

Humboldt Universität zu Berlin

Institut für Physik

Physik von Makromolekülen

Praktikum für Fortgeschrittene



Rastertunnelmikroskopie an 2D-Molekülkristallen an der Fest/Flüssig-Grenzfläche

Vers. 2.0, 6. März 2000, J. F. Wolf

Betreuer: Nikolai Severin

(Zi.: 1'501, Tel.: 2093-7856, E-Mail: severni@physik.hu-berlin.de)

Praktikumsraum: Zi. 0'513

1. Thema

Im Rahmen dieses Versuchs sollen zweidimensionale organische Molekülkristalle an der Fest/Flüssig-Grenzfläche zu Graphit erzeugt und mit einem Rastertunnelmikroskop (RTM) *in situ* mit sub-molekularer Auflösung und zeitabhängig abgebildet werden. Die Einheitszelle des Molekülgitters und dessen Orientierung zum Graphit soll bestimmt werden. Darüber hinaus sollen, soweit sie abgebildet werden können, Struktur und Dynamik an Domänengrenzen des Molekülkristalls untersucht werden. Am ersten Tag wird mit Arachinsäure, am zweiten mit C₁₂-Hexabenzocoronen gemessen.

2. Dauer: 2 Tage

Das Protokoll ist spätestens **2 Wochen** nach dem Versuchstag abzugeben!

3. Literatur

- /1/ H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer Series in Surface Sciences **20**, Springer Verlag, 1992
- /2/ R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and Applications*, Cambridge University Press, 1994
- /3/ J.P. Rabe, S. Buchholz, *Commensurability and Mobility in Two-Dimensional Molecular Patterns on Graphite*, *Science* **253** (1991) 424-427
- /4/ J.P. Rabe, S. Buchholz, *Direct Observation of Molecular Structure and Dynamics at the Interface between a Solid Wall and an Organic Solution by Scanning Tunneling Microscopy*, *Physical Review Letters* **66** (1991) 2096-2099

- /5/ L. Askadskaya, J.P. Rabe, *Anisotropic Molecular Dynamics in the Vicinity of Order-Disorder Transitions in Organic Monolayers*, *Physical Review Letters* **69** (1992) 1395-1398
- /6/ J. Tersoff, D. R. Hamann, *Physical Review Letters* **50** (1983) 1998
- /7/ J. Tersoff, D. R. Hamann, *Physical Review B* **31** (1985) 805
- /8/ R. J. Colton, A. Engel, J. E. Frommer, H. E. Gaub, A. A. Gewirth, R. Guckenberger, W. M. Heckl, B. Parkinson, J. P. Rabe eds, *Procedures in Scanning Probe Microscopies*, Wiley, 1998
- /9/ Deutsche Handbücher für das verwendete Rastertunnelmikroskop (s. Anhang!)

4. Vorkenntnisse

Grundkenntnisse in der Festkörperphysik, reziprokes Gitter, Einheitszelle, Fourier-Transformation

5. Einführung

5.1. Das Rastertunnelmikroskop (RTM)

5.1.1. Das Prinzip

Das Rastertunnelmikroskop (RTM, engl. *scanning tunneling microscope, STM*) ist historisch der erste Vertreter der Familie der Rastersondenmikroskope (andere Vertreter sind z.B. das Rasterkraftmikroskop und das Optische Nahfeldmikroskop). Das Prinzip dieser Mikroskope besteht darin, eine Sonde mit kleinen lateralen Dimensionen und einer abstandsabhängigen

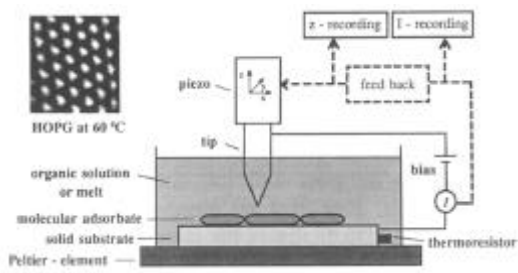


Abb. 1

Schematischer Aufbau eines RTMs. Kleines Bild: atomar aufgelöstes Graphit an Luft, 60°C, Rasterweite 1.4 nm. Aus /5/.

Wechselwirkung mit der Probenoberfläche in kleinem Abstand über der Probe zu rastern. Dabei kann über einen Reglerkreis die Wechselwirkungsgröße konstant und damit der Abstand der Sonde über einer homogenen Probenoberfläche konstant gehalten werden. Die Stellgröße des Reglerkreises, dargestellt in Abhängigkeit der xy -Position der Sonde, gibt ein Konturbild konstanter Wechselwirkungsgröße wieder. Für homogene Proben entspricht dies in sehr guter Näherung der Probentopographie.

Im RTM besteht die Sonde aus einer feinen Drahtspitze (Tunnelspitze), die Wechselwirkungsgröße ist der Tunnelstrom. Dazu wird die leitende oder halbleitende Probe kontaktiert und zwischen ihr und der Tunnelspitze eine Tunnelspannung von einigen mV bis wenigen Volt angelegt. Verringert man nun den Abstand zwischen Spitze und Probe, setzt bei Abständen von unter etwa 1 nm der Tunnelstrom ein. Dessen Stärke liegt im Nanoamperebereich und fällt exponentiell mit dem Abstand zur Probe. Der Tunnelstrom ist ein quantenmechanisches Phänomen (Abb. 2). Ist es für ein Elektron *klassisch* gesehen unmöglich, eine Potentialbarriere zu überwinden, die höher ist als seine eigene Energie, so gibt es *quantenmechanisch* dennoch eine gewisse Wahr-

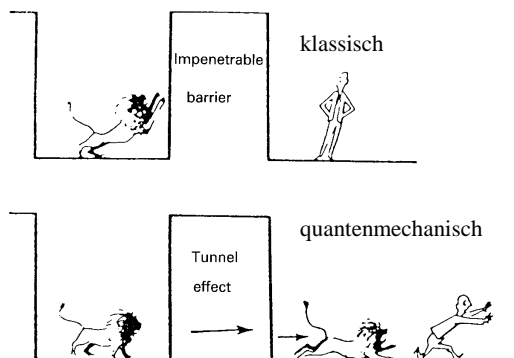


Abb. 2:

Der Unterschied zwischen klassischer Physik und Quantenmechanik, dargestellt am Beispiel einer Potentialbarriere. Aus /2/.

scheinlichkeit, daß dies trotzdem passiert. Diese Wahrscheinlichkeit nimmt exponentiell mit dem Abstand ab. Die Amplitude der Elektronenwelle nimmt innerhalb der Potentialbarriere exponentiell ab und ist dann auf der anderen Seite der Barriere entsprechend gedämpft (Abb. 3).

