

Rastersondenmethoden (SPM)

Tunnel- (STM) und Kraft- (AFM) Mikroskopie



Vorlesung: Methoden der Festkörperchemie, WS 2016/2017, C. Röhr

Einleitung

Physikalische Prinzipien

Tunnelmikroskopie (STM)

Kraftmikroskopie (AFM)

Apparatives

Ergebnisse

Literatur

Einleitung

Physikalische Prinzipien

Tunnelmikroskopie (STM)

Kraftmikroskopie (AFM)

Apparatives

Ergebnisse

Literatur

Historisches

- ▶ ca. 1920: Tunnelstrom und Tunnelwahrscheinlichkeit theoretisch vorausgesagt
- ▶ 1971: 'Topografier' von Young, Feldemission, laterale Auflösung 400 nm
- ▶ 1979: Patente von G. Binnig und H. Rohrer (IBM Schweiz)
- ▶ 16.3.1981: erste Bilder
- ▶ 1983: Si(111) 7x7-Überstruktur² **1**
- ▶ 1986: Physik-Nobelpreis an Binnig und Rohrer (gemeinsam mit Ernst Ruska)
- ▶ 1985: erstes AFM, G. Binnig
- ▶ 1986: erstes kommerzielles Gerät
- ▶ 1991: 30 Firmen bauen Rastersondenmikroskope
- ▶ 1992: in-situ AFM von Viren
- ▶ ...

Gerd Binnig (* 1947, D)¹Heinrich Rohrer
(1933-2013, CH)¹

¹www.nobelprize.org; ²Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).

Prinzip SPM allgemein

- ▶ direkte Abrasterung der Festkörper-Oberfläche
- ▶ bis zu atomarer Auflösung
- ▶ zunächst unüberwindliche erscheinende Probleme
 - ▶ Präparation atomar glatter Oberflächen
 - ▶ Fertigung der Metallspitzen (mit atomarer Spitze)
 - ▶ Bewegung der Spitze im Sub-nm-Bereich
 - ▶ Temperaturdrift
 - ▶ Schwingungsdämpfung
- ▶ orts aufgelöste Detektion ...
 - ▶ ... des Tunnelstroms \mapsto STM 2¹
 - ▶ ... des mechanischen Ausschlags der Nadel \mapsto AFM
 - ▶ ... verschiedenster weiterer Eigenschaften

¹ Animated Gif, TU Wien (www.iap.tuwien.ac.at)

Vorteile

... vor allem gegenüber REM/TEM

- ▶ atomare Auflösung vergleichsweise einfach möglich
- ▶ billig
- ▶ klein (Miniaturisierbarkeit, keine großen Aufbauten z.B. Elektronenoptik)
- ▶ keine optischen Probleme (Abbildungsfehler usw.)
- ▶ kein Vakuum erforderlich, auch in Flüssigkeiten und div. Gasatmosphären funktionsfähig
- ▶ geringe Belastung der Probe
(selbst bei STM nur kleine E -Felder, bis ca. 10 meV, dagegen keV bei e^- -Mikroskopie)

Einleitung

Physikalische Prinzipien

Tunnelmikroskopie (STM)

Kraftmikroskopie (AFM)

Apparatives

Ergebnisse

Literatur

Tunnelmikroskopie (STM): Physikalische Prinzipien

- ▶ Elektronen-Austritt aus Festkörperoberflächen
- ▶ \mapsto abhängig vom Verhältnis der Austrittsarbeit ϕ zum angelegten Potential $\longleftrightarrow V$
- ▶ zwei Fälle

1. **Feldemission:**

für $V \gg \phi/e$ gilt

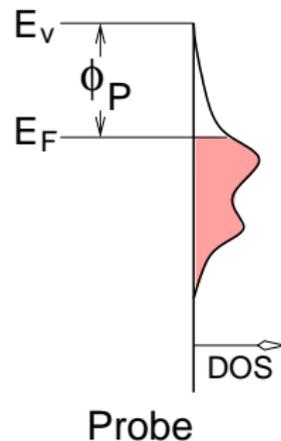
$$I \sim V^2 e^{-\frac{\text{const.}}{V}}$$

2. **Tunnelemmission:**

für $V \ll \phi/e$ ist

$$I \sim V$$

(entscheidend für STM, da die angelegten Potentiale V sehr klein)



