevorzugt werden.

2.2 Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)

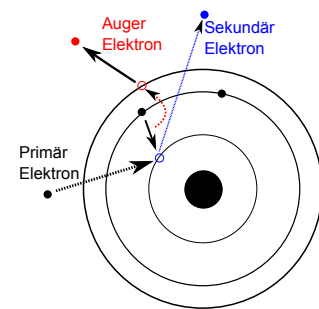
Im Raster-Elektronen-Mikroskop werden Elektronen aus einer Glühkathode mit ca. 10keV auf die Probe geschossen und dabei entstehende Sekundär- oder Auger-Elektronen gemessen. Dabei wird jeweils nur ein Punkt der Probe beschossen, die Messung durchgeführt und dann der nächste Punkt betrachtet („Rastern“).



Sekundär-Elektronen entstehen, indem die geschossenen Elektronen an einem Elektron eines Atoms des Stoffes streuen und dieses herauschießen. Misst man hierbei die Sekundärelektronen, so ergibt sich ein topografisches Bild der Oberfläche, da Sekundärelektronen relativ nieder-energetisch sind und somit nur in den obersten Schichten den Stoff verlassen können.

Auger-Elektronen hingegen entstehen durch das Aufrücken Elektronen höherer Schalen in niedrigere Schalen, in denen nun die Sekundärelektronen fehlen.

Die dabei zusätzlich frei werdende Energie schleudert ein Auger-Elektron aus einer äußeren Schale, sodass dieses eine für die Atomart typische Energie erhält. Indem man mittels Energiefilter nur Auger-Elektronen betrachtet, lässt sich eine chemische Karte der Stoffoberfläche anfertigen.

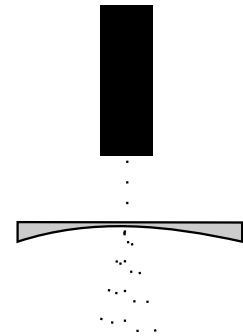


Das hierdurch ermittelte Bild zeigt eine relativ hohe Auflösung bis zu 1nm, da hier die de-Broglie-Wellenlänge, welche hier analog zum Lichtmikroskop für die Auflösung verantwortlich ist, sehr kurz ist.

Nachteilig wirkt sich hier allerdings aus, dass Elektronen leicht ablenkt werden können, der Versuch also im Vakuum stattfinden muss und dementsprechend die Probe Vakuumstabil sein sollte. Auch funktioniert die Methode nur mit leitenden Oberflächen, da sich isolierende einfach aufladen würden. Dies wiederum macht die Beschichtung mit Metall o.ä. bei den meisten Objekten zwingend notwendig, was genauere Untersuchungen von Störstellen oder lebenden Organismen unmöglich macht.

2.3 Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM)

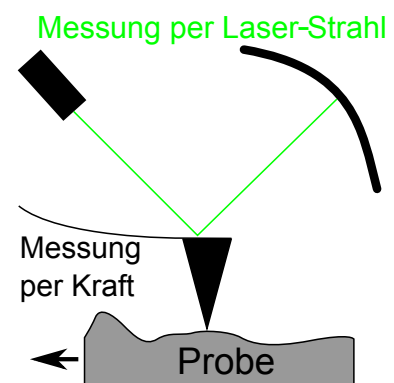
Ähnlich dem Raster-Elektronen-Mikroskop arbeitet auch das Transmissions-Elektronen-Mikroskop mit Elektronen, untersucht hier jedoch die Beugung von Elektronen, die durch eine Probe geschossen wurden. Dies bedingt natürlich zwangsläufig ein Vakuum zur Störungsverminderung der Beugung, eine höhere Bewegungsenergie der Elektronen als beim Raster-Elektronen-Mikroskop und eine viel dünnere Probe.



Dadurch, dass die Elektronen die Probe durchschießen, können genauere Analysen (0.01nm lateral) des Aufbaus auch in der Tiefe von mehreren Atomschichten gewonnen werden. Allerdings bedeutet das auch, dass die Probe nicht mehr nur nicht aufladbar sein muss, sondern nun auch entsprechend ausgedünnt werden sollte. Dem Verfahren entsprechend nimmt das Auflösungsvermögen auch mit der Größe der einzelnen Atome, also der Ordnungszahl des Materials ab.

2.4 Raster-Kraft-Mikroskop (RKM)

Im Gegensatz zu den vorherigen Mikroskopie-Arten versucht das Raster-Kraft-Mikroskop über mechanischen Kontakt Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit eines Stoffes zu erhalten. Dabei wird eine Spitze auf einer weichen Federplatte, dem sogenannten Cantilever, angebracht und in mechanischen Kontakt mit der Oberfläche über die Probe gezogen, um diese zu rastern. Dabei wird die auf die Probe wirkende Kraft (Kohäsion und Adhäsion) gemessen und analysiert, indem beispielsweise ein Lichtstrahl vom Cantilever reflektiert und die dabei kraftabhängige Winkelveränderung gemessen wird. Auch ist es hierbei möglich, die Kraft nicht direkt zu messen, sondern mit einer dünnen Spitze nahe des Cantilevers einen zwischen diesem und der Spitze wirkenden Tunnelstrom zu untersuchen.