5.1.2. Theorie

Der Theorieteil soll bewußt knapp gehalten werden. Für tiefere Beschreibungen wird auf die Literatur /1/ und /2/ und darin zitierte Originalarbeiten verwiesen.

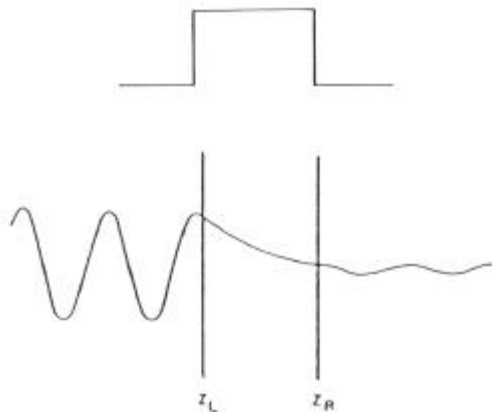


Abb. 3:

Schematische Zeichnung einer Wellenfunktion an einer ein-dimensionalen Tunnelbarriere. Die von links einlaufende Welle fällt innerhalb der Barriere exponentiell ab und hat eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit, rechts von der Barriere weiterzulaufen. Aus /1/.

Der Tunnelstrom läßt sich als Summe von Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen elektronischen Zuständen in der Spitze und in der Probe beschreiben (Bardeen Formalismus):

$$I = \frac{2e}{\hbar} \sum_{m,n} \left\{ f(E_m) [1 - f(E_n + eU)] - f(E_n + eU) [1 - f(E_m)] \right\} \cdot |M_{mn}|^2 \delta(E_n - E_m)$$

Dabei bezeichnen $f(E)$ die Fermi-Funktion, e die Elementarladung, U ist die angelegte Tunnelspannung, M_{mn} ist das Übergangsmatrixelement zwischen den ungestörten elektronischen Zuständen Ψ_μ der Spitze und Ψ_n der Probe, und E_μ (E_n) ist die Energie des Zustands Ψ_μ (Ψ_n) in Abwesenheit von Tunneln. Die Delta-Funktion beschreibt die Energieerhaltung für den Fall des elastischen Tunnelns. Das Hauptproblem ist die Berechnung des Übergangsmatrixelements, das gegeben ist durch:

$$M_{mn} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int dS \cdot (\Psi_m^* \nabla \Psi_n - \Psi_n \nabla \Psi_m^*)$$

wobei das Integral über eine Fläche, die gänzlich in dem Raum der Potentialbarriere zwischen den beiden Elektroden liegt, ausgewertet werden muß. Die Elektronenmasse wird mit m bezeichnet, die Größe in Klammern ist die Stromdichte $\mathbf{j}_{\mu n}$. Da die zur Berechnung notwendigen Wellenfunktionen der Spitze nicht bekannt sind, müssen Näherungen gemacht werden. Tersoff und Hamann /6,7/ verwendeten folgende Näherungen: eine lokal sphärische Spitze mit Wellenfunktionen mit reinem s -Wellencharakter (Quantenzahl $l = 0$), niedrige Temperatur und kleine Tunnelspannungen. Damit erhalten sie folgenden vereinfachten Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I \propto U \cdot n_t(E_F) \cdot \exp(2\mathbf{k}R) \cdot \sum_n |\Psi_n(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_n - E_F)$$

mit der Abklinglänge $\mathbf{k} = (2m\mathbf{f}/\hbar^2)^{1/2}$, \mathbf{f} als effektive lokale Potentialbarrierenhöhe, $n_t(E_F)$ die Zustandsdichte am Ferminiveau, R der effektive Spitzenradius und \mathbf{r}_0 der Mittelpunkt der Spitzenkrümmung.

Da die Wellenfunktionen in z -Richtung senkrecht zur Probe exponentiell abklingen, gilt:

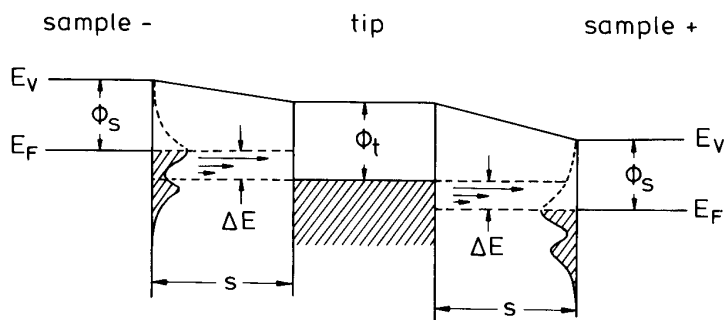


Abb. 4
Schematisches Energiediagramm für den Tunnelkontakt zwischen einer metallischen Spitze und einer Adsorbatbedeckten Metalloberfläche. Linker Tunnelkontakt: negatives Probenpotential; rechter Tunnelkontakt: positives Probenpotential. Aus /1/, S.42.

$$\Psi_n(\mathbf{r}) \propto \exp(-\mathbf{k}\mathbf{r})$$

und man findet

$$|\Psi_n(\mathbf{r}_0)|^2 \propto \exp[-2\mathbf{k}(s + R)]$$

wo s den Abstand zwischen Probe und vorderstem Spitzenorbital bezeichnet. Daher wird der Tunnelstrom wie erwartet exponentiell vom Abstand s abhängig:

$$I \propto \exp(-2\mathbf{k}s)$$

In Abb. 4 ist das Energiediagramm eines Tunnelkontaktes, jeweils für positive und negative Probenspannung, schematisch dargestellt. E_F und E_V bezeichnen die Fermienergie bzw. die Energie eines freien Elektrons im Vakuum. Bei negativer Probenspannung bzgl. der Tunnelspitze tunneln die Elektronen aus besetzten Energieniveaus der Probe in unbesetzte Energieniveaus der Spitze. Bei positiver Probe ist es genau umgekehrt.