Tunnelmikroskopie (STM): Physikalische Prinzipien

↳ ortsabhängige Messung des lokalen Tunnelstroms $I_T(V)$ (vereinfacht)

$$I_T(V) \sim \int_0^{e_0 V} D(E, V) \rho(E) dE$$

Tunnelmikroskopie (STM): Physikalische Prinzipien

→ ortsabhängige Messung des lokalen Tunnelstroms $I_T(V)$ (vereinfacht)

$$I_T(V) \sim \int_0^{e_0 V} D(E, V) \rho(E) dE$$

- ▶ $D(E, V)$: Tunnelwahrscheinlichkeit

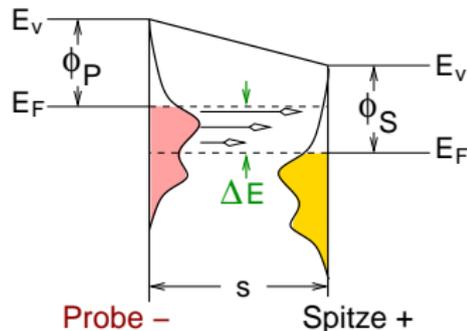
Aufenthaltswahrscheinlichkeit des e^- außerhalb des Potentialtopfs der Barrierehöhe U

$$D = \exp\left(-\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m_e(U-E)}\right)$$

- ▶ s : 'Wanddicke' = Abstand Spitze ↔ Probe
- ▶ U : Wallhöhe (z.B. $\phi_S - \Delta E$)
- ▶ E : Energie des Elektrons

günstig:

- ▶ s möglichst klein
(typischer Wert: $s = 1 \text{ nm}$, $\Delta S: 0.1 \text{ nm} = 100 \text{ pm}$)
- ▶ U (relativ zu E) möglichst klein
(z.B.: $V = 100 \text{ mV}$ und $\phi = 4 \text{ eV} \mapsto I = 1 \text{ nA}$)



Tunnelmikroskopie (STM): Physikalische Prinzipien

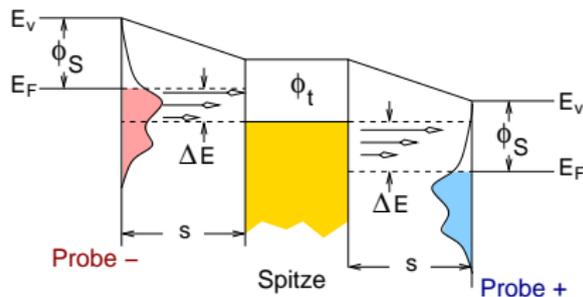
→ ortsabhängige Messung des lokalen Tunnelstroms $I_T(V)$ (vereinfacht)

$$I_T(V) \sim \int_0^{e_0 V} D(E, V) \rho(E) dE$$

- ▶ $D(E, V)$: Tunnelwahrscheinlichkeit
- ▶ $\rho(E)$: lokale Zustandsdichte der Probenoberfläche

d.h.

- ▶ $\rho(E)$ bei E_F möglichst groß
- ▶ je nach Polung → Messung besetzter oder unbesetzter DOS möglich 3¹



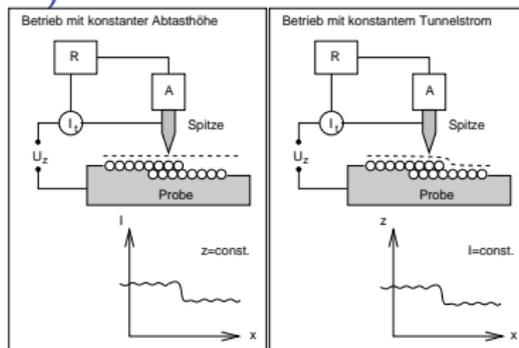
Tunnelmikroskopie (STM): Physikalische Prinzipien

↳ ortsabhängige Messung des lokalen Tunnelstroms $I_T(V)$ (vereinfacht)

$$I_T(V) \sim \int_0^{e_0 V} D(E, V) \rho(E) dE$$

- ▶ $D(E, V)$: Tunnelwahrscheinlichkeit
- ▶ $\rho(E)$: lokale Zustandsdichte der Probenoberfläche
- ▶ STM-Bilder enthalten also orts aufgelöst verschiedene Informationen:
 - ▶ Oberflächentopographie (aufgrund von s -Abhängigkeit)
 - ▶ Austrittsarbeiten (Wallhöhe U)
 - ▶ besetzte/unbesetzte Zustandsdichten der Probe/Spitze

