

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Theoretische Grundlagen | 2 |
| 1.1 | Das Bändermodell[3] | 2 |
| 1.2 | Der Tunneleffekt [5] | 3 |
| 1.3 | Das Rastertunnelmikroskop[1] | 3 |
| 1.4 | Gitterstruktur [1] | 4 |
| 2 | Versuchsaufbau und -durchführung | 6 |
| 3 | Auswertung | 8 |
| 3.1 | Graphit | 8 |
| 3.1.1 | Bestimmung der Gitterkonstanten | 10 |
| 3.2 | Gold | 11 |
| 3.3 | Molybdänsulfid (MoS ₂) | 12 |
| 4 | Zusammenfassung und Diskussion | 13 |
| 5 | Anhang | 14 |
| 5.1 | Weitere Bilder die zur Auswertung verwendet wurden | 15 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Schematische Darstellung der Bandlücke und der Fermienergie für Metalle, Halbleiter und Isolatoren [4] | 2 |
| 2 | Schematische Darstellung der Wellenfunktion an einer Potentialbarriere | 3 |
| 3 | Gitterstruktur des Graphits[7] | 4 |
| 4 | Schematischer Aufbau des Rastertunnelmikroskops [8] | 6 |
| 6 | Der Filterprozess in 4 Bildern zusammengefasst. | 9 |
| 7 | Eines von vielen Beispielen zur Vermessung der Gitterkonstante | 10 |
| 8 | Annäherung an die Goldprobe. | 11 |
| 9 | Zwei sich doch recht ähnliche Bilder von MoS ₂ jedoch bei unterschiedlicher Polung | 12 |
| 10 | Weitere Bilder die zur Auswertung herangezogen wurden. | 15 |

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Das Bändermodell[3]

Elektronische Energiezustände in einem Einkristall lassen sich durch das Modell eines Elektrons in einem periodischen Potential beschreiben.

Die Atomorbitale jedes Atoms sind gemäß dem Pauli-Prinzip mit je zwei Elektronen mit antiparallelem Spin gefüllt. Diese Elektronen sind im Atomrumpf lokalisiert und tragen nicht zur Leitung bei. Nur die Elektronen in der Valenzschale sind durch Wechselwirkung mit den Nachbaratomen delokalisiert. Bei Isolatoren und Halbleitern ist diese voll besetzt. Allgemein kann dieses Prinzip durch die sogenannte Fermi-Energie quantifiziert werden, welche die maximale Energie ist, die ein Teilchen in einem System ununterscheidbarer Fermionen im Grundzustand bei $T = 0K$ haben kann. Unterhalb dieser Energie sind (bei $T = 0K$) alle Niveaus voll besetzt, oberhalb davon sind sie leer.

Löst man die stationäre Schrödingergleichung für ein Elektron im periodischen Potential, so stellt man fest, dass für die Elektronen nur (quasikontinuierliche) Energien in bestimmten Intervallen erlaubt sind. Diese Intervalle werden Energiebänder genannt. Zwischen dem Valenzband und dem energetisch darüber liegenden Leitungsband befindet sich bei Halbleitern und Isolatoren eine Bandlücke (siehe Abb. 1). Diese Bandlücke kann bei Halbleitern durch Energiezufuhr (Wärme oder elektrische Spannung) überwunden werden, sodass die elektrische Leitung einsetzt. Bei Metallen überlappt das Valenzband mit dem Leitungsband, was ihre gute elektrische Leitfähigkeit erklärt. Die Fermi-Energie befindet sich bei Halbleitern und Isolatoren etwa in der Mitte der Bandlücke und kann bei Halbleitern durch Dotierung in Richtung des Valenzbandes oder des Leitungsbandes verschoben werden.

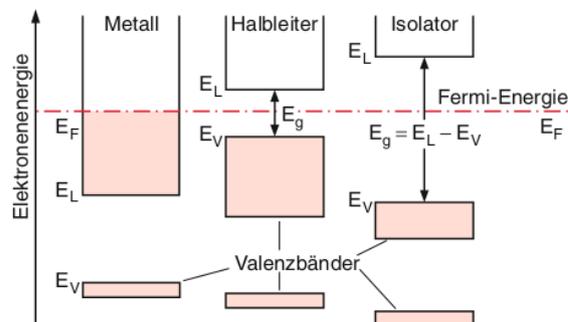
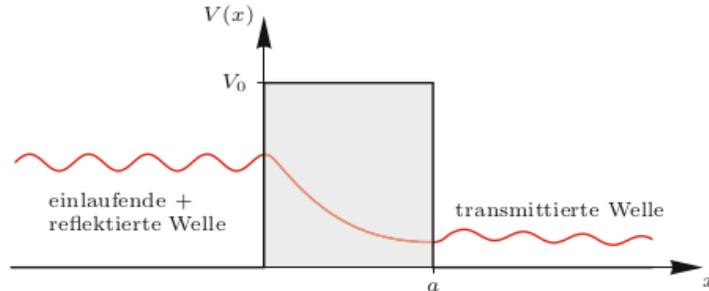


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bandlücke und der Fermienergie für Metalle, Halbleiter und Isolatoren [4]

1.2 Der Tunneffekt [5]

Ein wichtiges eindimensionales Potentialproblem der Quantenmechanik ist die Potentialbarriere. Sie ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.