5.1.3. Regler und Piezoelemente

Um den Abstand der Tunnelspitze zur Probenoberfläche konstant zu halten, wird der Tunnelstrom durch einen elektronischen Reglerkreis konstant gehalten. Der Reglerkreis mißt den momentanen Tunnelstrom (Ist-Wert) und vergleicht ihn mit dem vom Betreiber vorgegebenen Wert (Soll-Wert, engl. setpoint). Weichen diese voneinander ab, versucht der Regler über seinen Ausgang (Stell-Wert), die Differenz zu eliminieren. Die Regel-Geschwindigkeit läßt sich über zwei Reglerparameter beeinflussen, den integralen Anteil (I-Teil) und den proportionalen Anteil (P-Teil). Der I-Teil bestimmt hauptsächlich die Geschwindigkeit, mit der der Regler auf Abweichungen reagiert: große I-Werte heißen hohe Geschwindigkeit. Der P-Teil legt fest, wie stark proportional der Regler auf Abweichungen reagiert: ein hoher P-Wert heißt eine starke Reaktion des Reglers.

Die Reglereinstellungen hängen sehr stark von der Spitze und Probe und der Befestigungen im RTM ab und lassen sich nicht beliebig hoch einstellen. Außerdem stellt der Reglerkreis an sich schon ein schwingungsfähiges System mit einer Grenzfrequenz dar, oberhalb derer es zu Eigenschwingungen des Reglers kommt. Diese Eigenschwingungen können zu Beschädigungen an Spitze und Probe führen. Läßt sich bei einer gegebenen Rastergeschwindigkeit der Regler nicht schnell genug einstellen, um die Topographie einwandfrei abzubilden, muß die Rastergeschwindigkeit entsprechend reduziert werden. Dadurch wird die Rate des Datenstromes, die der Regler verarbeiten muß, reduziert und sie ist dann mit langsamerer Reglerge-

schwindigkeit noch verarbeitbar. Insofern kann die Rastergeschwindigkeit als weiterer Reglerparameter betrachtet werden.

Die Änderungsvorgaben des Reglers werden über Piezoelemente (Stellglieder), die die Tunnelspitze in xyz -Richtung bewegen können, auf den Tunnelabstand übertragen. Piezoelemente bestehen aus piezoelektrischen Keramiken, die bei angelegter Spannung ihre geometrische Ausdehnung verändern können (Piezoelektrischer Effekt). Mit Piezoelementen geeigneter Größe und Form lassen sich mechanische Bewegungen vom sub-Ångström Bereich bis hin zu etlichen $10\ \mu\text{m}$ realisieren. Mit ihnen wird einerseits die Tunnelspitze in konstantem Abstand über der Probenoberfläche gehalten, andererseits wird die Spitze gleichzeitig in xy -Richtung über der Probe gerastert.

5.1.4. Topographiebilder und Strombilder

Während der Messung werden zwei Signalkanäle in Abhängigkeit der xy -Position der Tunnelspitze am Bildschirm dargestellt: zum einen der Reglerausgang, d.h. die Spannung, die der Regler an die Piezoelemente ausgibt, um die Spitze in konstantem z -Abstand zur Probe zu halten. Sie entspricht der Topographie der Probe. Zum anderen wird der momentane Tunnelstrom dargestellt. Dieses Signal kann als Fehlersignal des Reglers interpretiert werden. Wäre der Regler ideal eingestellt, d.h. beliebig schnell, würde der Tunnelstrom überall konstant sein und es wäre im Bild gar kein Kontrast zu sehen. Etwaige Abweichungen des Ist-Wertes vom Soll-Wert erscheinen im Strombild. Wird hingegen der Regler wesentlich zu langsam eingestellt, kann die Spitze der Topographie nicht mehr folgen, und im Topographiebild geht Kontrast verloren. Parallel dazu wird das Fehlersignal des Reglers entsprechend größer, d.h. der Kontrast steigt im Strombild.

Diese beiden Extremfälle der Reglereinstellungen heißen auf Englisch *constant gap width mode* (CGM-Modus, Regler möglichst schnell, Kontrast vollständig im Topographiekanal) bzw. etwas irreführend *constant height mode* (CHM-Modus, Regler extrem langsam, Kontrast vollständig im Stromkanal, keine z -Bewegungen der Spitze \leftrightarrow ‚konstante Höhe‘). Der CHM-Modus hat gegenüber dem CGM-Modus den weiteren Vorteil, daß damit sehr viel höhere Rastergeschwindigkeiten möglich sind, da der Regler keine Limitierung mehr darstellt. Da dem Tunnelstromsignal immer ein frequenzabhängiges Rauschen überlagert ist, das mit zunehmender Frequenz abnimmt (‘ $1/f$ -Rauschen‘), führt die Verlagerung des Meßsignals durch schnelleres Rastern in höhere Frequenzbereiche zu einer Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Zusätzlich wird der Einfluß von Temperaturdrifts durch die schnellere Bildakquisition verringert. Ein Nachteil besteht darin, daß sich der CHM-Modus nur bei hinreichend kleinen Rasterbereichen und flachen Proben anwenden läßt, da die Spitze ja sonst die Probe rammen würde.

Für den CGM-Modus verwendet man bei dem hier verwendeten RTM für P- und I-Teil des Reglers typischerweise Werte zwischen 10 und 12, für den CHM-Modus Werte zwischen 8 und 10.