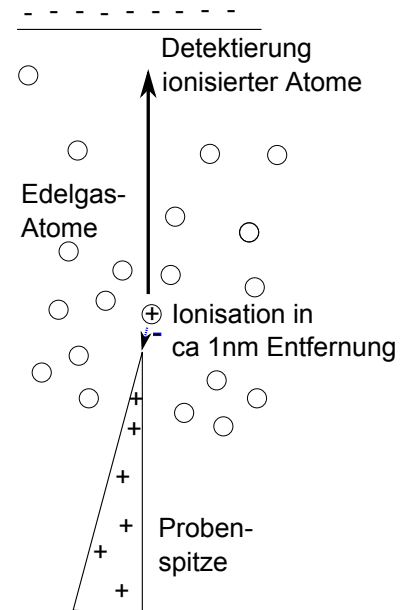


Bei dieser Methode muss jedoch darauf geachtet werden, möglichst ebene Oberflächen zu untersuchen, da sonst die Apparaturen beschädigt werden können. Um dies bei hinreichend glatten Oberflächen vermeiden zu können, bedient man sich Piezzo-Kristallen, deren räumliche Ausdehnung man auf Nanometer genau mittels angelegten Spannungen kontrollieren kann. Dabei ist jedoch von großem Vorteil, dass man hier unabhängig von der Beschaffenheit der Probe eine sehr hohe Auflösung (1-10nm lateral) erhalten kann

2.5 Feld-Ionen-Mikroskop (FIM)

Das bisher bekannte Prinzip, die Apparatur an die Probe anzupassen, wird beim Feld-Ionen-Mikroskop umgedreht: Die Probe selbst wird zu einer Spitze (ca 50nm breit) geformt, an die man durch eine hohe Spannung ein elektrisches Feld erzeugt. Durch die Form der Spitze konzentriert sich das elektrische Feld dort, wodurch schon durch geringe Spannung ein sehr starkes Feld aufgebaut werden kann.

Diese Spitze ist auf einem positiven Potential aufgebracht, während sich unser Detektor bei einem negativen befindet. Diese Anordnung bewirkt ein inhomogenes Feld, welches man mit Edelgasatomen befüllt hat. Die Edelgasatome werden dabei durch das inhomogene Feld polarisiert. Geraten sie dabei in einen kritischen Bereich von etwa 10nm, so können Elektronen auf die Spitze tunnelt und so die Edelgasatome ionisieren, wodurch diese von der Spitze auf die Detektorfläche beschleunigt werden.

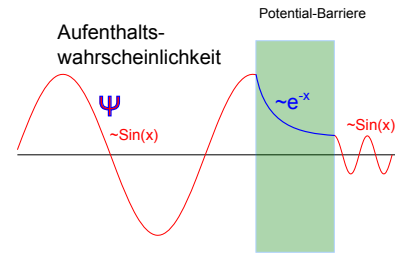


Analysiert man nun die auf die Detektorfläche eingeschlagenen Ionen, so erhält man eine stark vergrößerte Abbildung der Probenspitze. Da dies aber über kurz oder lang zur Zerstörung des Schirms führen würde, benutzt man meist zuvor Photomultiplier, die zusätzlich auch die Empfang-Helligkeit steigern. Die damit erreichte Auflösung von 0.1nm ist zwar äußerst willkommen, jedoch gilt dabei auch zu beachten, dass man hier wieder nur leitende Proben untersuchen kann und außerdem durch zu hohe angelegte Spannungen Desorptionsprozesse auslösen könnte, die die Proben-Atome auf den Detektor schießen lassen.

2.6 Raster-Tunnel-Mikroskop (RTM)

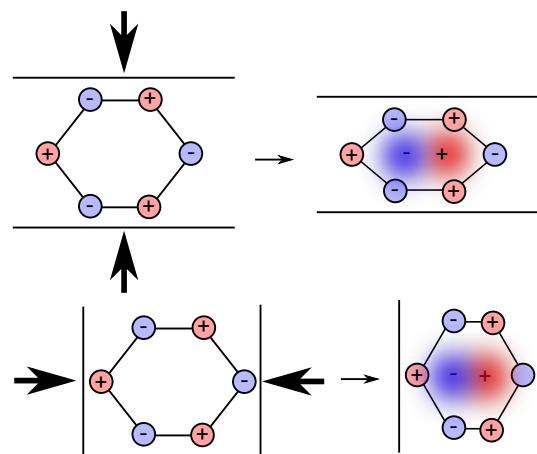
Das im Versuch verwendete Raster-Tunnel-Mikroskop basiert, wie der Name vermuten lässt, auf Tunnelstrom. Dabei wird eine möglichst feine Spitze (ca. 10nm breit) möglichst nahe (ca 1-3nm) an die Probenoberfläche gebracht. Indem nun zwischen der Oberfläche und der Spitze eine elektrische Spannung angelegt wird, lässt sich ein so genannter Tunnelstrom messen. Da der Strom bei näheren Kontakt stärker wird, lässt sich so eine recht genaue Struktur der Probe abrastern.