[6]

Abbildung 2: Schematische Darstellung der Wellenfunktion an einer Potentialbarriere

Löst man die stationäre Schrödingergleichung für eine rechteckförmige Potentialbarriere der Höhe V_0 und Breite a für ein von links einfallendes Teilchen mit Masse m und Energie E , ($0 < E < V_0$), so erhält man für die Transmissionswahrscheinlichkeit:

$$T \propto \exp\left(-2a \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}\right) \quad (1)$$

Dies führt zu einem messbaren Tunnelstrom. Dieser Effekt wird Tunneffekt genannt und ist ein rein quantenphysikalisches Phänomen - ein klassisches Teilchen mit Energie E wäre nicht in der Lage, die Potentialbarriere zu überwinden.

1.3 Das Rastertunnelmikroskop[1]

In einem Rastertunnelmikroskop macht man sich den Tunneffekt zunutze. Eine Metallspitze wird an die Oberfläche der zu untersuchenden Probe bis auf eine kleine Entfernung ($\leq 1\text{nm}$) angenähert. Zwischen Metallspitze und Probe liegt eine Spannung an. Die dünne Luftschicht zwischen Spitze und Probe stellt hier die Potentialbarriere dar, durch die Elektronen tunneln können. Dies kann als Tunnelstrom gemessen werden, welcher proportional zur Transmissionswahrscheinlichkeit (Gl. 1) ist. Die Probenoberfläche muss dazu natürlich elektrisch leitfähig sein.

Mit der Spitze wird die Probe rasterförmig abgefahren, wodurch eine atomare Auflösung ($\geq 1\text{\AA}$) der Oberflächenstruktur erreicht werden kann. Die Auflösung hängt jedoch stark von der Qualität der Spitze ab: sie sollte nach Möglichkeit an ihrem Ende aus nur einem Atom bestehen.

Da der Tunnelstrom nach Gl. 1 exponentiell mit größerer Entfernung abnimmt, führt eine Änderung des Abstandes zwischen Spitze und Probe um 1\AA zu einer Änderung des Tunnelstroms um etwa eine Größenordnung. Durch Messung des Tunnelstroms in Abhängigkeit des Ortes der Spitze kann man also ein dreidimensionales Bild der Oberflächenstruktur aufnehmen.

Im **Constant Current Mode** wird der Tunnelstrom durch Regelung des Abstandes zwischen Spitze und Probe konstant gehalten. So bildet man die Zustandsdichte am Fermi-Niveau ab, welche als Topographie der Oberfläche interpretiert werden kann.

Im **Constant Height Mode** wird die Spitze in einer konstanten Höhe über die Oberfläche bewegt und dabei der Tunnelstrom gemessen. Diese Messmethode eignet sich nur für atomar glatte Oberflächen (Gefahr des Spitzen-Proben-Kontaktes), erlaubt jedoch ein Abtasten der Probe mit hoher Geschwindigkeit.

1.4 Gitterstruktur [1]

Die in diesem Versuch untersuchten Feststoffe sind Einkristalle, das heißt dass die Position der Atome im Kristall durch ein periodisches Gitter von Raumpunkten beschrieben werden kann. Kann ein solches Gitter durch Translation einer sogenannten Einheitszelle konstruiert werden, so spricht man von einem Translationsgitter. Die Seitenlängen der Elementarzelle heißen Gitterkonstanten.

Graphit, eine natürlich vorkommende Form des Kohlenstoffs, ist ein Halbmetall und aus einatomigen Schichten (Graphen genannt) aufgebaut, innerhalb derer die Kohlenstoffatome hexagonal angeordnet sind. Innerhalb der Schichten ist Graphit elektrisch leitend, orthogonal dazu ist es ein Isolator.

Die Sechsecke zweier benachbarter Graphenschichten sind so gegeneinander versetzt, dass ein Atom in seiner Nachbarschicht entweder auf Höhe einer Leerstelle (β -Atom) oder eines anderen Atoms ist (α -Atom, siehe Abb. 3). Die verschiedenen Bindungsverhältnisse sorgen dafür, dass die Elektronen der α -Atome eine niedrigere Energie haben als die der β -Atome. Dadurch wird an den β -Atomen ein höherer Tunnelstrom gemessen, was bei der Rastertunnelmikroskopie zu einer eher Dreieckförmigen Struktur im Bild führt.

