

Rastertunnelmikroskopie

Institut für Physik – Humboldt-Universität zu Berlin

Maximilian Dreyer¹ (573838), Hannes Vogel² (573003)

¹dreyermq@physik.hu-berlin.de, ²vogelhaq@physik.hu-berlin.de

28. Januar 2019

Abstract In diesem Versuch wird das Verhalten von zweidimensionalen organischen Molekülkristallen an der Fest/Flüssig-Grenzfläche zu Graphit bestimmt. Dazu wurden das Graphit-Substrat sowie Arachinsäure ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$) und C_{12} -Hexabenzocoronene (C_{12} -HBC) mit einem Rastertunnelmikroskop untersucht. Für die Arachinsäure konnte eine Lamellenbreite von $\Delta L = (2,75 \pm 0,11) \text{ nm}$ und ein molekularer Abstand $\Delta A = (468,7 \pm 1,9) \text{ nm}$ sowie ein Winkel zwischen Molekül- und Graphitachse von $(59 \pm 4)^\circ$ bestimmt werden. Bei der Abbildung von HBC konnten zwei Kristallstrukturen sowie verschiedene Domänen abgebildet werden.

1 Grundlagen

Rastertunnelmikroskop Liegt zwischen einer metallischen Spitze und einem leitenden Substrat eine Spannung an, so fließt bei direktem Kontakt ein Strom. Wird die Spitze vom Substrat entfernt, so befindet sich Luft als Isolator zwischen den Materialien und es sollte kein Strom mehr fließen. Mithilfe des Tunneleffekts können die Elektronen bei kleinem Abstand (einige Nanometer) diese Potentialbarriere überwinden und ein Strom ist messbar. Dieser Prozess ist in Abb. 1 dargestellt.

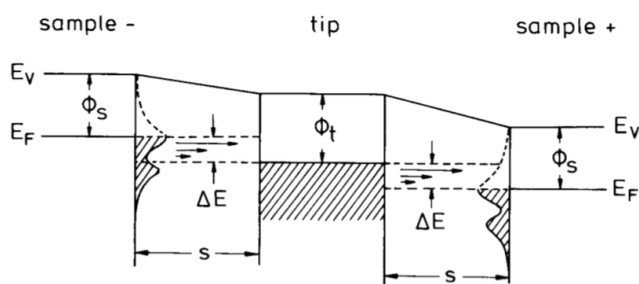


Abbildung 1 Schematische Darstellung eines Energiediagramms für den Tunnelkontakt zwischen einer metallischen Spitze und einer adsorbatbedeckten Metalloberfläche. Linker Tunnelkontakt: negatives Probenpotential; rechter Tunnelkontakt: positives Probenpotential. Aus [1], S.42.

Aus theoretischen Überlegungen [3] folgt für die gemessene Stromstärke die Beziehung

$$I \propto \exp(-2\kappa s) \quad (1)$$

wobei s den Abstand zur Probe und κ die Abklinglänge beschreibt. Für typische Materialien ergibt sich, dass ein Abstand von einem Angström zu einem, um eine Größenordnung kleineren, Strom führt [3]. Dadurch kann mit Rastertunnelmikroskopen (RTM) eine Auflösung im atomaren Bereich erzielt werden.

Zur Untersuchung der Topographie einer Probe, wird diese mit der Spitze abgerastert und der Tunnelstrom über einen Regelungskreis mit Piezoelementen konstant gehalten. Bei einem idealen Regler, ist das Stromsignal konstant (*constant gap width mode* – CGM). Andererseits ergibt sich ein hoher Kontrast im Strombild, wenn die Höhe nahezu konstant gehalten wird, bzw. der Regler sehr langsam ist (*constant height mode* – CHM).

Moiré-Muster In dem Versuch wird als leitendes Substrat Graphit (Gitterstruktur siehe Abb. 2) verwendet.

Durch Hinzufügen zweidimensionaler organischer Molekülkristalle (hier Arachinsäure) in flüssiger Lösung, kann eine geordnete Lamellen-Struktur (siehe Abb. 3) von molekularen Stäbchen beobachtet werden.