Das Prinzip des eben angesprochenen Tunnelstroms entstammt der Quantenphysik: Man nimmt an, dass die Elektronen eine Sinus-artige Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Ortsraum haben. Gelangen Sie nun an ein für sie eigentlich zu hohes Potential, sodass sie klassisch eigentlich abgeschirmt wären, klingt ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit quantenmechanisch im Potential lediglich exponentiell ab. Wählt man also die Strecke des Potentials klein genug, besteht für die Elektronen auch dahinter eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die sich in einem Stromfluss äußert (Fermische goldene Regel).



Indem das Raster-Tunnel-Mikroskop den Tunnelstrom misst, lässt sich also anhand dessen Intensität auf die Entfernung der aktuellen Stelle der Probe von der Spitze schließen, da der Tunnelstrom exponentiell von dieser abhängt. Dieses Verfahren wird „unregelmäßige Methode“ oder auch „Constant Height Mode“ (CHM) genannt. Dies hat den Vorteil, dass die Probe ziemlich schnell erfasst werden kann. Da hierbei jedoch große Gefahr für die verständlicherweise leicht zerbrechliche Spitze besteht, versucht man meist, die Position der Spitze anzupassen und den gemessenen Tunnelstrom konstant zu halten, was man dann „geregelmäßige Methode“ oder auch „Constant Gap Mode“ nennt. Dabei wird der Benutzer dazu aufgefordert, zwei Parameter zu bestimmen, die zum einen die Reaktionsintensität auf Tunnelstromveränderungen und zum anderen die Reaktionszeit, wie schnell auf eine Veränderung reagiert wird, regeln. Auch hierbei, wie auch beim Heranbringen der Spitze an die Probe, bedient man sich den Piezzo-Kristallen, mit deren Hilfe anhand einer Spannung wenige Nanometer genau justiert werden kann. Benutzt man die zuletzt genannte Untersuchungsmethode, so ist es auch der Piezzo-Kristall, der für die vertikale Ausrichtung der Spitze verantwortlich ist, dessen Spannung bzw. dessen Änderung wir als Messsignal auffassen können.

Piezokristalle funktionieren dabei in beide Richtungen. Da man zunächst den Effekt, durch mechanische Kraft elektrische Spannung erzeugen zu können, entdeckt hat, wird dieser Effekt der „direkten Piezzo-Effekt“ genannt, während der zur Steuerung unserer Spitze benutzte Effekt „inverser Piezzo-Effekt“ genannt wird.



Hierbei werden Verformungen, die in eine polare Achse der Kristallstruktur der Piezokristalls gehen longitudinaler Piezzo-Effekt genannt, die in eine nicht-polare Achse entsprechend transversaler Piezzo-Effekt.

In beiden Fällen führt die Verformung jedoch dazu, dass sich innerhalb der Kristallstrukturen Dipole in regelmäßigen Anordnungen ausbilden, die dann summiert zu einem Strom führen (direkt) bzw. dieser Strom die Dipole induziert und so zu einer Verschie-

bung der Atome führt (invers).

Unter diesen Betrachtungen fällt auch hier wieder auf, dass unsere Probe zwangsläufig leitend sein muss, was jedoch hier nur für die oberste Schicht zwangsläufig erfüllt sein muss.

2.7 Zusammenfassung

Betrachten wir nun die eben vorgestellten Mikroskopie-Arten, so fallen uns folgende Vor- und Nachteile auf:

Art	Vorteil	Nachteil
Raster-Elektronen-Mikroskop	<ul style="list-style-type: none"> ⊕gute Auflösung (~1nm) ⊕relativ unempfindlich gegen Temperaturschwankungen ⊕chemische Analyse durch Auger-Elektronen 	<ul style="list-style-type: none"> ⊖gutes Vakuum und dazu kompatible Probe benötigt ⊖Probe leitend/nicht aufladbar ⊖keine 3D-Struktur
Transmissions-Elektronen-Mikroskop	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ausgezeichnete Auflösung (~0.05nm) ⊕Tiefeninformation erhaltbar 	<ul style="list-style-type: none"> ⊖Nachteile wie REM ⊖nur extrem dünne Proben untersuchbar
Raster-Kraft-Mikroskop	<ul style="list-style-type: none"> ⊕Analyse isolierender Proben möglich ⊕gute Auflösung (~1nm) 	<ul style="list-style-type: none"> ⊖sehr ebene Probe nötig ⊖keine Tiefenanalyse
Feld-Ionen-Mikroskop	<ul style="list-style-type: none"> ⊕sehr gute Auflösung (~0.1nm) ⊕Messung kann Photoelektrisch verstärkt werden 	<ul style="list-style-type: none"> ⊖Nur Spitzen untersuchbar ⊖Anlegen der benötigten Spannung schwierig ⊖Nur leitende Proben untersuchbar
Raster-Tunnel-Mikroskop	<ul style="list-style-type: none"> ⊕extrem hohe Auflösung (atomar) ⊕Untersuchung auch von unebenen Proben 	<ul style="list-style-type: none"> ⊖Probe muss leitend sein ⊖sehr empfindlich gegen Umwelteinflüsse wie Temperaturschwankung, Licht etc. ⊖Herstellen der benötigten Spitze schwierig und führt zu Bild-Zerrungen (doppelte Spitzen) ⊖Rauschen im Tunnelstrom vermindert Auflösung