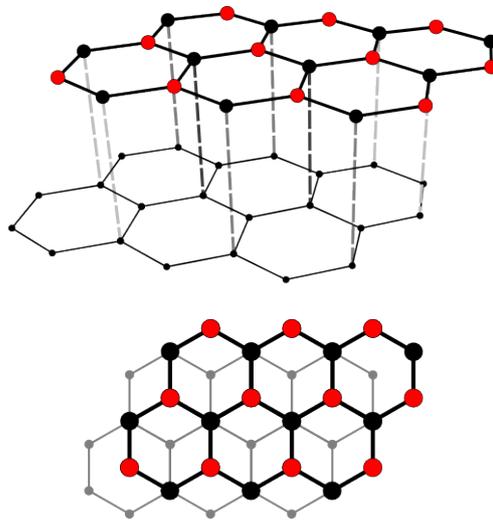


Abbildung 3: Gitterstruktur des Graphits[7]

Gold besitzt als Metall keine Bandlücke, sodass sich Elektronen zwischen den Valenzbändern der Atome bewegen können. Mit dem Rastertunnelmikroskop kann daher nur die Elektronendichte der höchstbesetzten Zustände dieses Bandes betrachtet werden, deren Modulationen typischerweise in einer Größenordnung um 0.1\AA liegen. Daher kann in diesem Versuch keine atomare Auflösung der Goldoberfläche erwartet werden.

Molybdänsulfid (MoS_2) besteht, ähnlich wie Graphit, aus Schichten. Dabei wechseln sich Schwefel- und Molybdänschichten ab. MoS_2 ist ein Halbleiter. Je nachdem, ob eine positive oder negative Spannung an der Spitze des Rastertunnelmikroskops angelegt wird, erhält man daher zwei unterschiedliche Bilder: Bei negativer Spannung tunneln Elektronen von der Spitze ins Valenzband des MoS_2 , bei positiver Spannung tunneln Elektronen aus dem Leitungsband in die Spitze.

2 Versuchsaufbau und -durchführung

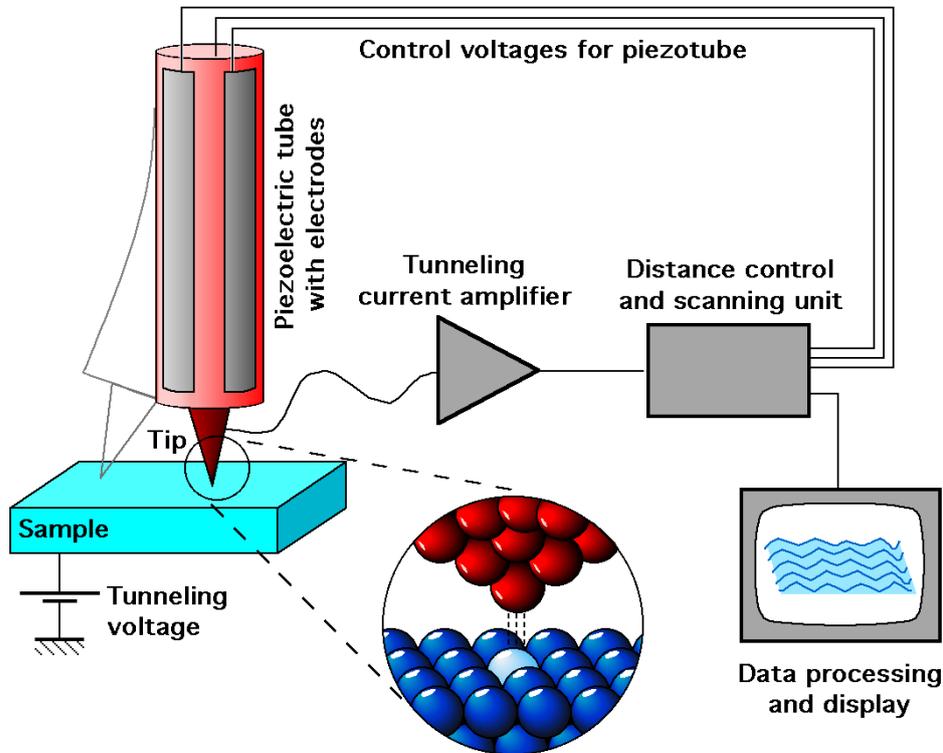


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Rastertunnelmikroskops [8]

In diesem Versuch wird das Rastertunnelmikroskop Easyscan 2 der Firma Nanosurf verwendet. Der Messkopf ist schwingungsgedämpft gelagert und mit einer Steuerungseinheit verbunden. Die Steuerungseinheit ist mit einem PC verbunden, an dem mit der Software Easyscan 2 einerseits die Regelparameter für den Messkopf eingestellt und andererseits die aus den Messdaten zusammengesetzten Aufnahmen der Oberflächenstruktur der Probe betrachtet werden.