Tunnelmikroskopie (STM): Betriebsarten



1. konstante Abtasthöhe (constant height, links) 4¹

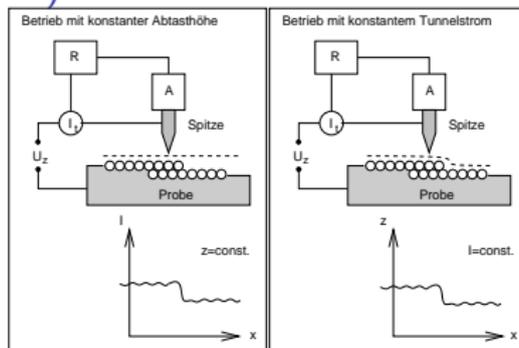
- ▶ mechanisch einfacher, aber nicht so gute Auflösung
- ▶ schnell (bis zu 'Filmen' mit 200 Bilder/s)
- ▶ nur bei sehr ebenen Proben möglich

2. konstanter Tunnelstrom (constant current, rechts) 4¹

- ▶ langsam, da Nachführung erforderlich (ca. 1 min/Bild)
- ▶ Registrierung der Abstandsänderung mit x , y
- ▶ Messung: Profile konstanter lokaler DOS bei E_F
- ▶ je nach Polungsrichtung: e^- -Übergang $S \rightarrow P$ oder $P \rightarrow S$

¹Videos von www.ntmdt-si.com

Tunnelmikroskopie (STM): Betriebsarten



1. konstante Abtasthöhe (constant height, links) 4¹

- ▶ mechanisch einfacher, aber nicht so gute Auflösung
- ▶ schnell (bis zu 'Filmen' mit 200 Bilder/s)
- ▶ nur bei sehr ebenen Proben möglich

2. konstanter Tunnelstrom (constant current, rechts) 4¹

- ▶ langsam, da Nachführung erforderlich (ca. 1 min/Bild)
- ▶ Registrierung der Abstandsänderung mit x , y
- ▶ Messung: Profile konstanter lokaler DOS bei E_F
- ▶ je nach Polungsrichtung: e^- -Übergang $S \rightarrow P$ oder $P \rightarrow S$

⊖ elektrisch leitfähige Proben erforderlich

¹Videos von www.ntmdt-si.com

Einleitung

Physikalische Prinzipien

Tunnelmikroskopie (STM)

Kraftmikroskopie (AFM)

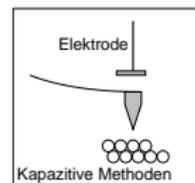
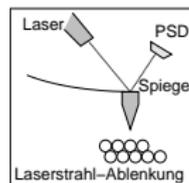
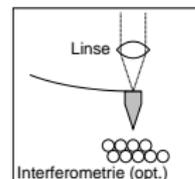
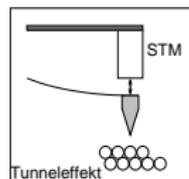
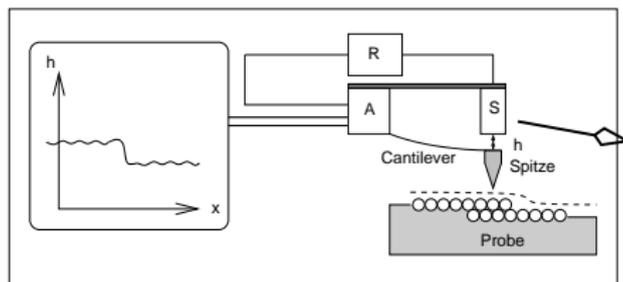
Apparatives

Ergebnisse

Literatur

Kraftmikroskopie (AFM): Physikalisches Prinzip

- ▶ mechanisches 'Abtasten' der Oberfläche
- ▶ van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe
 ↳ bei großem Abstand anziehend, bei kleinem abstoßend
- ▶ Auswertung der Cantilever-Auslenkung
 - ▶ STM, Interferometrie, Laserablenkung, kapazitive Methoden



Kraftmikroskopie (AFM): Betriebsarten

1. Kontakt-Modus 4¹

- ▶ Spitze läuft direkt über Probe
- ▶ nur für harte Oberflächen möglich
- ▶ starke Belastung der Probe ($> 100 \mu\text{N}$)
- ▶ schlechte Auflösung