3 Der Versuch

Zunächst mussten einige Versuchsvorbereitungen statt finden:

- Die Goldschicht muss hergestellt werden
- Die Spitze, mit der später analysiert werden sollte, musste hergestellt werden
- Die hergestellten Utensilien sollten anhand einer bekannten Graphit-Struktur getestet werden

3.1 Aufdampfen

Wir stellen eine Gold-Probe her, indem wir ein Glas-Substrat in einen Behälter setzen, in dem im Vakuum Gold verdampft wird. Bei diesem Verdampfungsprozess kondensieren thermisch hoch angeregte Goldatome an dem Substrat, sowie an einem Schwingquarz-Kristall. Untersucht man die Eigenschwingungsfrequenz dieses Schwingquarzes während des Bedampfens, so kann man über die Beziehung $\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta d}{d_0}$ ¹ die Schichtdicke bestimmen. Dies lässt sich auch zu der Form $\Delta d = \frac{\Delta m}{\rho A}$ ² umformen lässt. Allgemein wird hier eine Schichtdicke zwischen 10 und 20nm angestrebt, um gute Leitfähigkeit zu erhalten.

3.2 Herstellen der Spitze

Da wir eine atomare Auflösung benötigen, muss unsere Spitze so dünn wie möglich, aber mindestens ca. 1nm breit sein. Diese Abmessung ist mit normalen Gerät in kontrollierter Weise nicht zu erzeugen, kann aber durch Zufall entstehen: Indem wir einen eingeklemmten Draht mit einer Kneifzange „ankneifen“ ohne durchzudrücken und diese dann in Drahtrichtung wegziehen, reißt der Draht eher, als dass er gequetscht wird. Hierdurch entstehen quasi an der Kante der Fransen an der Kante der Schnittfläche weitere Fransen usw. bis hin zu dem äußersten Punkt, der mit etwas Glück die benötigten Abmaße besitzt.

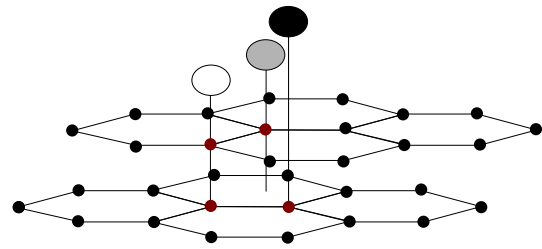
Ob die Spitze gelungen ist, zeigt letztendlich nur das Testen an einer bekannten Struktur, da zu breite oder doppelte Spitzen verzerrend oder verschwimmend wirken.

¹ Δf : Frequenzänderung, f_0 : Ausgangsfrequenz, Δd : Schichtdicke, d_0 : Ausgangsdicke

