Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene

Versuch A1

Von Stufen, Terrassen, Inseln und Gebirgen: Analyse des Wachstum dünner Goldschichten

Wintersemester 2006 / 2007



Name:	Daniel Scholz
Mitarbeiter:	Hauke Rohmeyer
EMail:	physik@mehr-davon.de
Gruppe:	56
Assistent:	Yuansu Luo
Durchgeführt am:	7. November 2006
Protokoll abgebeben:	21. November 2006

Vorbereitung:	Versuch:	Protokoll:
Testiert:		_ Note:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2 Theorie		3
	2.1 Struktur von Graphit	3
	2.2 Wachstum dünner Metallschichten	4
	2.3 Das Rastertunnelmikroskop	6
3	Versuchsdurchführung	8
4	Auswertung	9
	4.1 Graphit in atomarer Auflösung	9
	4.2 Graphit in vergrößerter Auflösung	10
	4.3 Goldwachstum bei $300^{\circ}C$ Substrattemperatur	11
	4.4 Goldwachstum bei Substrat mit Zimmertemperatur	11
	4.5 Bestimmung der Austrittsarbeit	12
5	Diskussion	13
6	Anhang	15
	6.1 Einige Bilder als 3D-Ansichten	15

1 Einleitung

Der vorliegende Versuch hat zwei grundlegende Ziele: Erstens soll das Wachstum von dünnen Goldschichten untersucht werden und zweitens soll ein Einblick in die Rastertunnelmikroskopie gegeben werden.

Wir werden zunächst unter Hochvakuum Gold aufdampfen und aus der übersättigten Gasphase Goldschichten bei unterschiedlichen Temperaturen auf Graphit wachsen lassen. Diese Schichten werden wir dann unter dem Rastertunnelmikroskopie auf Stufen, Terrassen, Inseln und Gebirgen analysieren. Zuvor werden wir auch versuchen das Graphit-Substrat auf atomarer Auflösung und scannen.

2 Theorie

Um die Theorie möglichst kurz zu halten, würde Abschnitt 2.3 ausreichen. Die anderen Themen dienen zur Vertiefung des Stoffes.

2.1 Struktur von Graphit

Im Versuch werden wir Goldschichten untersuchen, die auf einem Graphit Substrat, kurz **HOPG** vom englischen *highly oriented prolytec graphite*, gewachsen sind. Daher werden wir zu Beginn des Versuches die HOPG-Substrate analysieren und wollen an dieser Stelle kurz auf die Struktur von HOPG bzw. Graphit eingehen.



Abbildung 1: Die Struktur von Graphit.

Graphit ist ein weicher schwarzer Festkörper mit metallischem Glanz. Ein Graphit-Kristall ist aus ebenen Schichten aufgebaut, in denen regelmäßige Sechsecke aus Kohlenstoff-Atomen verknüpft sind. Die parallel gestapelten Schichten sind relativ schwache London-Kräfte. Der Abstand zwischen zwei Schichten¹ beträgt etwa $335 \, pm$ während miteinander verbundene Atome innerhalb einer Schicht etwa $141, 5 \, pm$ weit voneinander entfernt sind.

Im Modell der Orbitale bildet jedes Kohlenstoffatom im Graphit drei σ -Bindungen unter Verwendung von sp^2 -Hybritorbitalen. Durch das vierte, noch freie Valenzelektron jedes Atoms, entsteht ein delokalisiertes π -Bindungssystem, das sich über die gesamte Schicht erstreckt.

Innerhalb des π -Bindungssystems sind Elektronen verschiebbar, daher ist Graphit in Richtung der Schichten ein guter und senkrecht zu den Schichten ein schlechter Leiter.

2.2 Wachstum dünner Metallschichten

Im Versuch werden Goldfilme untersucht, die durch thermisches Verdampfen des Materials und anschließender Kondensation aus der Gasphase auf einem HOPG hergestellt werden. Das Aufdampfen findet unter Hochvakuum-Bedingungen mit einem Gasdruck im Bereich von $10^{-8} bar$ statt.

Man unterscheidet beim Wachstum von Goldschichten mit Dicken im Bereich von 25 bis $100\,nm$ vier Phasen des Wachstums:

- (1) Adsorption und Nukleation, also Keimbildung.
- (2) Wachstum und Zusammenwachsen von Keimen.
- (3) Ausbildung von Kanälen zwischen zusammenwachsenden Keimen bzw. Inseln.
- (4) Ausbildung eines geschlossenen Films.