5.1.5. Spitzenkonditionierung durch Spannungspulse

Da die verwendeten Tunnelspitzen gemäß elektronenmikroskopischer Aufnahmen Krümmungsradien von mindestens einigen $10\ \text{nm}$ an der Spitze besitzen, läßt sich die extrem hohe

atomare Auflösung des RTMs nur mit dem Vorhandensein von sogenannten Minispitzen in Verbindung mit der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms erklären. Im wesentlichen läßt sich die Abhängigkeit des Tunnelstroms I von der Spannung U und dem Abstand zwischen Spitze und Probe s mit folgender Näherung beschreiben:

$$I \propto f(U) \cdot \exp\{-\mathbf{a} \cdot s \cdot \sqrt{\mathbf{f}}\} \quad \text{mit } \mathbf{a} = \frac{2\mathbf{k}}{\sqrt{\mathbf{f}}} \approx 10 / (nm\sqrt{eV})$$

wobei \mathbf{f} die Höhe der Energiebarriere ist, die die Elektronen durchtunneln müssen. Die Funktion $f(U)$ ist in einfachen Fällen proportional zu U und hängt im allgemeinen von der elektronischen Struktur der Spitze und Probe ab. Setzt man in der obigen Formel für \mathbf{f} einen typischen Wert für eine Austrittsarbeit von 4 eV ein, sieht man, daß ein nur um 1 Å größerer Abstand eines Spitzenteils zur Probe schon zu einem um eine Größenordnung kleineren Tunnelstrom durch dieses Spitzenteil führt. Daraus folgt, daß fast der gesamte Tunnelstrom nur über die zur Probe allernächste Minispitze fließt, und dementsprechend hoch ist die laterale Auflösung.

Die Anordnung dieser Minispitzen auf der Tunnelspitze ist aber keineswegs statisch, sondern kann sich im Laufe der Messungen immer wieder von alleine ändern – mit sowohl positiven als auch negativen Auswirkungen auf die Auflösung. Diese Spitzenveränderungen lassen sich auch mehr oder weniger gezielt hervorrufen, indem man Spannungspulse von 4 – 10 V und einer Breite von $< 1 \mu\text{s}$ zu der angelegten Tunnelspannung addiert. Manchmal kann so die Spitze von aufgesammeltem Material befreit werden, das die Auflösung verschlechtert hatte, oder eine neue Minispitze kann geformt werden. Leider sind durch Pulsen aber auch Verschlechterungen der Auflösung möglich, weil Material an der Minispitze deponiert werden kann, was zu einer Vergrößerung des Spitzenradius führt. Außerdem kann die Minispitze selbst zerstört werden. Der weitere große Vorteil der Spannungspulse ist eine manchmal dadurch stimulierte Organisation der organischen Moleküle auf der Oberfläche.

5.2. Moiré-Muster

Ziel des Versuchs soll es sein, die Gitterparameter des 2D-Molekülkristalls und ihre Lage relativ zum Graphitsubstrat zu bestimmen. Eine *in situ* Kalibration des RTMs mit dem Graphitsubstrat mit den bekannten Gitterparametern ($a = 246 \text{ pm}$) kann verwendet werden, um die Lamellenbreite ΔL und die Orientierung der Molekülhauptachse A und der Lamellenhauptachse L bezüglich einer Graphithauptachse C zu bestimmen.

Um diese mit noch höherer Auflösung angeben zu können, als es die direkte Messung im RTM mit ihren intrinsischen meßtechnischen Problemen wie z.B. Bildverzerrung zuläßt, sollen Moiré-Muster zwischen Adsorbat und Substrat ausgewertet werden (/3/ und R. Heinz, J. P. Rabe, unveröffentlicht). Daraus lassen sich mit den Gitterparametern des Graphits, die aus Röntgenmessungen extrem genau bekannt sind, die Gitterparameter für den Molekülkristall mit erhöhter Genauigkeit bestimmen.

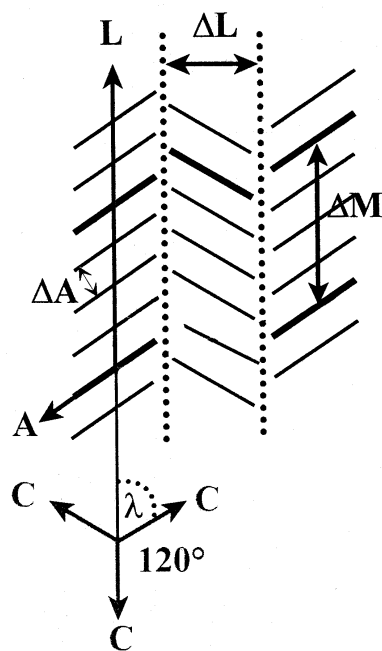


Abb. 5:
Veranschaulichung der Bedeutung der verwendeten Nomenklatur anhand eines beliebigen Stäbchenmoleküls:
A: Molekülhauptachse
L: Lamellenachse
C: Graphitachse
 ΔA : intralamellarer Molekülabstand
 ΔL : Lamellenbreite
 ΔM : Moiré-Periode
 λ : Lamellen-Winkel zwischen L und C

Molekulare Stäbchen packen gerne in Lamellen (Abb. 5) mit Hauptachsen L und Lamellenbreiten ΔL . Die intermolekularen Abstände, die senkrecht zur Molekülhauptachse A bestimmt werden, werden mit ΔA angegeben. Im RTM-Bild ändert sich der Kontrast der Moleküle parallel zu L aufgrund des Molekülabstands sowie mit einer Periode ΔM , die deutlich größer als der Molekülabstand ΔA ist. Diese Kontrastvariation resultiert von einer Schwebung zwischen Adsorbat- und Substratgitter.

Sie wird auch *intralamellares Moiré-Muster* genannt. Eine ähnliche *interlamellare* Variation kann auch zwischen benachbarten Lamellen beobachtet werden (*interlamellares Moiré-Muster*). Wir beschränken unser Interesse hier aber auf das *intralamellare Moiré-Muster*.