² Δm : Massenänderung, ρ : Schicht-Dichte, A : Aufdampfoberfläche

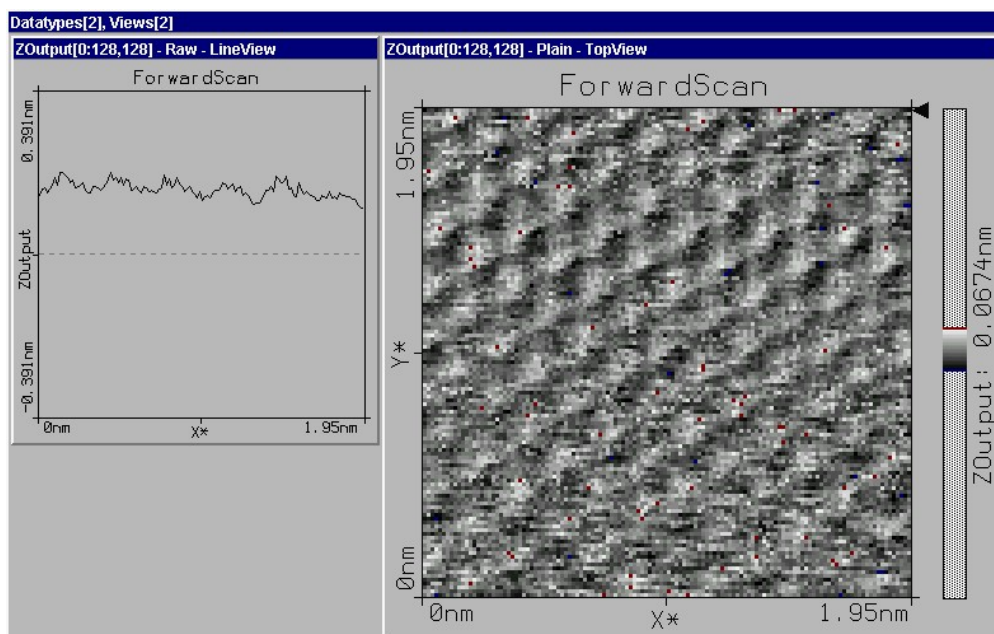
3.3 Testen an Graphit

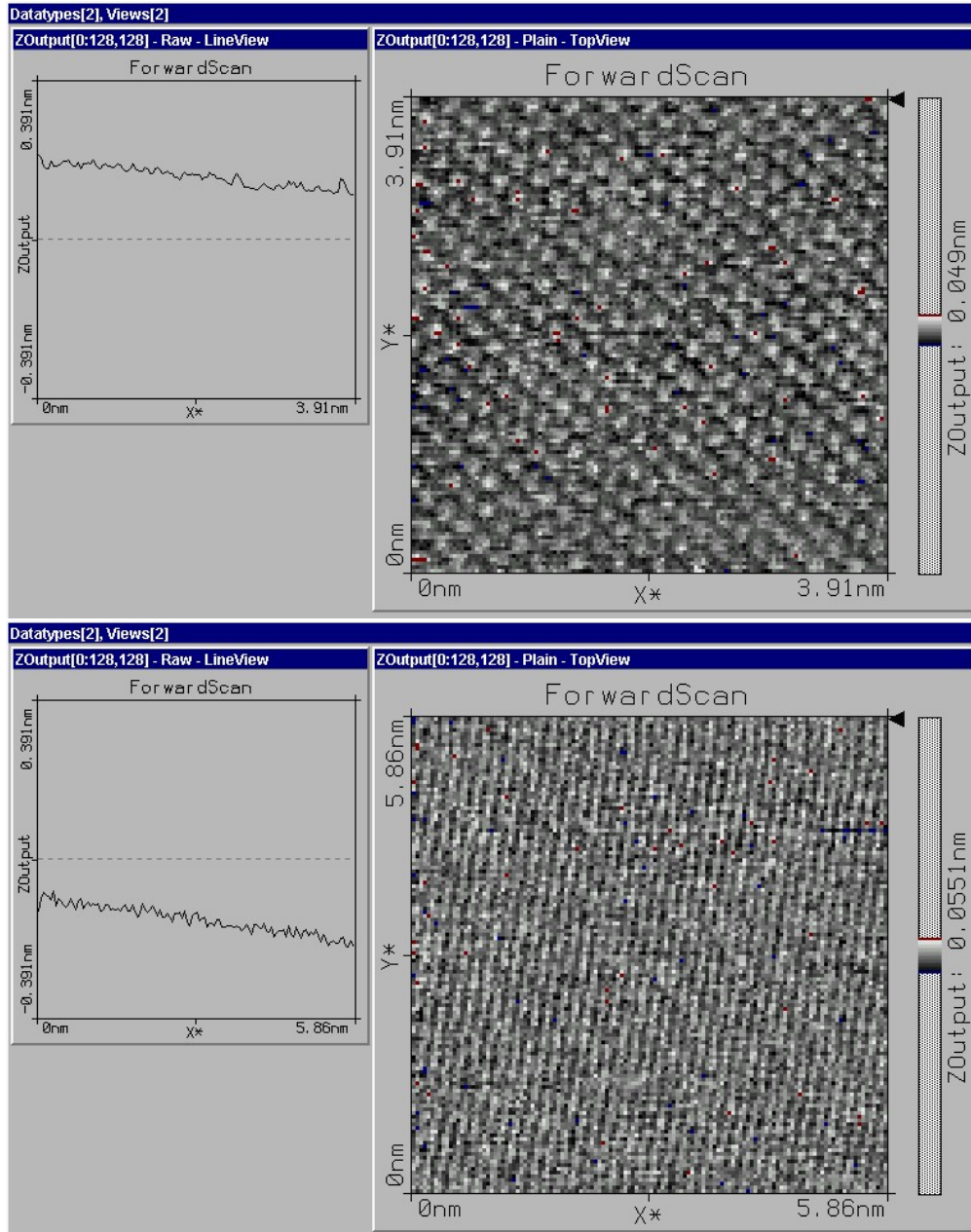
Wir betrachten nun mit der hergestellten Spitze ein dünnes Graphit-Plättchen, dessen oberste Graphen-Schicht wir im Raster-Tunnel-Mikroskop erkennen können. Dabei besitzt Graphen eine hexagonale Struktur, also Sechsecke, an deren Ecken Atome sitzen. diese Graphen-Schichten sind aufeinander leicht versetzt gestapelt. Hierbei ist jedoch darauf hinzuweisen, dass das Mikroskop 3 Farben anzeigt: weiß sind jene Ecken, unterhalb denen sich in der zweiten Graphenschicht ein weiteres Atom befindet, grau jene, unterhalb denen sich jeweils die Mitte eines Sechsecks befindet und schwarz ist, was nichts mit der ersten Schicht zu tun hat. Da wir nämlich elektronendichten-sensitiv messen, verstärken die Atome in der 2. Schicht direkt hinter anderen Atomen der ersten Schicht den Tunnelstrom.