Abhängig von äußeren Parametern wie Substrat und Substrattemperatur, Quellentemperatur oder angelegter elektrischer Feldstärke werden diese Phasen jeweils bei unterschiedlichen Schichtdicken durchlaufen. Dazu betrachten wir zunächst die atomaren Prozesse während des Wachstums:

Atomare Prozesse während des Filmwachstums

In der ersten Wachstumsphase wird die Keimbildung durch den großen kinetischen Druck der übersättigten Gasphase im Vergleich zum Sättigungsdampfdruck des Depositmaterials vorangetrieben.

¹ Nach MORTIMER, C.E ; MÜLLER, U: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie.* 6. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart, 1996.



Abbildung 2: Atomare Prozesse während des Filmwachstums.

Beim Wachstumsprozess lagern sich die Goldatome zunächst in Potentialmulden der Oberfläche des Substrats an (Adsorption). Diese Van-der-Waalsgebundene **Adatome** können auf der Oberfläche diffundieren und sich an bereits bestehenden Keimen anlagern, durch Nukleation einen neuen Keim bilden oder wieder desorbieren. Im weiteren Verlauf des Wachstums bilden sich aus den Keimen Inseln, die sich ab gewisser Größe berühren.

Man unterscheidet zwischen drei Wachstumsmodi:

Wachstumsmodi der Heteroepitaxie

Die *Heteroepitaxie* beschreibt das Wachstum dünner Materialien auf einem Substrat aus einem anderen Material. Abhängig von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen Substrat und aufgedampften Materialatomen gibt es die folgenden Wachstumsarten:

- (1) Lagenwachstum (Frank-van der Merve-Wachstum): Die Wechselwirkungen zwischen kondensiertem Material und Substart sind größer als die zwischen benachbarten Schichten von deponiertem Material. Dadurch entstehen Monoschichten, es handelt sich um ein Lagenwachstum.
- (2) Inselwachstum (Vollmer-Weber-Wachstum): Die Wechselwirkungen zwischen kondensiertem Material und Substart sind kleiner als die zwischen benachbarten Schichten von deponiertem Material. Dadurch lagern sich Gasatome bevorzugt an bereits aufkondensierten Schichten des deponierten Materials an, so dass Insel oder Körner entstehen. Verschiedene Inseln müssen dabei nicht unbedingt die gleiche kristallographische Orientierung haben, so dass beim Zusammenwachsen von Inseln verschiedener kristallographischer Orientierung Korngrenzen entstehen.
- (3) Mischwachstum (Stranski-Krastanov-Wachstum): Hierbei handelt es sich um Lagen- und Inselwachstum. Zunächst wächsen eine oder mehrere Schichten im Lagenwachstum auf, bis dann ab einer kritischen



Schichtdicke Insel
n gebildet werden und schließlich Inselwachstum dominiert.

Abbildung 3: Verdeutlichung der Wachstumgsmodi: (a) Lagenwachstum, (b) Inselwachstum und (c) Mischwachstum.

Bei Gold findet in der Regel ein Inselwachstum statt, allerdings können hier verschiedene Inseltypen entstehen. Je nach Substrattemperatur wachsen entweder säulenartige Inseln oder es kommt zu Inseln, die auch übereinander wachsen. Erst bei sehr hohen Temperaturen haben alle Inseln dieselbe kristallographische Orientierung.

2.3 Das Rastertunnelmikroskop

Das Rastertunnelmikroskop, kurz STM vom englischen *scanning tunneling* microscope, ermöglicht die Untersuchung leitfähiger Festkörperoberflächen mit bis zu atomarer Auflösung. Ein Rastertunnelmikroskop beruht auf dem Prinzip des Tunneleffekts:

Der Tunneleffekt

Ein quantenmechanisches Teilchen (bei uns ein Elektron) kann mit einer von Null verschiedenen Wahrscheinlichkeit ein Gebiet durchdringen, in welchem die potentielle Energie größer ist als die Gesamtenergie des Teilchens (*Potentialbarriere*). Im klassischen Fall wäre dies undenkbar, da das Teilchen ansonsten eine negative kinetische Energie aufweisen müsste.