Am Messkopf befindet sich eine Vertiefung, in die als Probenhalterung ein Metallzylinder mit Magnet eingelegt werden kann. Mit diesem Magnet werden die zu untersuchenden Proben am Zylinder befestigt.

Dem Versuch liegt eine mit Schaumstoff beklebte Pappkiste bei, die, über den Messkopf gestellt, der Schalldämpfung des Aufbaus dienen soll.

Als Tastspitze dient ein Platin-Iridium-Draht, aus dem mit Hilfe einer Schneidezange durch gleichzeitiges Zudrücken und Wegziehen der Zange eine sehr dünne (möglichst einatomige) Spitze hergestellt werden kann.

Der Abstand zwischen Spitze und Probe kann am PC manuell grobverstellt und durch die automatische Annäherungsfunktion der Software fein eingestellt werden. Der Zielabstand der Annäherungsfunktion kann durch Einstellung der Spannung zwischen Spitze und Probe sowie der Tunnelstromschwelle eingestellt werden. Nach erfolgter Feinannäherung kann durch eine Kontrollleuchte an der Steuerungseinheit überprüft werden, ob die Annäherung erfolgreich war.

Die rasterförmige Abtastung der Probenoberfläche erfolgt automatisch. Hierbei kann

der zu vermessende Bereich, die Geschwindigkeit, die Anzahl der Bildpunkte pro Rasterlinie und die Rotation des am PC erzeugten Bildes eingestellt werden.

Es liegen zur Untersuchung drei verschiedene Proben bereit: Graphit, Goldfolie und Molybdänsulfid. Zu jeder Probe werden mit dem Rastertunnelmikroskop Aufnahmen der Oberflächenstruktur in verschiedenen Bildgrößen aufgenommen.

Die Graphit- und die Molybdänsulfidprobe können mit Tesafilm abgezogen werden, um eine glatte Oberfläche zu erreichen.

Zur präzisen Einstellung der Position der Spitze dienen Piezostellelemente. Diese bestehen aus einem sogenannten Piezokristall, dessen Eigenschaft, sich unter einer angelegten Spannung zu verformen, ausgenutzt wird um die Position der Nadel im Pikometer-Bereich einstellen zu können.

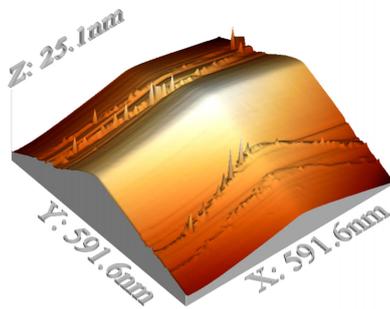
Zur **Datenauswertung** wird die Software WSxM [9] verwendet, die es erlaubt, das aufgenommene Bild durch Fouriertransformation in den k-Raum zu transformieren, wo es von störenden Frequenzen befreit und zurücktransformiert werden kann.

3 Auswertung

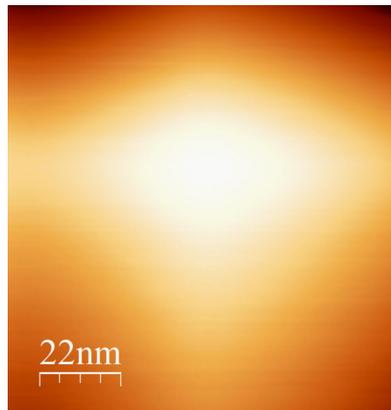
In der Auswertung beschränken wir uns auf Bilder von brauchbarer Qualität.

3.1 Graphit

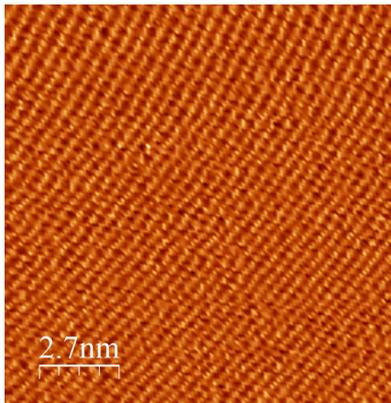
Für die Messungen von Graphit haben wir einen Spitzenstrom von 1 nA und eine Spannung von 49 mV gewählt. Wir maßen eine Linie in 26 ms und nahmen 128 Pixel pro Linie auf.