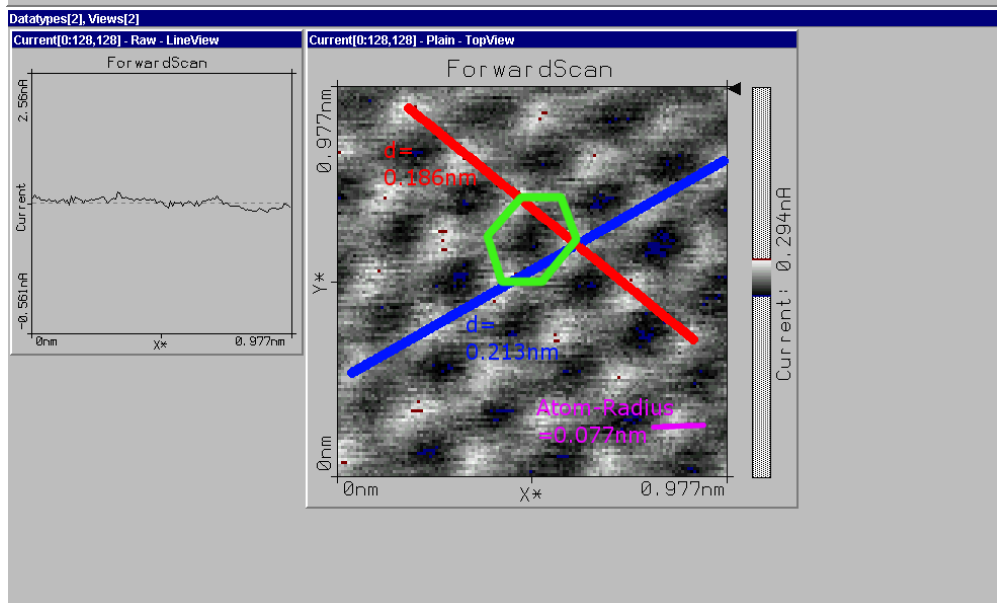
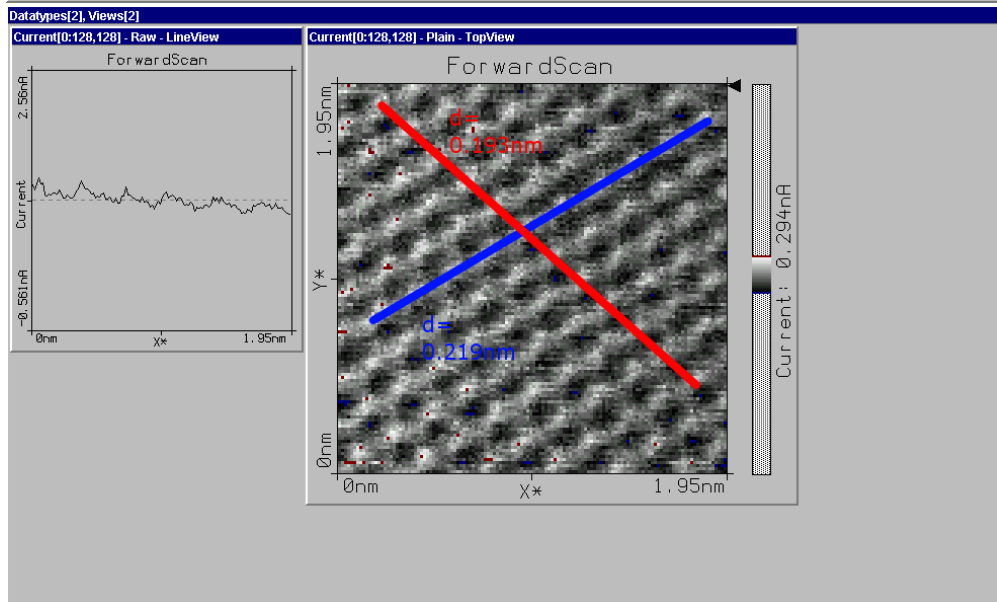
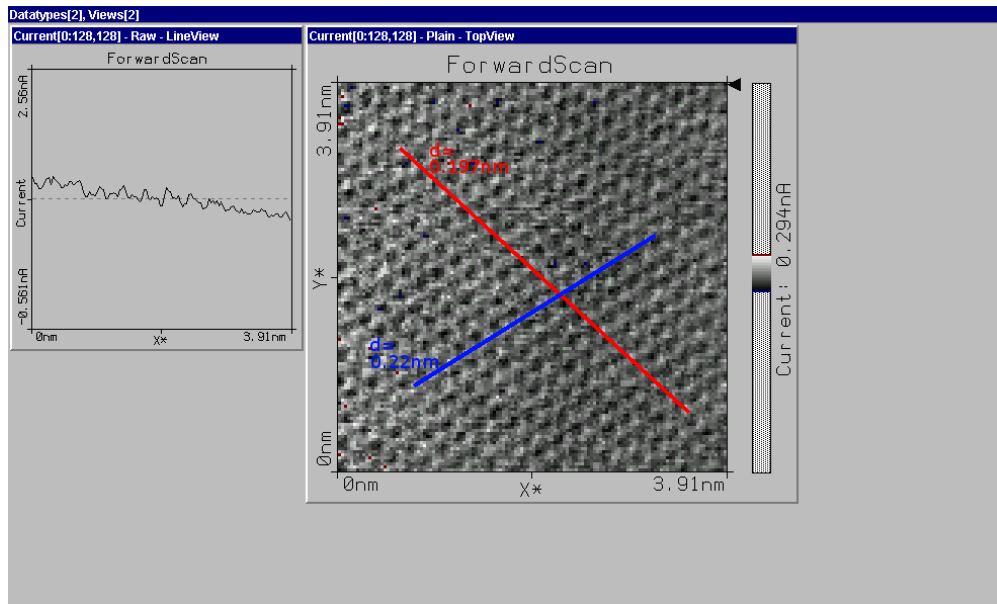
Zum einen setzen wir uns dabei als Ziel, die bekannte Struktur wieder zu erkennen (gute Spitze), zum anderen, die bekannten Literaturwerte zu den Abständen der Atome zu ermitteln. Da die grauen Atome hierbei schwer zu zählen sind, beschränken wir uns auf den Abstand d zwischen jeweils jedem 2. der 6 Atome eines Sechsecks. Für Graphit liegt dieser Wert bei $d=246\text{pm}$.