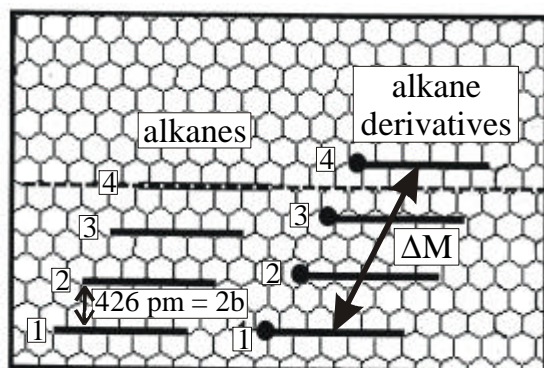


Abb. 6:
Ursache des *intralamellaren Moiré-Musters*. Modell einer einfach kommensurablen und nicht einfach kommensurablen Packung von Alkylketten auf Graphit. b bezeichnet den Abstand der parallelen Graphitachsen, ΔM bezeichnet die Moiré-Periode.

Das Moiré-Muster beruht auf einer Schwebung aufgrund der Fehlanpassung zwischen dem Adsorbat- und dem Substratgitter. Wie in Abb. 6 angedeutet, bilden langkettige Alkane eine kommensurable Packung auf Graphit, d.h. der Alkanabstand ist ein ganzzahliges Vielfaches der Graphitgitterperiode. Die Alkanketten besetzen jede zweite Kohlenstoffreihe im Graphit (*intralamellarer* Abstand $\Delta A = 426$ pm). Für endfunktionalisierte Alkane wird jedoch oft keine einfache kommensurable Packung der Alkylketten bzgl. des Graphitgitters beobachtet ($\Delta A > 426$ pm). Dies liegt an dem erhöhten Platzbedarf funktioneller Gruppen gegenüber einer einfachen Methylgruppe oder der gerichteten Wechselwirkung der Endgruppen untereinander. Daraus folgt, daß die einzelnen Moleküle nicht

mehr identische Adsorptionsplätze einnehmen können, und erst nach einigen Molekülabständen wieder ein äquivalenter Adsorptionsplatz zur Verfügung steht. Da aber nur äquivalente Adsorptionsplätze zum gleichen Tunnelkontrast führen, entsteht eine Modulation des Tunnelkontrastes. Die Periodenlänge dieser Modulation heißt Moiré-Periode ΔM oder Koinzidenzperiode und wird parallel zur Lamellenachse L gemessen. Aus dieser Periode kann der molekulare Abstand ΔA nach folgender Formel berechnet werden:

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

wobei x die Anzahl der Alkylketten innerhalb ΔM , $x \in \mathbb{R}^+$ ist und $b = \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}\right) \cdot 246 \text{ pm}$ (s. Abb.7).

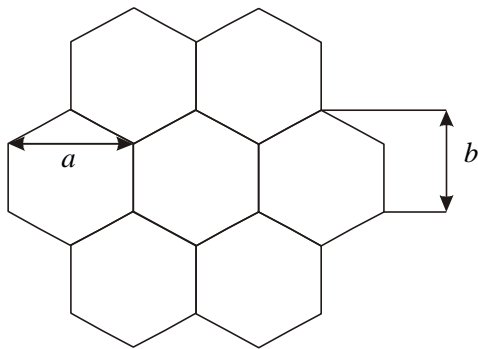


Abb. 7:
Graphitgitter mit der Gitterperiode $a = 246 \text{ pm}$ und dem Abstand $b = \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot 246 \text{ pm}$ zwischen parallelen Graphitachsen

Auf das Modell der nicht kommensurablen Packung in Abb. 5 rechts angewandt, ergibt die Formel:

$$x = 3; \quad \Delta A = \frac{b(2 \cdot 3 + 1)}{3} = 497 \text{ pm}$$

Dies würde man auch erwarten, denn es ist genau um $\frac{1}{3} \cdot b$ größer als in der kommensurablen Packung auf der linken Seite.

6. Digitale Bildverarbeitung

Um die RTM-Bilder von Scanner-Verzerrungen und Kalibrationsfehlern zu befreien, wird die digitale Bildverarbeitung verwendet. Das hier verwendete Programm heißt SPIP (Scanning Probe Image Processor) der Firma Image Metrology, Dänemark. Für die Entzerrung ist es notwendig, ein bekanntes Gitter, wie z.B. Graphit, abzubilden. Das Programm ist dann in der Lage, das RTM-Bild so zu entzerren, daß das abgebildete Gitter mit den bekannten Längen und Winkeln der Einheitszelle übereinstimmt. Die ermittelten Korrekturparameter lassen sich dann auf andere Bilder mit unbekanntem Molekülgittern anwenden, um die Verzerrungen des RTMs herauszurechnen.

Die SPIP-Software arbeitet mit einem sogenannten *Main Window*, auf das alle Operationen angewandt werden. Man kann andere geöffnete Dateien mit EDIT ↷ EXCHANGE WITH MAIN WINDOW, oder einfach mit CTRL-E, in das *Main Window* kopieren, um sie zu bearbeiten. SPIP erkennt das Datenformat der EasyScan-Bilder und lädt das Strombild in das *Main Window* und das Topographiebild in ein weiteres Fenster. Häufig lassen sich aus den Strombildern bessere Werte errechnen, da ein Ebenenabzug i.d.R. entfällt. Ggf. müssen auch Helligkeit und Kontrast der Bilder durch Ziehen an dem Farbbalken im Fenster *Color Scale Editor* angepaßt werden.

6.1. Fourier-Transformation (FT)

Die zweidimensionale Fourier-Transformation ist ein mächtiges Werkzeug, um die Einheitszelle eines periodischen Gitters zu bestimmen (s. auch Anhang). Sie zerlegt das Bild in Cosi-

nusfrequenzen, wodurch Periodizitäten besonders stark hervortreten. Das 2D-Fourier-Transform entspricht dem reziproken Gitter (Beugungsbild) des Ausgangsgitters. Im Unterschied zum Beugungsbild, das z.B. bei der Beugung langsamer Elektronen erzeugt wird (LEED), ist allerdings hier noch die Phaseninformation vorhanden, so daß im Fourier-Raum vorgenommene Änderungen in den Realraum zurückgerechnet werden können.