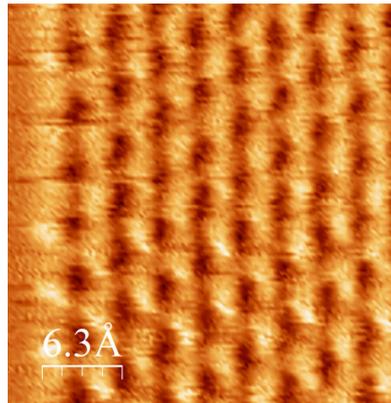
a) 3D Aufnahme einer Fläche mit Seitenlänge 591 nm



b) 2D Aufnahme einer Fläche von 111 nm²



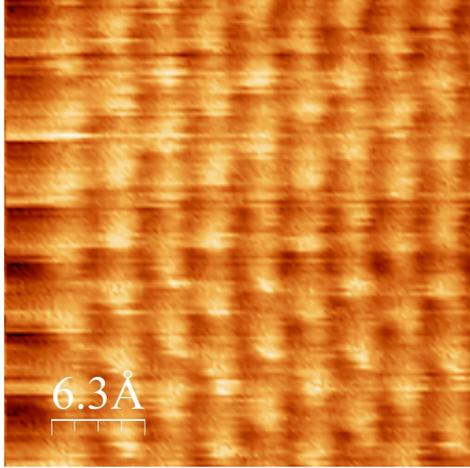
c) 2D Aufnahme einer Fläche von 13.3 nm²



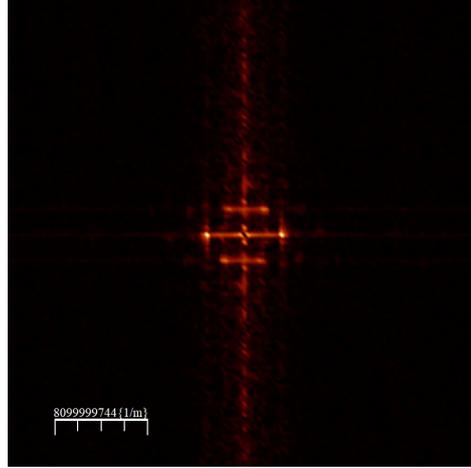
d) Ein sehr gut aufgelöstes Bild mit einer Kantenlänge von rund 3 nm

In den obigen beiden Bildern c und d, kann man die atomare Struktur bereits sehr gut erahnen. Um ein noch schärferes Bild für die Auswertung zu erhalten, wurde

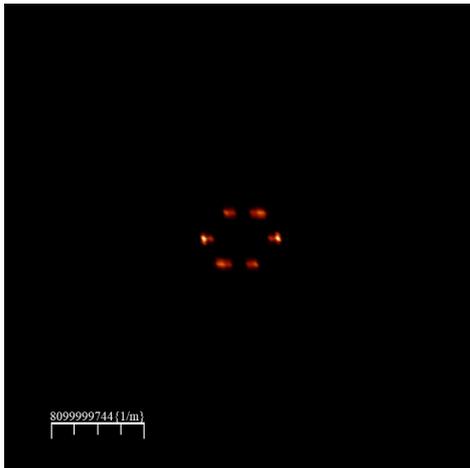
eine Filterung im Fourierraum durchgeführt. Die folgenden Bilder beschreiben den Prozess der Filterung:



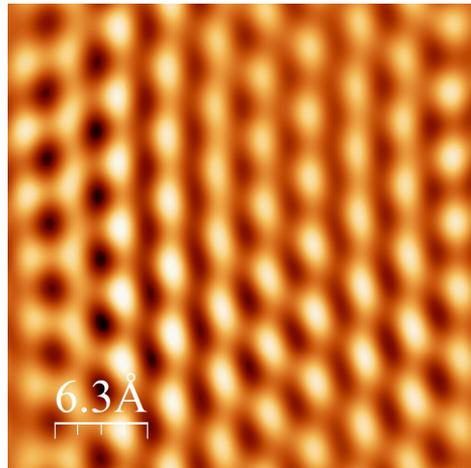
a) Das zu filternde Bild



b) Die Fouriertransformierte ungefiltert



c) Gefilterte Fouriertransformation

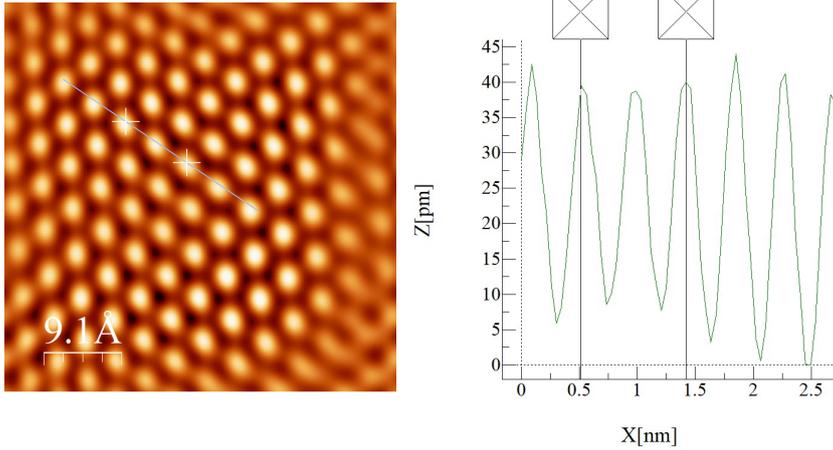


d) Rücktransformiertes, gefiltertes Bild

Abbildung 6: Der Filterprozess in 4 Bildern zusammengefasst.