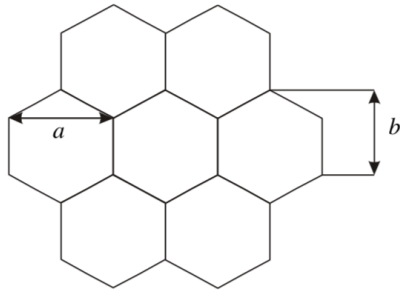


Abbildung 2 Schematische Darstellung der Gitterstruktur von Graphit mit $a = 246 \text{ pm}$ und $b = \frac{\sqrt{3}}{2}a$. Aus [3].

Bei nicht einfach kommensurablen Packungen von Alkylketten bildet sich neben dem lamellaren Muster ein intralamellares Muster (Moiré-Muster) aus.

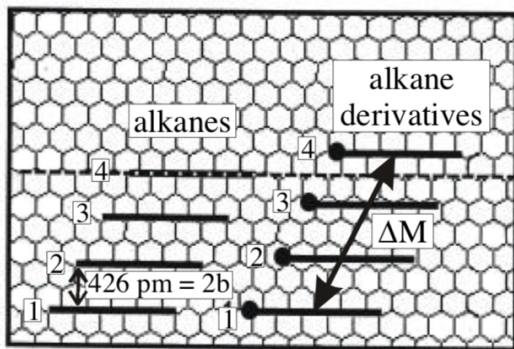


Abbildung 3 Schematische Darstellung des Modells einer einfach kommensurablen und nicht einfach kommensurablen Packung von Alkylketten auf Graphit. b bezeichnet den Abstand der parallelen Graphitachsen, ΔM bezeichnet die Moiré-Periode. Aus [3].

Aufgrund von funktionalen Gruppen wird mehr Platz benötigt und die Stäbchen sitzen erst nach einer Moiré-Periode ΔM wieder an einem äquivalenten Adsorptionsplatz. Somit variiert der Kontrast im aufgenommenen Bild mit dieser Periode. Der molekulare Abstand kann aus der Periode wie folgt bestimmt werden:

$$\Delta A = \frac{2x + 1}{x} b. \quad (2)$$

Dabei beschreibt x die Anzahl der Molekülketten innerhalb einer Moiré-Periode und b den Abstand der parallelen Graphitachsen.

2 Versuchsaufbau

Im Laufe des Versuches werden zwei verschiedene Rastertunnelmikroskope verwendet: *easyScan STM* (Fa. Na-

nosurf AG, Schweiz) und eine Eigenanfertigung der AG Physik von Makromolekülen am Physikinstitut der Humboldt-Universität zu Berlin (im Folgenden als RTM II bezeichnet). Mit dem *easyScan STM* erfolgt die Messung am Graphitsubstrat. Durch das RTM II werden außerdem Arachinsäure und C_{12} -Hexabenzocoronen (HBC) untersucht.

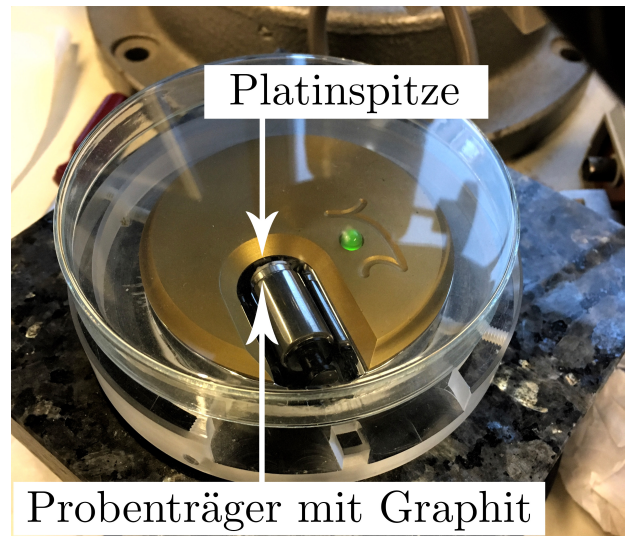


Abbildung 4 Versuchsaufbau für *easyScan STM*. Der Probenträger wird aufgelegt und kann über Piezoelemente an die Spitze herangefahren werden. Die Platinspitze befindet sich hinter dem Träger.