Ein Vorteil der 2D-Fourier-Transformation gegenüber Längen- und Winkelbestimmungen im Realraum ist die Mittelung über das gesamte Bild, wodurch eine hohe Präzision erreicht wird. Dabei muß man natürlich aufpassen, wenn man ein Bild mit verschiedenen orientierten Domänen vorliegen hat. Ggf. muß man einzelne Domänen herauszoomen, um sie einzeln zu transformieren.

In SPIP erreicht man eine Fourier-Transformation des *Main Window* über PROCESSING ↪ FOURIER MENU... .

6.2. Autokorrelation

Ein weiterer Algorithmus für die Analyse periodischer Strukturen oder für Mustererkennung ist die Korrelation. Sie ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen zwei Bildern. Wird die Korrelation von einem Bild mit sich selbst bestimmt, spricht man von Autokorrelation. Mit der Autokorrelation werden im Bild vorhandene periodische Strukturen verstärkt. Es handelt sich nicht mehr um ein Realraum-Bild, aber es hat dennoch die gleichen Periodizitäten wie das Realraum-Bild. Eine Fourier-Transformation von einem Autokorrelationsbild zeigt ein deutlich verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis als die vom Originalbild mit schwachen periodischen Strukturen.

In SPIP erreicht man eine Autokorrelation des *Main Window* mit sich selbst über PROCESSING ↪ AUTO CORRELATION. Dabei wird ein neues Fenster aufgemacht. Will man eine FT des Autokorrelationsbildes machen, muß man dieses Bild vorher in das *Main Window* kopieren.

6.3. Kalibration und Entzerren der RTM-Bilder mit der SPIP-Software

Liegt ein RTM-Bild z.B. eines Graphitgitters vor, kann eine Fourier-Transformation gemacht werden. Im Fourier-Bild ist nun das reziproke Gitter des Graphits zu erkennen. Jetzt kann man in dem *Fourier Menu*-Fenster unter CIRCLE FUNCTION ↪ DEFINES PEAK 1 bzw, DEFINES PEAK 2 zwei Maxima der Einheitszelle des reziproken Gitters einkreisen. Die Vektoren der Einheitszelle werden im *Fourier Menu*-Fenster unter UNIT CELL VECTORS angezeigt, gleichzeitig wird im *Main Window* die Einheitszelle eingezeichnet (es lassen sich auch andere äquivalente Einheitszellen festlegen). So lassen sich Einheitszellen bestimmen.

Handelt es sich um ein bekanntes Gitter, ist die Software nun in der Lage, das verzerrte Gitter auf das ideale Gitter anzupassen. Mit PROCESSING ↪ XY-CALIBRATION/UNIT CELL DETECTION öffnet sich ein Fenster, wo unter REFERENZ/FORM/HEXAGON das Graphitgitter als Referenzgitter mit APPLY eingestellt werden kann. Im Bereich darunter erscheinen dann die Korrekturparameter C_x , C_y und dx/dy . Diese Werte sollte man sich notieren, falls man mit ihnen andere Bilder korrigieren will, wo das Graphit nicht sichtbar ist. Mit einem Klick auf APPLY wird dann das Bild im *Main Window* entzerrt. Mit einer erneuten Fourier-Transformation wird die Besserung sichtbar. Durch erneutes Anwählen der Maxima der rezi-

proben Einheitszelle kann man die Übereinstimmung mit dem Idealgitter überprüfen. Ggf. muß die Entzerrung mehrmals durchgeführt werden, womit Abweichungen vom Idealgitter von weniger als 1% erreichbar sind.

Die so erhaltenen Korrekturparameter (bei mehrfachen Korrekturen müssen **alle** Korrekturwerte **hintereinander** angewandt werden!!) können nun verwendet werden, um andere Bilder mit der **gleichen** Rastergröße und Rotation zu entzerren. Natürlich sollten sie zeitlich auch nicht zu weit auseinander liegen, damit man die gleiche Drift in beiden Bildern voraussetzen kann. Auf diese Art und Weise kann man jetzt Bilder des unbekanntes Molekülgitters entzerren. Man kann auch direkt die Kalibration des RTMs in der EasyScan-Software anpassen, indem man die Kalibrationsparameter für die X- und Y-Achse unter OPTIONS ↪ SIGNAL MAPPING mit den entsprechenden Korrekturfaktoren multipliziert. Alle **danach** aufgenommenen Bilder haben dann die verbesserte Kalibration.

Ein Idealfall liegt vor, wenn man in ein und demselben Bild sowohl das Graphit- als auch das Molekülgitter sehen kann, etwa durch Anlegen von Tunnelspannungen zwischen etwa 50 mV und 1 V. Gelingt es, das Graphitgitter optimal zu entzerren, kann dann die molekulare Einheitszelle mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Leider werden bei solchen Zwischenspannungen die beiden Gitter oft nur sehr schlecht abgebildet, da die Spannung für keine der beiden Gitter optimal ist. In solchen Fällen kann es hilfreich sein, ein- oder sogar zweimal eine Autokorrelation anzuwenden, wodurch die nur schlecht sichtbaren Periodizitäten deutlich verstärkt werden. Anhand der Fourier-Transformierten des Autokorrelationsbildes lassen sich dann die Einheitszellen viel besser bestimmen.

Ist nun ein molekulares Gitter deutlich größer als das Graphitgitter, wird in einer Rastergröße, in der das Graphitgitter gut zu bestimmen ist, vielleicht nur eine Einheitszelle des Molekülgitters zu sehen sein. Folglich wird die Molekül-Periodizität auch in der Fourier-Transformation nur schlecht zu erkennen sein und muß durch eine Autokorrelation verstärkt werden. Hat man so die Einheitszelle des Molekülgitters mit großer Genauigkeit bestimmt, kann man diese jetzt als 'bekanntes Gitter' betrachten. Bei noch größeren Rasterweiten oder bei Spannungen, wo das Molekülgitter gut zu sehen ist, aber das Graphitgitter gar nicht mehr, kann man jetzt mit Hilfe des inzwischen bekannten Molekülgitters direkt entzerren, ohne das Graphitgitter zu benötigen.