2. 'Tapping'-Modus 4¹

- ▶ Messgröße: Schwingungsfrequenz des Cantilevers (Resonanzfrequenz)

⊕ Probe muß nicht leitfähig sein

⊕ Organik, biologische Objekte, Polymere usw. möglich 5

¹Videos von www.ntmdt-si.com

Einleitung

Physikalische Prinzipien

 Tunnelmikroskopie (STM)

 Kraftmikroskopie (AFM)

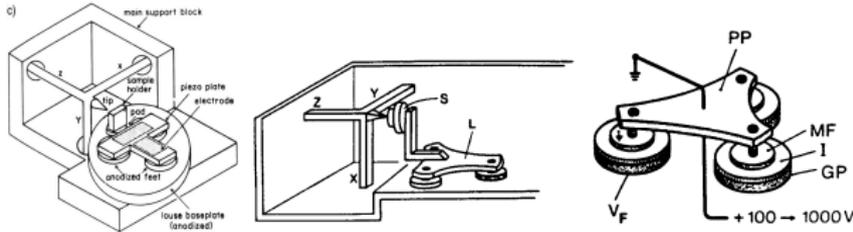
Apparatives

Ergebnisse

Literatur

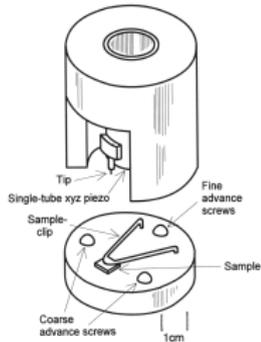
Apparatives I

- ▶ einfache mechanische Konstruktion
- ▶ erster Apparat von Binnig und Rohrer 6



Laus für Grob- und Dreibein für Feinjustierung^{1,2}

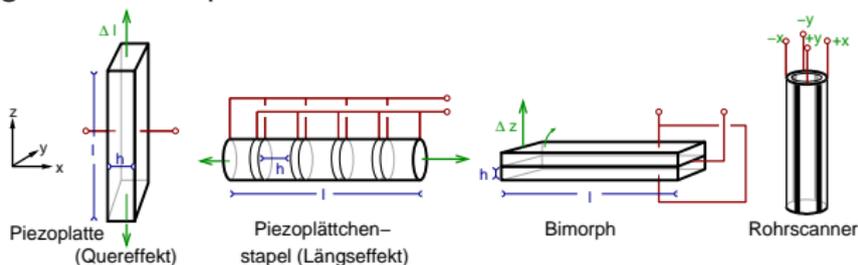
- ▶ aktuelle AFM/STM-Konstruktionen (div. Varianten, kommerziell/Eigenbau) 7



¹ Physica **127B**, 37 (1984); ² Helv. Phys. Acta **55**, 726 (1982).

Apparatives II

- ▶ wichtigstes Element: piezoelektrische **Aktuatoren**



- ▶ typischer Scan-Bereich bei atomarer Auflösung: $100 \times 100 \text{ nm}$
- ▶ typische Scanfrequenzen: 10-100 Hz
- ▶ **Spitze**
 - ▶ durch Ätzen hergestellt
 - ▶ auf Wafern fotolithografisch aufgebracht; C-NTs
- ▶ versch. Methoden zur **Schwingungsdämpfung** (auch T, Lärm): passiv, aktiv
- ▶ **Probe**
 - ▶ atomar glatt (für atomare Auflösung)
 - ▶ gut: Schichtstrukturen mit vdW-Wechselwirkungen zwischen den Schichten
 - ▶ sonstige Proben meist auf Wafern/Glimmer/Graphit präpariert
- ▶ **Datenverarbeitung**
 - ▶ Hin/Rück-Scans; Filter; FT (periodische Muster); 3D- und Falschfarb-Plots, Videos

Einleitung

Physikalische Prinzipien

 Tunnelmikroskopie (STM)

 Kraftmikroskopie (AFM)