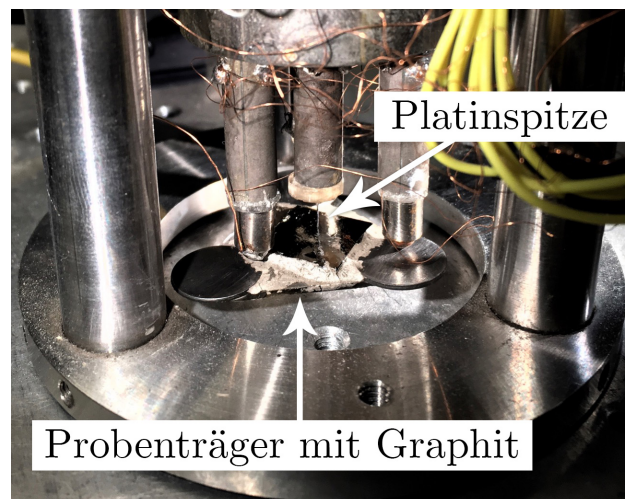


Abbildung 5 Versuchsaufbau für RTM II. Der Probenträger wird über drei Magnetstifte gehalten und kann über Piezoelemente sowie Millimeterschrauben in der Höhe und Position variiert werden. Die Platinspitze befindet sich dicht an der Probe.

3 Versuchsdurchführung

Die Durchführung folgt dem Skript. Zunächst wird Graphit mit dem *easyScan STM* im CGM untersucht. Für beide Rastertunnelmikroskope wird als Spitze ein Platindraht genutzt, der im Winkel von 45 Grad geschnitten und manuell justiert wird. Zur Untersuchung muss ein geeigneter Bereich auf dem Substrat mit wenig Störstellen gefunden werden. Der Tunnelkontakt und die Qualität der Messung hängen stark von der gemessenen Spitze ab. Zusätzlich können bereits Temperaturschwankungen in der Größenordnung 0,1 K zu Längenänderungen des Probenhalters im Bereich von einigen Nanometern [2] sowie Drift des Substrats führen. Um Temperatureinflüsse zu verringern, erfolgen Messungen nach einem längeren Zeitraum, damit das Mikroskop und das Substrat im thermischen Gleichgewicht stehen.

RTM II besitzt drei Probenhalter mit piezoelektrischer Führung. Dadurch wird thermischer Drift in zwei Richtungen verhindert. Zur Annäherung der Spitze an das Substrat werden die Probenhalter manuell gesteuert. Zusätzlich zur angelegten Spannung können Pulse im Bereich von 4 bis 10 V erzeugt werden, welche die Form der Spitze beeinflussen sowie zu einer veränderten Molekülorganisation an der Oberfläche führen. Zur Untersuchung von Arachinsäure und HBC wurde jeweils eine Spitze eingesetzt. Danach wird das Graphitsubstrat fixiert und mit einer Pipette die jeweilige Lösung aufgetropft, so dass sich ein Meniskus an der Platinspitze bildet.

4 Messwerte

4.1 Graphit-Substrat

Im Folgenden wird das Graphit-Substrat mit dem *easyScan STM* im CGM- und CHM-Modus untersucht.

4.1.1 CHM-Modus

Im CHM-Modus ist der Kontrast im Strombild möglichst hoch, da die Reglerwerte klein eingestellt werden (I/P-Werte von 9 führen zu einem guten Ergebnis). Aufgrund der größeren Messdauer als im CGM-Modus, wirkt sich der thermische Drift stärker auf die Bildschärfe aus und

die Aufnahme wird verschwommen.

Nach der Messung des Strombildes, erfolgt eine Höhenkorrektur (*line-wise*) und die Fouriertransformation des Bildes wird analysiert. Die Peaks im Fourierraum entsprechen den Periodizitäten des Graphitgitters (siehe Abb. 8), was man anhand der Einheitszelle überprüfen kann (siehe Abb. 6).