7. Versuchsaufbau und -durchführung

7.1. Ansetzen der Moleküllösung

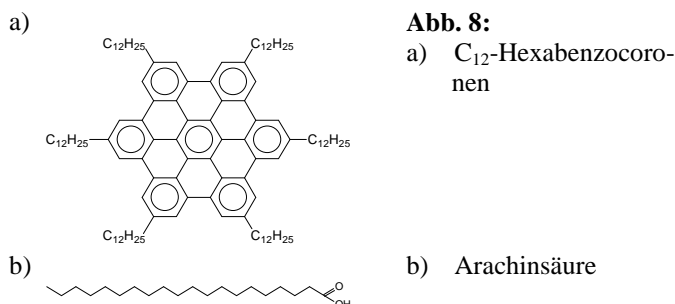


Abb. 8:
a) C₁₂-Hexabenzocoronene
b) Arachinsäure

Für das Praktikum werden zwei verschiedene Moleküle verwendet (Abb. 8), nämlich die Arachinsäure (CH₃-(CH₂)₁₈-COOH, kommerziell erhältlich) und das C₁₂-Hexabenzocoronene (C₁₂-HBC, AG Prof. Müllen, MPI für Polymerforschung Mainz). Da das C₁₂-HBC nur in begrenzter Menge vorhanden ist, wird eine fertige Lösung verwendet. Die Arachinsäurelösung wird

wie folgt frisch angesetzt. Es muß zuerst eine gesättigte Stammlösung hergestellt werden. Dazu werden 20mg des Moleküls in 0.5ml Phenylloktan gelöst. Von dieser Stammlösung entnimmt man dann 0.2ml und verdünnt sie weiter mit 10%, d.h. 20 μ l Phenylloktan. Diese zweite Lösung wird für die Experimente verwendet.

7.2. Abbildung der reinen Graphitoberfläche

Die notwendigen Schritte bis zum ersten Tunnelbild, z.B. Einbau der Probe und der Spitze und Bedienung der Software lesen Sie bitte in dem Handbuch des Herstellers nach (s. Anhang)!

Bevor die Moleküllösung aufgetropft wird, muß erst sichergestellt werden, daß die Tunnelspitze über eine ausreichende Auflösung verfügt. Dies zeigt man durch Abbilden des Graphitgitters. Schafft die Spitze es nicht, auf Anrieb Graphit rauscharm abzubilden, sollte sie ausgetauscht werden (aufgrund des thermischen Drifts wird das Gitter natürlich verzerrt sein, das Stromsignal muß aber rauscharm und das Topographiesignal stabil sein). Typische Tunnelparameter sind 0.5 – 1 nA und +10 – +100 mV. Die Reglereinstellungen sollten beide 9 – 10 betragen. Dadurch bekommt man den Kontrast hauptsächlich im Strombild. Gelingt es nicht, ein sauberes Graphitsignal zu bekommen, muß die Tunnelspitze, ggf. auch die Graphitoberfläche neu gemacht werden. Ansonsten wird jetzt die Moleküllösung aufgetragen.

7.3. Abbilden des 2D-Molekülkristalls

Die folgenden Schritte gelten in gleicher Weise für beide Moleküle. Um die Moleküllösung auf die Graphitoberfläche aufbringen zu können, muß die Spitze etwas zurückgefahren werden. Dazu klickt man zwei bis drei Mal auf die Schaltfläche WITHDRAW. Es sollte allerdings nicht viel mehr zurückgefahren werden, denn es muß sich beim Auftropfen der Lösung ein Meniskus zwischen der Graphitfläche und der Tunnelspitze bilden können. Dieser Flüssigkeitsmeniskus bildet die Fest/Flüssig-Grenzfläche, an der die Experimente durchgeführt werden.

Mit einer Spritze entnehmen Sie ein wenig Lösung aus dem Gläschen. Führen Sie nun die Kanüle *vorsichtig* an die Graphitoberfläche heran und drücken *ganz langsam einen* Tropfen heraus, so daß er an der Graphitoberfläche herabfließt. *Dieser Schritt ist kritisch!* Unvorsichtigkeit kann die Tunnelspitze oder die Graphitoberfläche beschädigen! Vergewissern Sie sich mit einem Blick ins Lichtmikroskop, daß sich tatsächlich ein Meniskus gebildet hat. Nun legen Sie wieder die Glashaube über das RTM und nähern die Tunnelspitze wieder an. *Achten Sie darauf, daß die Reglereinstellungen schnell genug sind, sonst kann die Spitze durch Berühren der Probe beschädigt werden!* I- und P-Teil sollten auf 10 – 12 stehen.

Vergewissern Sie sich, daß die Tunnelspitze die ganze Prozedur unbeschadet überstanden hat, indem Sie wieder das Graphitgitter abbilden. Dies ist auch wichtig, um zu sehen, daß sich die Tunnelspitze über einer flachen Stelle ohne Stufen befindet, denn durch das Zurückziehen und Wiederannähern der Tunnelspitze landet sie in der Regel an einer anderen Probenstelle als vorher. Durch das Auftragen der Lösung kann jetzt auch wieder erhöhte Temperaturdrift im System sein.