Betrachten wir die Ergebnisse der unregelmäßigen Methode, erkennen wir zwar die bekannte Struktur wieder, jedoch ist durch das Verschwimmen der Regionen in höheren und niedrigeren Lagen keine gute Zählmöglichkeit vorhanden (auch erkennbar am stark abweichenden „Forward-Scan“-Graph, der etwa bei 0 liegen sollte):





Wesentlich besser sieht die Struktur bei der geregelten Methode mit einem Tunnelstrom von 50mA aus. Hierbei wurde d auch gleich mit $\frac{\text{Abstand}}{\text{Anzahl Teilchen im Abstand}-1}$ ermittelt:



Hierbei fällt auf, dass die Messung der Abstände der weißen Stellen in unterschiedliche Richtungen auch unterschiedliche Abstände liefert. Dies kann durch Fremdeinflüsse, schlechte Spitzen oder unreine Proben verursacht werden, aber dazu später mehr.

Betrachten wir nun die gemessenen Abstände:

$$d_{blau,1} = 0.22nm$$

$$d_{blau,2} = 0.219nm$$

$$d_{blau,3} = 0.213nm$$

$$\Rightarrow d_{blau} = 0.217nm$$

$$d_{rot,1} = 0.197nm$$

$$d_{rot,2} = 0.193nm$$

$$d_{rot,3} = 0.186nm$$

$$\Rightarrow d_{rot} = 0.192nm$$

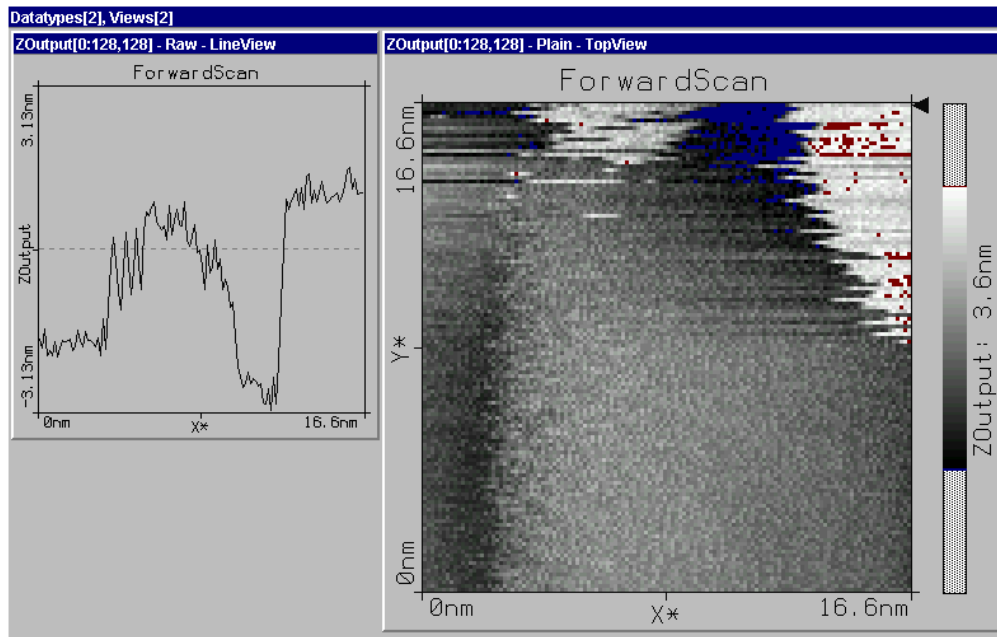
$$\Rightarrow d = 0.204 \pm 0.017nm$$

Wir erfahren hier, dass unsere Struktur nicht nur anscheinend in beide gemessene Richtungen gestaucht wirkt (in die rote mehr als in die blaue), sondern auch, dass der Literaturwert leider nicht erreicht wurde. Da die Spitze jedoch von Hand erstellt und die Anordnung nicht sonderlich komplex abgeschirmt wurde, ist das Ergebnis, welches immerhin in der Nähe des Literaturwertes liegt, akzeptabel. Behalten wir jedoch im Hinterkopf, dass das gemessene Bild anscheinend gestaucht wirkt.