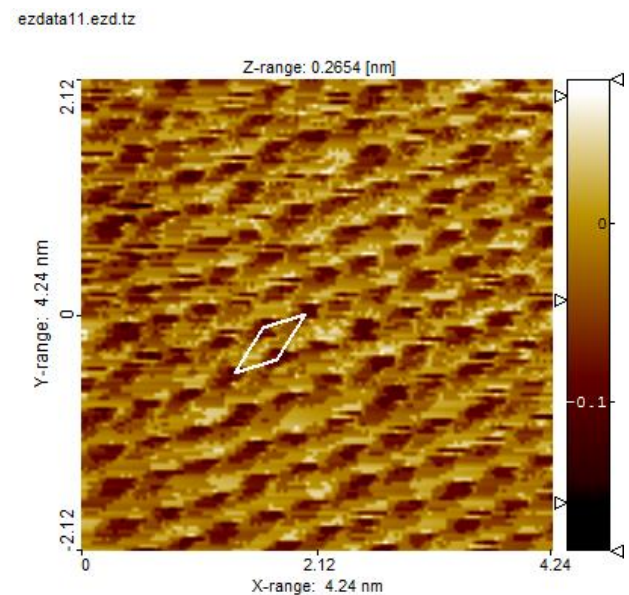


Abbildung 6 Graphit-Aufnahme (CHM) nach Höhenkorrektur und mit dargestellter Einheitszelle.

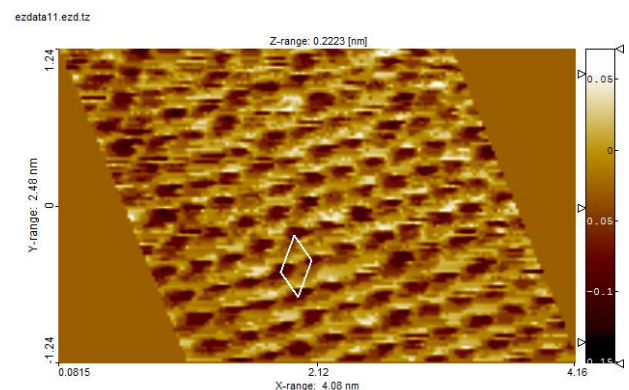


Abbildung 7 Graphit-Aufnahme (CHM) nach Höhenkorrektur und Entzerrung mit dargestellter Einheitszelle.

Mithilfe der bekannten Gitterparameter von Graphit

$$\begin{aligned} a &= 0,246 \text{ nm} \\ b &= 0,246 \text{ nm} \\ \angle(a, b) &= 60^\circ \end{aligned}$$

können die Graphitaufnahmen nun entzerrt (Abb. 7) und zur Korrektur für andere Daten benutzt werden.

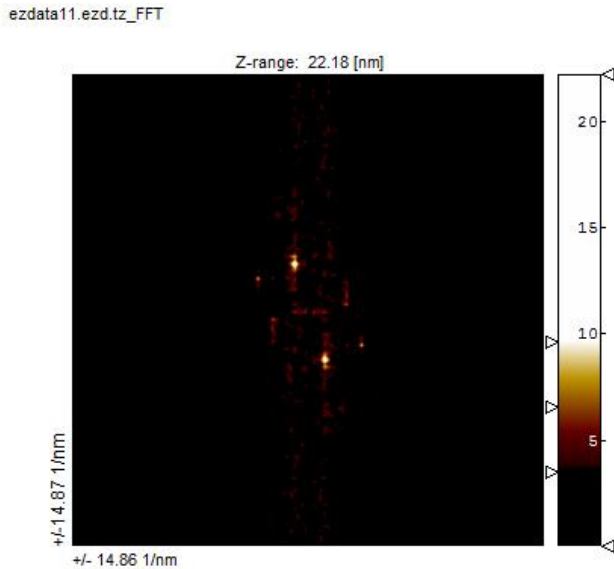


Abbildung 8 Fouriertransformation der Graphit-Aufnahme (CHM) nach Höhenkorrektur. Die Punkte/Peaks entsprechen den Periodizitäten der Graphitgitterstruktur.

4.1.2 CGM-Modus

Im CGM-Modus ist der Kontrast im Bild der Reglerspannung möglichst hoch, da die Reglerwerte groß eingestellt werden (I/P-Werte von 11 führen zu einem guten Ergebnis).