Am atomaren Graphitgitter kann die Probendrift abgeschätzt werden. Ist sie zu groß, erscheint das Gitter verzerrt und wandert mit der Zeit in eine feste Richtung. Ist das hexagonale Gitter des Graphits weitgehend verzerrungsfrei zu sehen, sollten einige Bilder gespeichert werden. Sie werden nachher gebraucht, um die Orientierung des Molekülgitters zum Graphit bestimmen zu können

Ist das Graphitgitter relativ verzerrungsfrei zu sehen, kann man schrittweise die Tunnelspannung erhöhen. Für die Abbildung von Molekülschichten muß die Tunnelspannung vergrößert werden. Bei kleinen Tunnelspannungen von einigen 10 mV fließt der Tunnelstrom hauptsächlich durch die Orbitale der Graphitatom, während er bei Spannungen ab etwa 1 V hauptsächlich durch die Orbitale der adsorbierten Moleküle fließt. Folglich ist bei kleinen Spannungen das Graphitgitter und bei höheren Spannungen das Molekülgitter zu sehen. Manchmal gelingt es, bei Zwischenspannungen von einigen 100 mV beide Gitter gleichzeitig abzubilden. Ändern Sie die Spannungen und Ströme in kleinen Schritten und lassen Sie dem System etwas Zeit, sich auf die neuen Parameter einzustellen.

Die Ausbildung des Molekülgitters braucht eine gewisse Zeit, die von Experiment zu Experiment variieren kann. Um die Lamellen zu erkennen, ist es auch notwendig, daß das RTM stabil läuft und die Auflösung der Spitze gut ist. Beides kann man durch Abbilden des Graphitgitters immer wieder verifizieren. Dazu muß man nur die Tunnelspannung wieder auf Werte von einigen 10 mV reduzieren. Man kann dem Ordnungsprozeß mit Spannungspulsen nachhelfen, indem man mit kleinen Werten von 5 – 6 V anfängt und nach Bedarf höher geht. Häufig muß man sehr intensiv pulsen, d.h. mehrere Male während des Bildaufbaus. Zwischendurch kann die Auflösung durchaus sehr entmutigend sein. Es ist halt ein physikalische Experiment, dessen Gelingen man nicht erzwingen kann. In den **allermeisten** Fällen wird es aber gelingen! Irgendwann bilden sich als erstes die Lamellengrenzen schemenhaft ab, oft sind sie zuerst nur in kleinen Bereichen von wenigen Nanometern zu sehen, die sich aber zunehmend über die ganze Fläche ausbreiten. Mit etwas Glück kann man auch Domänengrenzen zwischen zwei Kristalliten und deren zeitliche Fluktuationen beobachten!

8. Aufgaben und Auswertung

- Machen Sie eine frische Tunnelspitze und eine frische Graphitoberfläche (s. Anleitung des Herstellers). Nähern Sie die Probe an und beginnen Sie zu rastern. **Mit dem Betreuer** muß jetzt anhand des Tunnelsignals entschieden werden, ob die Tunnelspitze/Oberfläche gut genug ist für die folgenden Messungen. Ansonsten muß i.d.R. eine neue Tunnelspitze eingesetzt werden, seltener auch eine frische Graphitschicht abgezogen werden.
- Ist die Tunnelspitze/Probe für gut befunden worden, wird nun die Moleküllösung aufgebracht. Danach braucht das Instrument Zeit für die notwendige thermische Äquilibration.
- Bilden Sie die saubere Graphitoberfläche ab. Nutzen Sie dabei verschiedene Rasterweiten bis hinunter zu atomarer Auflösung. Ist die thermische Drift genügend abgeklungen, kalibrieren Sie das RTM mit Hilfe der SPIP-Software und schätzen Sie den Fehler der Kalibration ab.
- Nehmen Sie Bilder sowohl im CGM- als auch im CHM-Modus auf. Welchen Einfluß haben verschiedene Rastergeschwindigkeiten bei festen I- und P-Werten auf den Kontrast im Topographie- und Stromkanal?

- Bilden Sie das 2D-Molekülgitter ab.

Arachinsäure:

- Bei der Arachinsäure nehmen Sie Bilder mit verschiedenen Rasterweiten auf, um einerseits die Ausrichtung der Lamellenachsen bzgl. der Graphithauptachsen, andererseits die Orientierung der einzelnen Moleküle innerhalb der Lamelle und die Lamellenbreite zu bestimmen.
- Achten Sie darauf, daß das Moiré-Muster sauber zu sehen ist. Bestimmen Sie mit einer Analyse des Moiré-Musters den Abstand zwischen den einzelnen Molekülen innerhalb einer Lamelle. Wie ist die Genauigkeit dieser Messung?
- Wie groß ist die Einheitszelle des Molekülgitters?
- Falls Sie verschiedene Domänen abbilden können: Entlang welcher Richtungen verlaufen die Domänengrenzen? Gibt es eine Interphase zwischen zwei Domänen? Wie stabil ist sie?
- Für die Auswertung der Bilder müssen alle selbstverständlich vorher entzerrt werden!

C₁₂-HBC:

- Nehmen Sie mit der gleichen Rasterweite und Rotation das Graphit- und das HBC-Gitter auf. Versuchen Sie durch Einstellen von Tunnelspannungen zwischen 100 mV und 1V beide Gitter in einem Bild abzubilden.
- Bestimmen Sie die Einheitszelle des C₁₂-HBC-Gitters mit Hilfe des Graphit-Gitters.
- Nehmen Sie größere Rasterweiten auf und entzerren Sie diese anhand der vorher bestimmten Einheitszelle des C₁₂-HBC. **Vorsicht:** Das C₁₂-HBC kann in zwei verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen!
- Falls Sie verschiedene Domänen abbilden können: Entlang welcher Richtungen verlaufen die Domänengrenzen? Gibt es eine Interphase zwischen zwei Domänen? Wie stabil ist sie?
- Für die Auswertung der Bilder müssen alle selbstverständlich vorher entzerrt werden!

9. Anhang

9.1. Anleitung des verwendeten Rastertunnelmikroskops

(easyScan STM der Fa. Nanosurf AG, Schweiz, <http://www.nanosurf.com>)

Deutsches Handbuch, Software Version 1.0:

- Einführung in die Bedienung des easyScan STM: [EZIntroD.pdf](#)
- Software Referenzhandbuch: [EZSoftD.pdf](#)

9.2. SPIP-Software

Eine Demo-Version ist erhältlich unter <http://www.ImageMet.com> .