Legt man eine Spannung zwischen zwei leitfähigen Materialien an, die sich nicht berühren aber nur einen geringen Abstand d zueinander haben, so haben wir zwischen den Materialien ein größere potentielle Energie als die Gesamtenergie der Elektronen. Dank des Tunneleffektes können trotzdem einige Elektronen das Material wechseln und es entsteht ein **Tunnelstrom**. Genau dieser Effekt wird beim Rastertunnelmikroskop ausgenutzt.

Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops

Beim Rastertunnelmikroskop wird eine metallische **Sonde** oder **Spitze** wenige Ånstrøm von einer leitfähigen Probenoberfläche entfernt positioniert. Die Potentialbarriere zwischen Spitze und Probe ist nun klein genug, um einen Tunnelstrom zu erzeugen. Es wird eine **Tunnelspannung** zwischen Spitze und Probe angelegt und dadurch entsteht ein Tunnelstrom von Elektronen von der negativen zur positiven Elektrode.



Abbildung 4: Schematische Darstellung des Rastertunnelmikroskop.

Die Spitze rastert nun die Oberfläche in zwei Raumrichtungen ab und misst dabei den Tunnelstrom. Nach Gleichung (1) können daraus Rückschlüsse auf den jeweiligen Abstand zwischen Spitze und Probe gezogen werden. Dabei gibt es zwei Messmethoden:

- (1) Konstant-Strom-Betrieb: Ein Regelkreis steuert die vertikale Spitzenbewegung stets so, dass der Tunnelstrom und damit der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant gehalten wird. Zeichnet man nun die vertikalen Bewegungen der Spitze auf, so erhält man ein Bild der Oberfläche der Probe. Die feinen Bewegungen der Spitze werden hierbei durch piezokeramische Stellglieder ermöglicht.
- (2) Konstant-Abstand-Betrieb: Die Spitze rastert die Probe stets mit gleicher Höhe, also mit gleicher vertikalen Ausrichtung ab. Aufgezeichnet wird nun die Tunnelstromveränderung und mit Hilfe von Gleichung (1) kann auch hieraus ein Bild der Oberfläche erzeugt werden.

Grenzen der Auflösung

Natürlich ist bei der Rastertunnelmikroskop darauf zu achten, dass keine externen Vibrationsquellen wie Gebäudeschwingungen oder akustische Wellen vorliegen. Aber selbst bei perfekter Abschirmung von äußeren Fehlerquellen entstehen Abbildungsfehler:

- (1) Sehr scharfe Strukturen werden maximal mit der Steigung der Spitzenwände abgebildet.
- (2) Ist eine Vertiefung dünner als die Spitze, so wird sie kaum abgebildet.
- (3) Es werden schmale Erhöhungen, die dünner als die Breite der Spitze sind, verfälscht dargestellt.

Grund dafür ist das *Krümmungsartefakts*: Nähert sich die Spitze einer schmalen Erhöhung, so entsteht nicht nur an der Spitzenspitze sonder auch an der Spitzenwand ein Tunnelstrom (siehe Abbildung 5).



Abbildung 5: Zur Verdeutlichung des Krümmungsartefakts.

3 Versuchsdurchführung

Nach einer kurzen Besprechung der Theorie des Versuches beginnt der Versuch mit der Untersuchung unseres HOPG-Substrats. Dazu untersuchen wir zum einen die atomaren Strukturen zur Bestimmung der Atomabstände innerhalb einer Schicht und zum anderen eine Übersicht zur Analyse von Stufen und Terrassen auf dem Substrat.

Anschließend werden auf zwei HOPG-Substraten Goldfilme mit einer Dicker von ca. 30 nm aufgedampft, eines bei $300^{\circ}C$ Substrattemperatur und eines bei Substrat mit Zimmertemperatur. Nach dem Abkühlen werden hier die Inselgrößen miteinander verglichen und analysiert.

Im letzten Versuchsteil soll eine Tunnelstrom-Abstand-Kennlinie zur Bestimmung der Austrittsarbeit der Elektronen aufgenommen werden.

4 Auswertung

4.1 Graphit in atomarer Auflösung

Zunächst haben wir unser HOPG-Substrat in atomarer Auflösung untersucht, um daraus die Abstände der miteinander verbundenen Atome innerhalb einer Schicht zu bestimmen.