Nach der Aufnahme des Topografiebildes, erfolgt eine Höhenkorrektur (*line-wise*) und die Fouriertransformation des Bildes wird analysiert. Die Peaks im Fourierraum entsprechen den Periodizitäten des Graphitgitters, was man auch hier anhand der sich ergebenden Einheitszelle überprüfen kann (siehe Abb. 9).

Die Unsicherheit für die Bestimmung von Werten aus den entzerrten Bildern wird abgeschätzt, indem die Korrekturparameter eines Bildes auf andere Bilder angewandt werden und anschließend die Einheitszellenparameter bestimmt werden. Somit ergibt sich aus fünf

Anwendungen:

$$\Delta a/a = \Delta b/b = \pm 4\% \quad \frac{\Delta \angle(a, b)}{\angle(a, b)} = \pm 7\%$$

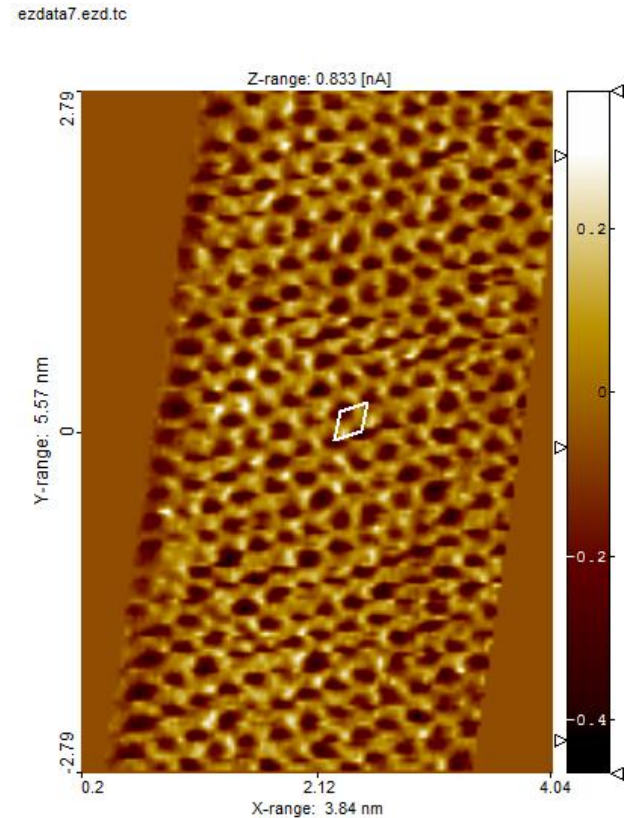


Abbildung 9 Graphit-Aufnahme (CGM) nach Höhenkorrektur und Entzerrung mit dargestellter Einheitszelle.

4.2 Arachinsäure

Bei der Untersuchung von Arachinsäure zeigen sich die in Lamellen geordneten Moleküle. Für die Ermittlung der charakteristischen Parameter der Lamellen wird das aufgenommene Bild vorher entzerrt. Zuerst wird eine geeignete Stelle mit gut sichtbarer Lamellenbildung im CGM-Modus gesucht und anschließend im CGH-Modus das Graphitbild aufgenommen.

Der ermittelte Winkel der Lamellen gegenüber der Graphit-Hauptachse (siehe Abb. 11) beträgt

$$\alpha = (59 \pm 4)^\circ.$$

Dabei wird ausgenutzt, dass die Graphitachse etwa $5,7^\circ$ gegenüber der Horizontalen liegt, wie aus der Bestimmung der Einheitszelle im Graphitbild hervorgeht. Außerdem kann die Lamellenbreite bestimmt werden als

$$\Delta L = (2,75 \pm 0,11) \text{ nm.}$$

indem der Abstand zwischen 10 Lamellen gemessen und anschließend durch 10 geteilt wurde.