3.1.1 Bestimmung der Gitterkonstanten

Wir können nun mit Zuhilfenahme von Bild 6d die Gitterkonstante von Graphit K bestimmen. Hierfür haben wir verschiedene Bilder aus unserem Datenrepertoire mit *WSxM* gefiltert und mit der eingebetteten Profilfunktion von *WSxM* vermessen. Weitere Bilder finden sich im Anhang unter 5.1



a) Eine Gefilterte Aufnahme von Graphit aus dem Rastertunnelmikroskop

b) Das Höhenprofil zu Bild 7a

Abbildung 7: Eines von vielen Beispielen zur Vermessung der Gitterkonstante

So, wie in 7 gezeigt, wurden 14 verschiedene Stichproben gemacht. Die Gitterkonstante errechnet sich dann aus der gemessenen Strecke zwischen zwei Maxima, geteilt durch die Anzahl aller Maxima in diesem Bereich, sprich:

$$G = \frac{\Delta X}{N} \quad (2)$$

Wir konnten aus Tabelle 1 (im Anhang) einen Mittelwert \overline{G} sowie den Statistischen Fehler auf den Mittelwert bestimmen. Die Formel für den Fehler lautet:

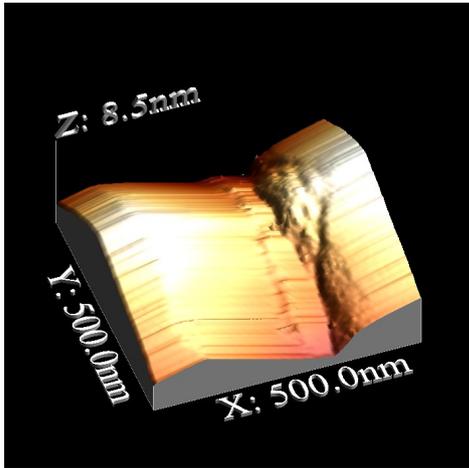
$$s_{\overline{G}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N (\overline{G} - G_i)^2}{N(N-1)}} \quad (3)$$

Als Gitterkonstante wurde dann der folgende Wert bestimmt:

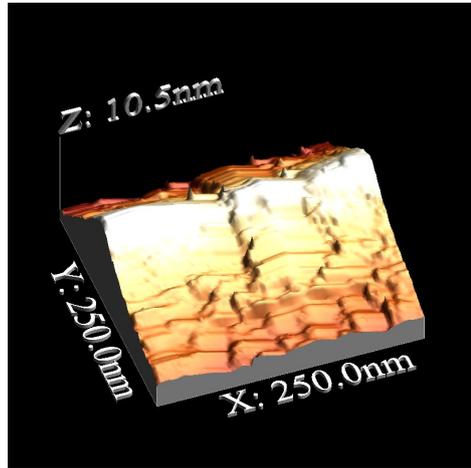
$$G_{Graphit} = (2,77 \pm 0,11) \text{Å} \quad (4)$$

3.2 Gold

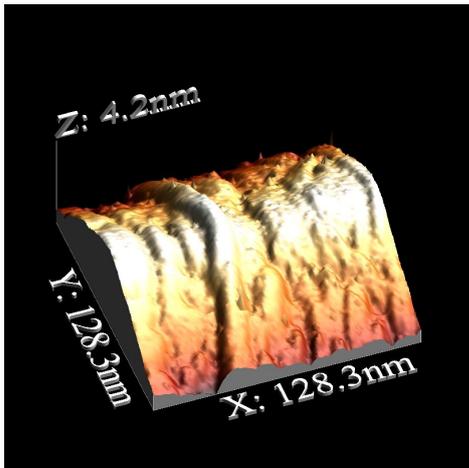
Für Gold haben wir die anliegende Spannung zwischen Spitze und Probe auf 0.6 V erhöht und den Strom auf 0.2 nA reduziert um ein "besseres" Bild zu bekommen. Wir nahmen 128 Pixel / Linie auf wobei eine Linie in 0.1 s abgefahren wurde. Mit der halbwegs annehmbaren Spitze konnten wir die folgenden Bilder aufnehmen:



a) Eine Aufnahme der Goldprobe in 3D dargestellt 500 nm X 500 nm



b) Eine Aufnahme der Goldprobe in 3D dargestellt 250 nm X 250 nm



c) Eine Aufnahme der Goldprobe in 3D dargestellt 128 nm X 128 nm

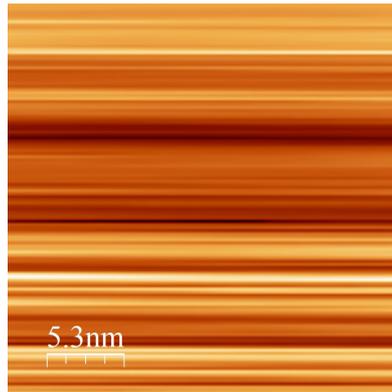
Abbildung 8: Annäherung an die Goldprobe.