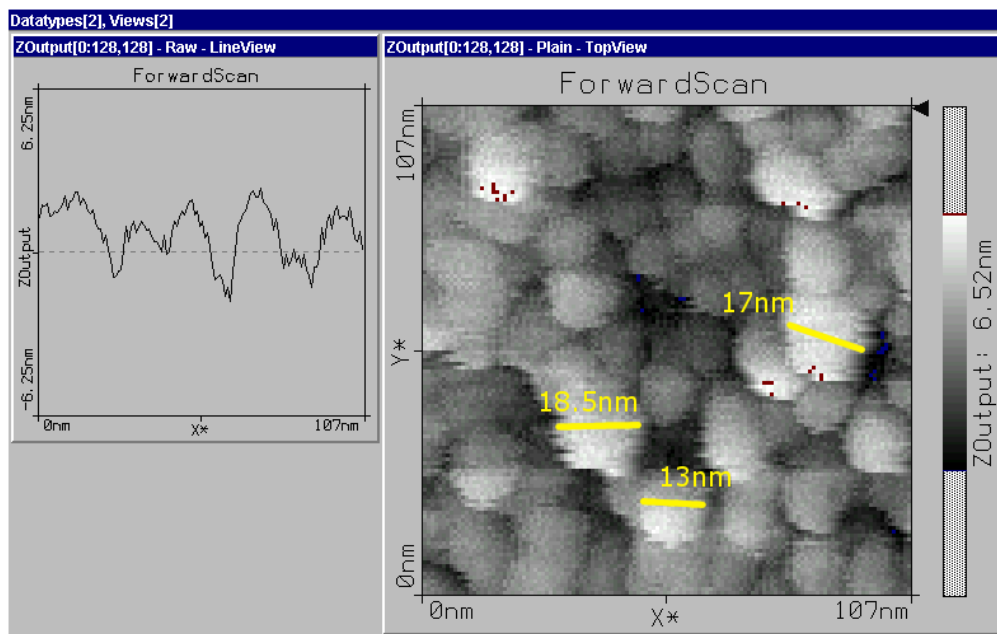
Interessant ist hier allerdings auch die nebenbei im letzten Bild vorgenommene Messung eines Kohlenstoffatom-Durchmessers, welche 77pm ergab, was im Gegensatz zu den Literaturwerten entspricht.

3.4 Gold-Messung

Da wir nun eine Spitze haben, die einigermaßen gut funktionierte, können wir uns jetzt der Messung der Gold-Probe widmen:



Hierbei fällt auf, dass bereits bei einer Auflösung von 107nm eine gute Struktur zu erkennen ist, was jedoch keinesfalls bereits die Goldatome sind! Hierbei handelt es sich um Kristallstrukturen, in denen sich die Goldatome anordnen, welche sich wiederum größtenteils amorph im Festkörper anordnen. Hierbei ist auch Interessant zu beobachten, dass Gold-Atom-Cluster unterschiedliche Größe besitzen. Da die Helligkeit in etwa gleich ist, kann man von einer ähnlichen z-Position ausgehen, die gemessenen Durchmesser also vergleichen.



Hier sieht man nun auch, dass wir es mit einem Metall zu tun haben: Obwohl die grobe Kontur der Kristallstruktur scharf dargestellt ist, kann man keine neuen Details auf dessen Oberfläche erkennen. Dies ist einfach dadurch begründet, dass Metalle

ihre Valenz-Elektronen intern dem gesamten Gitter zur Verfügung stellen, es also eine Elektronenwolke gibt. Da wir jedoch einen Stromunterschied messen wollen, den wir auf einen Ladungsdichte- und somit einen Masseunterschied zurückführen können, führt eine solche Ladungsdichten-Besonderheit zu einer Messung einer homogen glatten Oberfläche der Goldgitter, egal wie hoch wir auflösen.

3.5 Fehlerursachen im Versuch

Da wir beim Versuch mit Graphen sowohl eine starke Stauchung, als auch eine Abweichung vom Literaturwert ermittelt haben, sollten wir kurz auf mögliche Fehlerursachen eingehen:

Die Spitze wurde per Hand und „auf gut Glück“ angefertigt, besitzt also möglicherweise zu breite oder Doppelspitzen. Dies führt unter anderem zu Verzerrungen, Sprüngen und Verpixellungen der Aufnahmen.

Eine unreine Objektoberfläche, etwa durch Fusseln oder Staub, könnte dafür sorgen, dass die Messung verfälscht wird. Da hier weder in einem Reinraum, noch in einem Vakuum gearbeitet wurde, ist dies auch höchstwahrscheinlich.

Der thermische Drift beschreibt die Längenänderung durch Temperaturschwankungen, was in einem nicht-klimatisierten Raum auch sehr wahrscheinlich eintritt. Dies kann auch zu Stauchungen in der Messung führen, da die Probe ihre Ausdehnung während des Rasterns ändern kann.

Bodenvibrationen sind recht schwer vermeidbar, dafür allerdings meist leicht abschirmbar. Obwohl im Versuch versucht wurde, den Tisch während der Messungen nicht zu berühren, kann ein Auftreten oder Hinsetzen bereits zu einer Schwankung führen, die möglicherweise in einer Stauchung der Messung ausartet, eventuell jedoch auch in einer Beschädigung der Spitze. Im Versuch diente ein Schaumstoff-Untersetzer als Abschirmmaßnahme.