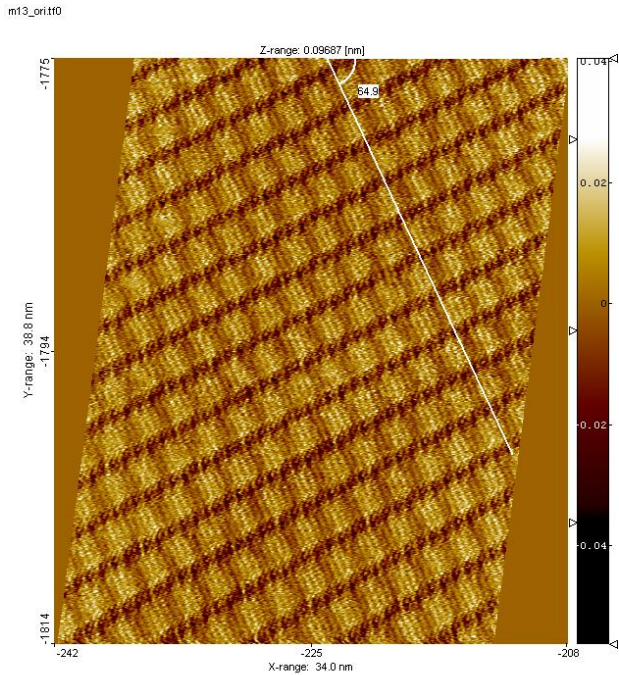


Abbildung 10 Aufnahme der Lamellenstruktur der Arachinsäure im CGM-Modus. Hier wird der Winkel zwischen den Molekülketten und der Horizontalen bestimmt.

Anhand von Abb. 11 kann man deutlich das Moiré-Muster erkennen. In einer Moiré-Periode befinden sich fünf Moleküle. Somit ergibt sich ein Abstand von

$$\Delta A = (468,7 \pm 1,9) \text{ pm}$$

nach Glg. (2), wobei der Fehler aus der Unwissenheit der Genauigkeit des Wertes für Gitterkonstante b resultiert (hier auf $b = (246 \pm 1) \text{ pm}$ abgeschätzt). Andererseits kann auch der Abstand bestimmt werden, indem die Länge zwischen den Ketten in Abb. 11 bestimmt wird. Somit ergibt sich

$$\Delta A = (474 \pm 16) \text{ pm.}$$

Alternativ kann auch aus der Einheitszelle (siehe Abb. 10) der Abstand ΔA sowie ΔL mithilfe der Fouriertransformation bestimmt werden. Es ergeben sich:

$$a = \Delta A = (468 \pm 16) \text{ pm} \quad b = \Delta L = (2,78 \pm 0,12) \text{ nm.}$$

$$\angle(a, b) = (82 \pm 7)^\circ$$

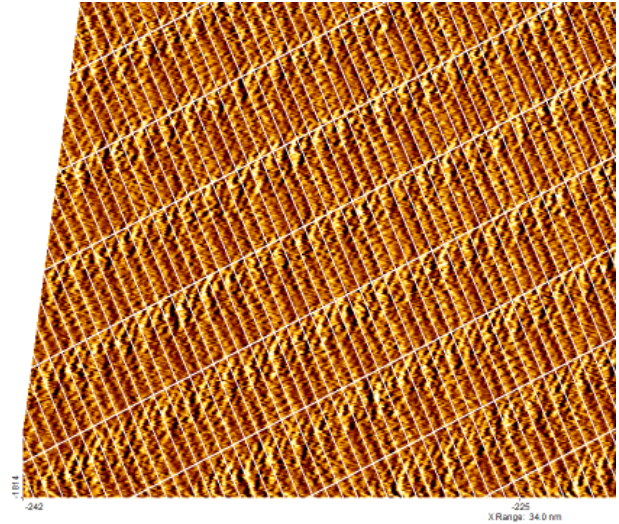


Abbildung 11 Darstellung der Einheitszelle für Arachinsäure im CGM-Modus.

4.3 C₁₂-Hexabenzocoronene (HBC)

Bei HBC ergeben sich die Gitterparameter analog zum vorigen Kapitel. Hierbei ergeben sich für einige Bereiche

$$a = (2,17 \pm 0,09) \text{ nm}$$

$$b = (2,94 \pm 0,12) \text{ nm}$$

$$\angle(a, b) = (81 \pm 7)^\circ$$

und für andere

$$a = (2,00 \pm 0,08) \text{ nm}$$

$$b = (3,18 \pm 0,13) \text{ nm}$$

$$\angle(a, b) = (71 \pm 6)^\circ.$$

Offensichtlich liegt HBC in zwei verschiedenen Kristallstrukturen in der untersuchten Aufnahme (Abb. 12) vor.