Abbildung 6: HOPG-Substrat in atomarer Auflösung.

Dabei ist zu bemerken, dass nur jedes zweite Kohlenstoffatom bei der Messung registriert wurde. Dies liegt daran, dass gerade jedes zweite Atom eine (schwache) Bindung zu einem weiteren Kohlenstoffatom aus der darunter liegenden Schicht eingeht. Mit dem Rastertunnelmikroskop haben wir aber nur die *p*-Orbitale, die aus der obersten Schicht des Graphits herausragen, *sichtbar* machen können (siehe auch Abbildung 1).

Wir haben in allen drei Gitterrichtungen die Abstände aus Abbildung 6 gemessen und daraus den Mittelwert berechnet. Wir erhalten einen Abstand von

$$d = (119 \pm 30) \, pm.$$

Der Literaturwert^2 liegt bei 141,5pm. Damit haben wir ein gutes Ergebnis erzielt.

² Nach MORTIMER, C.E ; MÜLLER, U: Chemie: Das Basiswissen der Chemie. 6. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart, 1996.

4.2 Graphit in vergrößerter Auflösung

Eine Übersicht über die Graphit-Struktur unseres HOPG-Substrats zeigt Abbildung 7. Hier sind deutlich einige Stufen zu erkennen: Wir sehen unterschiedliche Schichten in der Graphit-Gitterstruktur.



Abbildung 7: Übersicht unseres HOPG-Substrats.

Abbildung 8 zeigt eine Stufe in unserem HOPG-Substrat, siehe hierzu auch eine 3D-Ansicht in Abbildung 12.



Abbildung 8: Eine Stufe in unserem HOPG-Substrat.

Diese Stufe hat eine Tiefe von ca. 700 pm. Der Abstand zwischen zwei Schich-

ten beträgt in der Theorie³ etwa $335 \, pm$. Es ist also zu vermuten, dass hier zwei Schichten aus dem Graphitgitter bei der Präparation des Substrats *herausgerissen* wurden.

4.3 Goldwachstum bei 300°C Substrattemperatur

Zunächst untersuchen wir den entstandenen Goldfilm bei $300^{\circ}C$ Substrattemperatur. Ein Ergebnis unserer Messungen ist Abbildung 9 zu entnehmen. Siehe hierzu auch Abbildung 13 für eine 3D-Ansicht.



Abbildung 9: Goldwachstum bei $300^{\circ}C$ Substrattemperatur.

Es ist zu erkennen, dass wir eine unvollständige Bedeckung des Substrats vorfinden. Dies liegt am großen Diffusionsradius, die Goldatome lagern sich hier bevorzugt an Stufen an. Es entstehen große Inseln, die eine sechseckige Struktur aufweisen. Dies liegt daran, dass Gold eine ähnliche Gitterstruktur wie Graphit hat. Somit bleibt die Struktur des Graphits erhalten und diese Struktur war nach Abbildung 1 gerade sechseckig.

Wir erhielten bei unserer Messung eine Inselhöhe von bis zu 60 nm, einen Inselumfang von ca. 800 nm und einen Inseldurchmesser von ca. 250 nm.

4.4 Goldwachstum bei Substrat mit Zimmertemperatur

Das Goldwachstum bei einem Substrat mit Zimmertemperatur verhält sich deutlich anders als das Wachstum bei einem erhitzten Substrat.

³ Nach MORTIMER, C.E ; MÜLLER, U: Chemie: Das Basiswissen der Chemie. 6. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart, 1996.



Abbildung 10: Goldwachstum bei Substrat mit Zimmertemperatur.

Der mittlere Diffusionsradius ist hier vergleichsweise klein, es folgt also eine hohe Keimbildungsrate. Dadurch erhalten wir auch eine fast vollständige Bedeckung des Substrats. Die Mikrorisse entstehen auf Grund von Verspannungen zwischen den Gitterstrukturen von Graphit und Gold.

Unsere Messungen anhand von Abbildung 10 ergaben ausschließlich Inseldurchmesser von unter $40 \, nm$.