Apparatives

Ergebnisse

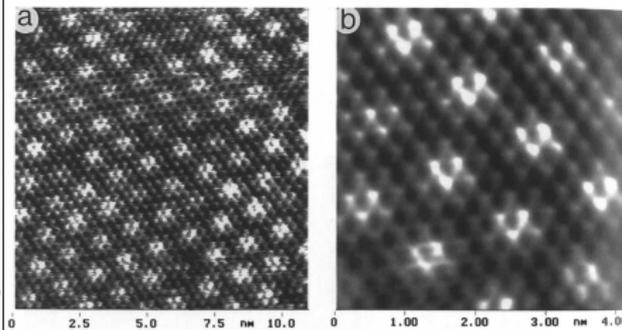
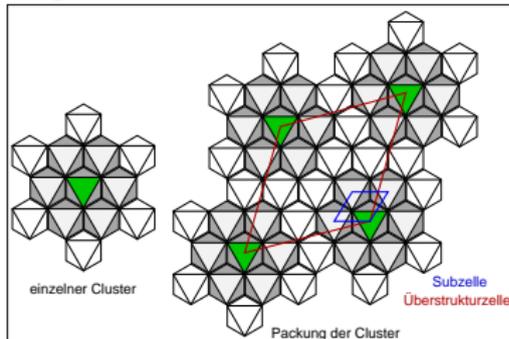
Literatur

Ergebnisse I

- ▶ Bilder, Bilder, Bilder mit atomarer Auflösung 8
 - ▶ Graphen und Graphit, Nanotubes etc.
 - ▶ Abbildung einzelner Moleküle auf Oberflächen
 - ▶ Metall- und Halbleiteroberflächen (inkl. Oberflächenrekonstruktion und 'Adatomen')
- ▶ für die Festkörperchemie wichtig: mit Kontrast/zur Bestimmung von ...
 - ▶ DOS (STM) und Härte (AFM) von Oberflächen
 - ▶ Überstrukturen (Elementkontraste) und Clusterbildung
 - ▶ Ladungsdichtewellen (CDWs) auf Festkörper-Oberflächen
 - ▶ Adsorbaten auf Oberflächen (wichtig z.B. für die heterogene Katalyse)
 - ▶ ...

Ergebnisse für die Festkörperchemie

- ▶ Mo/W-Oxide etc. (Wadsley-Scherstrukturen) 9
- ▶ dodekagonale Quasikristalle (Bsp. BaTiO_3) 10
- ▶ Schichtstrukturen der Chalkogene (NbSe_2 , TaSe_2 usw.) inkl. Überstrukturen und CDWs, z.B.
 - ▶ TaSe_2 : $\text{Ta}^{4+} = d^1 \mapsto \text{Ta-Ta-WW} \mapsto \text{Cluster} \mapsto \sqrt{13} \times \sqrt{13}$ -Überstruktur



links: Originalbild; rechts: nach FFT-Filterung

- ▶ CDWs 11

Ergebnisse: Abgeleitete Methoden

- ▶ MFM (magnetic force microscopy) magnetischer Kraftkarten 12
- ▶ S-Th-M: S-Thermal-M: Detektion lokaler T -Unterschiede der Oberfläche
- ▶ S-IC-M: S-Ion-Conductance-M: e^- /Ionen-Leitung
- ▶ lokale Spektroskopie (z.B. optisch: SNOM: scanning near-field optical microscope)
- ▶ Nanomechanik 13
- ▶ und die ersten echten Videos (Kernporenkomplexe bei der Arbeit, 2.5.2016, Biozentrum Basel) 14
- ▶ usw. usw.

Einleitung

Physikalische Prinzipien

Tunnelmikroskopie (STM)

Kraftmikroskopie (AFM)

Apparatives

Ergebnisse

Literatur

Literatur

- ▶ Übersichtsartikel: CHIUZ 5.2013, S. 296 und CHIUZ 1992 S. 18;
- ▶ V. L. Mironov (NT-MDT): Fundamentals of Scanning Probe Microscopy, Russian Academy of Sciences, Institute of Physics of Microstructures, Nizhniy Novgorod (2004).
- ▶ Linksammlung von Phys. Rev. Lett.
(journals.aps.org/prl/scanning-probe-microscopy)
- ▶ S. N. Magonov, M.-H. Whangbo: Surface Analysis with STM and AFM, Wiley VCH, 2007 (Bib: AC 720, 2)
- ▶ C. Hamman, M. Hietschold: Raster-Tunnel-Mikroskopie, Akademie-Verlag GmbH (1991).
- ▶ Ch. Göpel, W. Ziegler: Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie, Teubner Studienbücher, (1994). S. 308
- ▶ Links zu vielen Bildern, Herstellern, Videos usw. usw.: [Web-Seite zur Vorlesung](#).