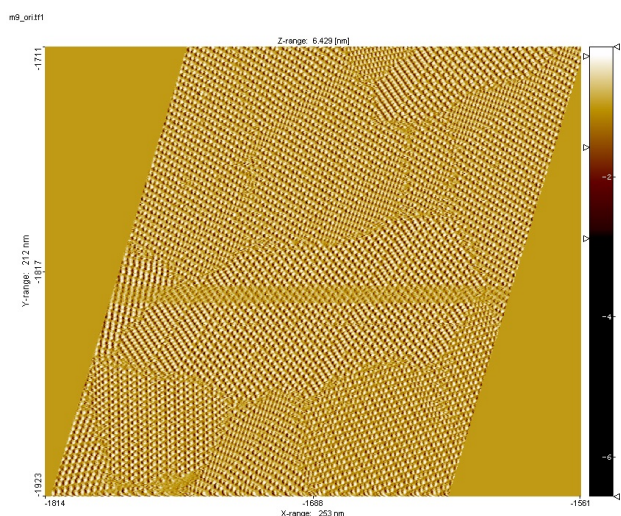


Abbildung 12 Entzerrte HBC Aufnahme im CGM-Modus der Gruppe Aaron/Arian. Es sind verschiedene Domänen erkennbar.

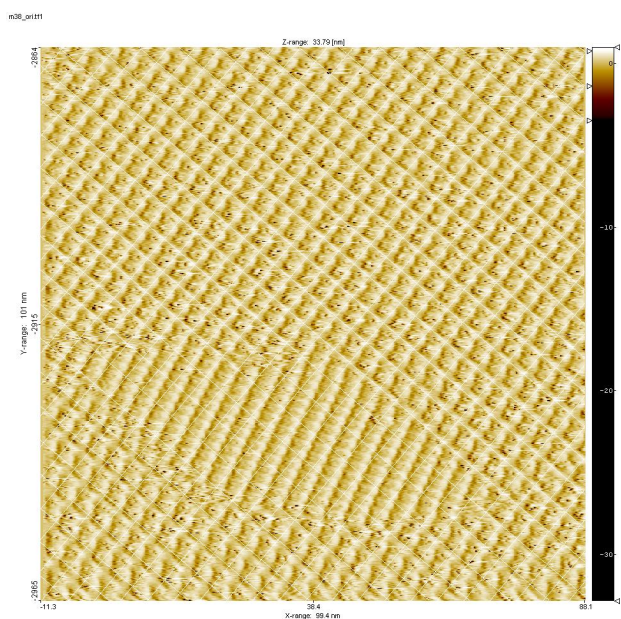


Abbildung 13 HBC Einheitszelle

Um das Verhalten verschiedener Domänen zu bestimmen, wird über einen größeren Bereich gerastert. Deutlich zu erkennen ist, dass HBC in zwei Kristallstrukturen auftreten kann. Die Domänengrenzen sind klar zu erkennen, eine Interphase tritt in Abb. 14 a auf und strukturiert sich nach $t = 176$ s zu einer scharfen Domänengrenze (Abb. 14 b) um. Eine zeitaufgelöste Messreihe zur Zahl und Größe der Domänen kann aufgrund des hohen thermischen Drifts nicht ausgewertet werden. Zu erwarten wäre, dass die Zahl der Domänen im Laufe der Zeit

abnimmt und ihre Größe zunimmt. Ursache für die Umstrukturierungsprozesse im Kristall ist das Prinzip der Energieminimierung. Dabei ist die Gesamtenergie bei einer hohen Fernordnung minimal.

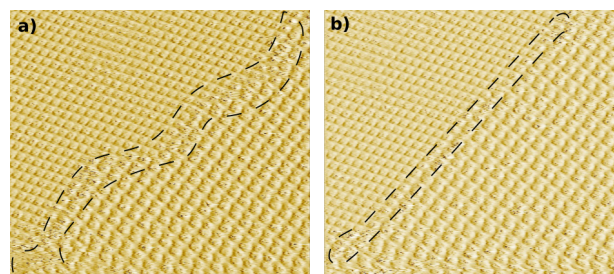


Abbildung 14 Dynamik an Domänengrenze, Umstrukturierung von a) zu b) nach $t = 176$ s, sichtbar an der Änderung der Interphase/Domänengrenze (gestrichelte Linie)

5 Zusammenfassung

Insgesamt konnten die Moleküle mit einem vergleichsweise einfachen Aufbau bemerkenswert gut abgebildet werden.