4.5 Bestimmung der Austrittsarbeit

Der Tunnelstrom I nimmt exponentiell mit dem Abstand d zu den Materialien ab:

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-2d \cdot k} \quad \text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{2m_e \Phi}{\hbar^2}}.$$
 (1)

Hierbei ist m_e die Masse der Elektronen, \hbar die Planck-Konstante und Φ die Austrittsarbeit der Elektronen.

Wir wollen die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem HOPG-Substrat untersuchen, wozu wir eine Tunnelstrom-Abstand-Kennlinie verwenden.

Während des Versuches war es uns und unserem Assistenten auf Grund neuer Software nicht möglich eine neue Kennlinie aufzunehmen, daher greifen wir hier auf Vorgängerdaten zurück.



Abbildung 11: Tunnelstrom-Abstand-Kennlinie zu Bestimmung der Austrittsarbeit.

Abbildung 11 zeigt die aufgenommene Kennlinie und die Approximation der Daten mit einer Funktion der Form

$$I(d) \approx I_0 \cdot \mathrm{e}^{-2d \cdot k}.$$

Aus dieser Approximation erhalten wir

$$k = (6,203 \pm 0,436) \cdot 10^{-9}$$

und nach Gleichung (1) ergibt sich folgender Wert für die Austrittsarbeit:

$$\Phi = \frac{k^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot m_e} = 0.8 \pm 0.2 \, eV.$$

Für Graphit bzw. HOPG haben wir einen Wert⁴ von $\Phi \approx 4 eV$ erwartet.

5 Diskussion

Insgesamt haben wir mit dem Rastertunnelmikroskop sehr viel bessere Bilder aufnehmen können, als wir erwartet hätten. Auch sind alle Bilder sehr viel genauer als unsere Ergebnisse mit dem Rasterkraftmikroskop aus dem

⁴ Nach der Versuchskurzbeschreibung, siehe www.ph1.physik.uni-goettingen.de/download/ fp/a1.pdf. Aufgerufen am 17. Oktober 2006

Versuch zuvor. Natürlich ist beim Rastertunnelmikroskop zu bemängeln, dass nur leitfähige Materialien untersucht werden können. Biomassen sind damit dem Rasterkraftmikroskop vorbehalten.

Übliche Fehlerquellen sind natürlich störende Schwingungen wie Geräusche und Gebäudeschwingungen. Dazu war das Rastertunnelmikroskop auf einem schweren Steinuntergrund an Gummibändern aufgehängt, um diese Nebeneffekte bestmöglich zu unterdrücken. Eine weitere Schwierigkeit ist das Herstellen einer neuen Spitze. Dazu diente ein Platin-Draht mit einem Durchmesse von $250 \,\mu m$. Dieser musste unter Zugspannung schräg durchgeschnitten werden, um eine im optimalen Fall atomare Spitze zu erhalten. Unsere Goldprobe bei $300^{\circ}C$ Substrattemperatur war sehr schwierig zu untersuchen, da wir diese Probe offenbar leicht beschädigt hatten und daher unter dem Mikroskop zunächst Schwierigkeiten hatten die Goldinseln zu orten. Trotzdem sind unsere Ergebnisse auch hier zufrieden stellend. Weiter ist die Bestimmung der Austrittsarbeit ungenau. Hier hatten wir aber nicht unsere Daten verwendet, daher können wir über deren Qualität keine Aussage treffen.

Insgesamt konnten wir jedoch sehr schön feststellen, dass die Inselgrößen mit steigender Substrattemperatur zunehmen.

Eigene Kommentare

[Sehr schlechte Literaturmappe, daher schwierige Vorbereitung. Versuch war dafür sehr empfehlenswert, wenn auch etwas langweilig für uns, da analog zum vorherigen AFM-Versuch. Gute Betreuung durch den Assistenten.]_{Daniel}

[Obwohl die Literaturmappe ein wenig abschreckend war, ist der Versuch sehr schön. Schon mal ganz interessant mit einem Mikroskop einzelne Atome sehen zu können.] $_{\rm Hauke}$

6 Anhang

6.1 Einige Bilder als 3D-Ansichten



Abbildung 12: 3D-Ansicht einer Stufe in unserem HOPG-Substrat. Scanbereich: $1 \times 1 \,\mu m^2$.



Abbildung 13: 3D-Ansicht des Inselwachstums bei 300°CSubstrattemperatur. Scanbereich: $1\times1\,\mu m^2.$