Es ist uns aufgrund von mangelnden Vergleichen nicht möglich zu determinieren, ob diese Bilder etwas taugen. Es war bei der Goldprobe ohnehin keine atomare Auflösung zu erwarten. Bei dem Versuch noch näher heran zu zoomen sind uns leider keine brauchbaren Aufnahmen mehr gelungen. Daher beließen wir es bei einem minimalen Ausschnitt von ~ 100 nm.

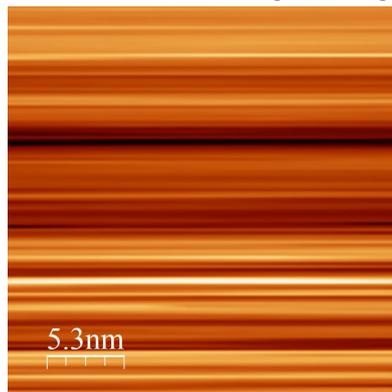
3.3 Molybdänsulfid (MoS₂)

Trotz vieler Versuche, ein klares Bild unserer Molybdänsulfid Probe zu machen haben wir lediglich die folgenden zwei Bilder bei verschiedenen Spannungen aufgenommen. Allerdings sei zu erwähnen, dass die Probe bereits sehr abgenutzt und lediglich ein Rest MoS₂ auf der Klebefläche aufzufinden und quasi unmöglich mit der Spitze anzufahren war.

Wir verwendeten Spannungen von ± 80 mV und einen Strom von ± 0.5 nA



a) Eine Versuchte Aufnahme von MoS₂ mit positiver Spannung und Strom



b) Eine Versuchte Aufnahme von MoS₂ mit negativer Spannung und Strom

Abbildung 9: Zwei sich doch recht ähnliche Bilder von MoS₂ jedoch bei unterschiedlicher Polung

Die Ähnlichkeit dieser Bilder lässt darauf schließen, dass entweder unsere Spitze kaputt ging oder wie bereits oben erwähnt wir nicht die Probe sondern den Kleber eben jener gemessen haben. Zudem fehlte uns die Zeit und das Material um eine neue Spitze für neue Messungen zu "ziehen".

4 Zusammenfassung und Diskussion

Im ersten Versuchsteil konnte anhand der gefilterten Bilder die Gitterkonstante für Graphit auf

$$G_{Graphit} = (2,77 \pm 0,11) \text{ \AA}$$

bestimmt werden. Der Literaturwert aus [10] beträgt:

$$G_{Graphit_{Lit}} = 2,463 \text{ \AA}$$

Die Messwerte bestätigen also den Literaturwert in drei Standardabweichungen unseres Fehlers.

Die meist doch eher schlechte Qualität der Bilder lässt sich sehr wahrscheinlich auf einen unzureichenden Spitzen-Radius zurückführen. Hat eine Spitze mehr als nur ein Atom oder gar zwei Spitzen, so ist der aufgezeichnete Tunnelstrom verfälscht und somit die Ergebnisse nicht wahrheitsgemäß.

Wie bereits in 3.3 beschreiben, war es uns nicht möglich ein gescheites Bild von MoS₂ aufzunehmen. Dies lag in erster Linie an mangelndem Material sowie an der quasi nicht vorhandenen Probe.

Im großen und ganzen sei jedoch gesagt, dass, wenn die beiden vorherigen Punkte eliminiert werden könnten, mit dem Rastertunnelmikroskop gute Ergebnisse zur Bestimmung von Gitterkonstanten sowie zur Erforschung von Oberflächenstrukturen erreicht werden können.

5 Anhang

| ΔX [nm] | N | G_i [Å] | $\bar{G} - G_i$ [Å] |
|--------------------|---|--------------|------------------------|
| 2,004 | 6 | 3,340 | 0,321 |
| 2,237 | 8 | 2,796 | 0,001 |
| 2,258 | 8 | 2,823 | 0,002 |
| 2,195 | 8 | 2,744 | 0,001 |
| 1,196 | 4 | 2,990 | 0,047 |
| 0,857 | 3 | 2,857 | 0,007 |
| 1,234 | 4 | 3,085 | 0,097 |
| 0,850 | 3 | 2,833 | 0,004 |
| 0,419 | 2 | 2,095 | 0,460 |
| 1,023 | 3 | 3,410 | 0,405 |
| 0,503 | 2 | 2,515 | 0,067 |
| 0,480 | 2 | 2,400 | 0,140 |
| 0,423 | 2 | 2,115 | 0,434 |
| 0,848 | 3 | 2,827 | 0,003 |