5.1 Arachinsäure

Für die Arachinsäure konnte aus der Messung eine Lamellenbreite von $\Delta L = (2,75 \pm 0,11)$ nm bestimmt werden.

Außerdem wurde ein molekularer Abstand von $\Delta A = (468,7 \pm 1,9)$ nm nach Glg (2) sowie $\Delta A = (474 \pm 16)$ nm über eine Längenmessung bestimmt. Der Fehler für die Längenmessung (von 4%) resultiert aus der Fehlerabschätzung, bei der die Einheitszelle entzerrter Graphitbilder mit dem *easyScan RTM* bestimmt wurde. Die anschließenden Messungen wurden allerdings auf RTM II durchgeführt, was notwendig war, da mit RTM II keine Graphitaufnahmen möglich waren (siehe Abschnitt Fehlerbetrachtung). Der Fehler für ΔA ist nach Glg. (2) um mehr als das zehnfache kleiner, da hier nur der Fehler für den Gitterparameter b vorhanden ist, welcher bereits sehr genau bestimmt worden ist.

Der ermittelte Winkel der Lamellen gegenüber der Graphit-Hauptachse (siehe Abb. 11) beträgt

$$\alpha = (59 \pm 4)^\circ.$$

5.2 C₁₂-Hexabenzocoronen

Es konnten zwei verschiedene Kristallstrukturen ermittelt werden wobei die Gitterparameter

$$a = (2,17 \pm 0,09) \text{ nm}$$

$$b = (2,94 \pm 0,12) \text{ nm}$$

$$\angle(a, b) = (81 \pm 7)^\circ$$

für die eine Struktur und für eine andere

$$a = (2,00 \pm 0,08) \text{ nm}$$

$$b = (3,18 \pm 0,13) \text{ nm}$$

$$\angle(a, b) = (71 \pm 6)^\circ.$$

lauten.

5.3 Fehlerbetrachtung

Da die Arachinsäuremoleküle aus der frischen Lösung vom Versuchstag zu stabil waren, konnte das darun-

terliegende Graphit nicht abgebildet werden. Stattdessen wurden die Daten von vergleichbaren Versuchen von der Gruppe Aaron/Arian aus dem F-Praktikum zur Kalibrierung genutzt. Die Stabilität der Arachinsäuremoleküle zeigt sich auch darin, dass selbst nach Erneuerung des Graphitsubstrats und Aufbringen der HBC-Lösung Arachinsäure messbar war. Um die Moleküle besser handhaben zu können, könnte bei zukünftigen Versuchen die Lösung einige Tage im Voraus angefertigt werden.

Umwelteinflüsse auf die Messergebnisse konnten durch die schwingungsfreie Lagerung der RTMs sowie die jeweiligen Schutzdeckel minimiert werden. Auch die Störung durch thermischen Drift lässt nach einer Anpassungsphase deutlich nach. Es ist zusätzlich darauf zu achten, dass eine möglichst geräuscharme Umgebung existiert, da schon das Sprechen einer Person während der Messung zu einem erhöhten Rauschen führen kann.

Literatur

- [1] R. Wiesendanger H.-J. Güntherodt. *Scanning Tunneling Microscopy I*, volume Springer Series in Surface Sciences 20. Springer Verlag, 1992.
- [2] nanoSurf. Easy Scan STM SYSTEM – Einführung [online]. URL: <https://www.physik.hu-berlin.de/de/pmm/dokumente/fopraktikum/EZIntroD.pdf>.
- [3] J.F. Wolf. Rastertunnelmikroskopie an 2d-molekülkristallen an der fest/flüssig-grenzfläche [online]. März 2000. URL: https://www.physik.hu-berlin.de/de/pmm/dokumente/fopraktikum/anleitung_stm.pdf.