Tabelle 1: unsere Messergebnisse aus den Einzelmessungen zur Bestimmung der Gitterkonstanten von Graphit

5.1 Weitere Bilder die zur Auswertung verwendet wurden

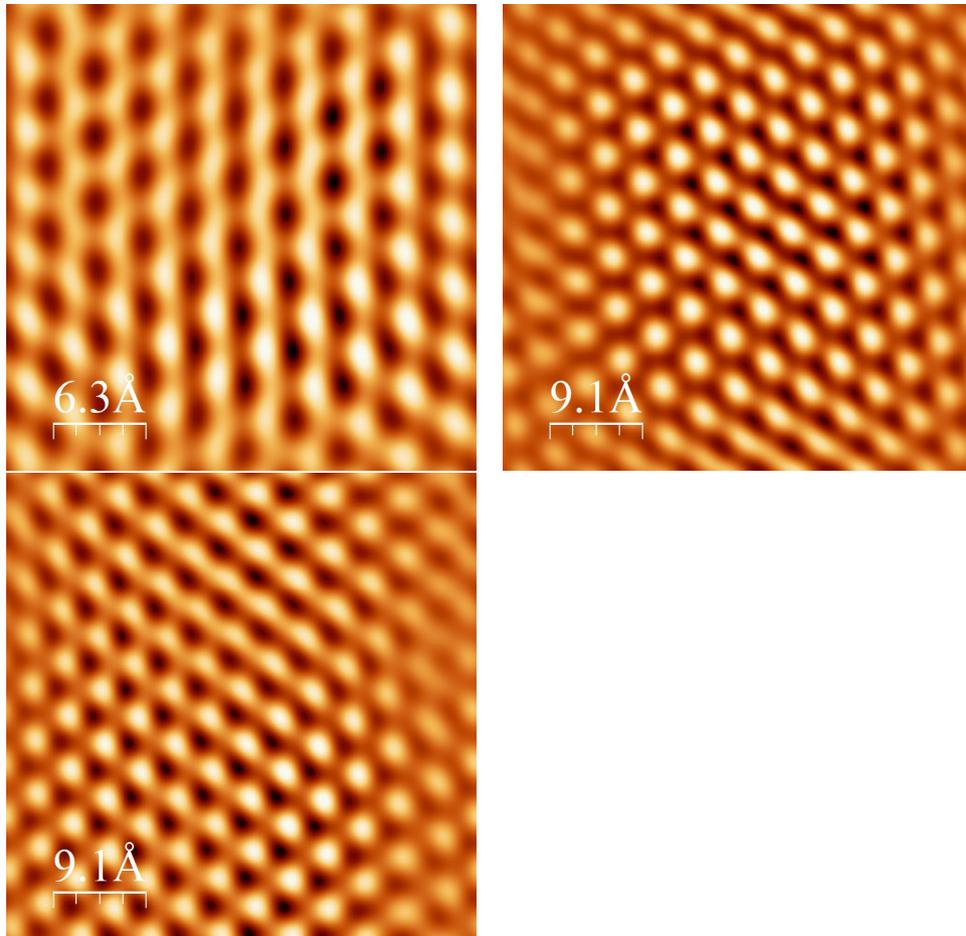


Abbildung 10: Weitere Bilder die zur Auswertung herangezogen wurden.

Literatur

- [1] Ritzmann, Dieter. *Einrichtung eines Versuchs: Rastertunnelmikroskopie für das Fortgeschrittenen-Praktikum 2*, Zulassungsarbeit Feb. 1994, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
- [2] Koehli, M. *Versuchsanleitung, Fortgeschrittenen Praktikum Teil 1, Rastertunnelmikroskop, Universität Freiburg, 7. Oktober 2013.*
- [3] Demtröder, Wolfgang: *Experimentalphysik III* 5. Auflage Springer Verlag Berlin Heidelberg
S. 428ff.
- [4] Demtröder, Wolfgang: *Experimentalphysik III* 5. Auflage Springer Verlag Berlin Heidelberg S. 446, Abb. 14.4
- [5] Bartelmann, Matthias / Feuerbacher, Björn / Krüger, Timm / Lüst, Dieter / Rebhan, Anton / Wipf, Andreas : *Theoretische Physik*. 1. Auflage Springer Verlag Berlin Heidelberg 2015.
S. 857ff.
- [6] Bartelmann, Matthias / Feuerbacher, Björn / Krüger, Timm / Lüst, Dieter / Rebhan, Anton / Wipf, Andreas : *Theoretische Physik*. 1. Auflage Springer Verlag Berlin Heidelberg 2015.
S. 857, Abb. 26.4
- [7] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/54/GraphitGitter4.png>
- [8] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f9/ScanningTunnelingMicroscope_schematic.png
- [9] WSxM-A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology
I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero and A.M. Baró. Review of Scientific Instruments 78, 013705 (2007)
- [10] <https://www.mindat.org/min-1740.html>