

# Rastersondentechniken

Im vergangenen Jahr erschienen über 1000 Publikationen zur Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) und noch einmal so viele zur Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM; beide Abkürzungen stehen für die Technik und das Gerät). Diese Techniken sind die bekanntesten Mitglieder einer ganzen Familie weiterer Methoden, bei denen eine kleine Sonde über ein Objekt gerastert wird und eine Reihe von lokalen physikalischen Effekten am Sonden-/Proben-Kontakt zur Erzeugung eines mikroskopischen Bildes benutzt wird. Diese seit der Erfindung des STMs im Jahr 1981 enorm angestiegene Verbreitung von Rastersondentechniken erklärt sich daraus, dass sie einen völlig neuen Zugang zur mikroskopischen Welt eröffnen, oft eine bessere Auflösung als herkömmliche Mikroskopieverfahren erzielen und wenig eingeschränkt in den Umgebungsbedingungen sind.

## Strukturuntersuchungen

Bei Mikroskopietechniken liegt es in der Natur der Sache, dass sie hauptsächlich für Strukturuntersuchungen eingesetzt werden. Dabei liefert meist das STM, bedingt durch seine atomare Auflösung, die spektakulärsten Ergebnisse. Hauptgegenstände von Untersuchungen im Jahr 1999 waren Halbleiteroberflächen,<sup>1-5)</sup> adsorbierte Atome und Moleküle auf Metalloberflächen,<sup>6-9)</sup> das epitaktische Wachstum von Filmen<sup>10,11)</sup> und Elektrodenoberflächen im Kontakt mit Elektrolyten.<sup>12-16)</sup> Das sind die gleichen Gebiete, die von Anfang an intensiv mit der Rastertunnelmikroskopie erforscht wurden, die aber in den letzten Jahren durch eine bessere Beherrschung der Arbeitstechnik und durch die Entwicklung temperaturvariabler Aufbauten noch einmal vorangebracht wurden. Weitere Arbeiten im vergangenen Jahr beschäftigten sich mit Ätzzvorgängen an Oberflächen<sup>17)</sup> und mit der Struktur von Clustern.<sup>18)</sup> Die Arbeiten zeigen eine Tendenz, sich jetzt auch an komplexere Systeme heranzuwagen. In Adsorptionsexperimenten im Vakuum<sup>8,9)</sup> und im Elektrolyten<sup>15)</sup> hat man z.B. größere organische Moleküle untersucht, und bei Halbleitern hat man sich zunehmend mit Verbindungshalbleitern beschäftigt.<sup>1-5)</sup> Die Fragestellungen gingen meist über reine Strukturaufklärungen hinaus, und es wurde z.B. versucht, Bildungsmechanismen von Strukturen zu verstehen.

Rastersondentechniken sind aber nicht auf geometrische Informationen beschränkt. Sie zeichneten sich von Beginn an durch das Potential zu ständigen methodischen Neuentwicklungen aus. Mittlerweile besteht ein ganzes Arsenal von Experimenten, die sich auf mikroskopischer, oft sogar atomarer Skala durchführen lassen. Von den Entwicklungen in jüngster Zeit seien im Folgenden einige angesprochen.

## Dynamische Messungen

Bedingt durch die Beschränkung auf Raumtemperatur und die geringe Bildrate (typischerweise ein Bild pro Minute) konnten mit früheren Aufbauten nur sehr langsame zeitliche Vorgänge verfolgt werden. In den letzten Jahren sind jedoch Mikroskope entwickelt worden, in denen die Probertemperatur einstellbar ist, und auch die Bildraten sind deutlich gesteigert worden (auf einige Bilder pro Sekunde). Auf Grund solcher Verbesserungen konnten im vergangenen Jahr Prozesse wie die Oberflächendiffusion von Adsorbaten,<sup>19-21)</sup> katalytische Reaktionen<sup>22-25)</sup> und Phasenübergänge<sup>26)</sup> beobachtet werden.

Oberflächendiffusion ist bei fast allen Vorgängen an Oberflächen wie katalytischen Reaktionen und Kristallwachstum beteiligt. Mit dem STM sind die zugrundeliegenden atomaren Mechanismen sichtbar geworden. Ein Beispiel aus dem Jahr 1999 ist die Selbstdiffusion von Pt, bei der starke Einflüsse von Fremdatomen gefunden wurden.<sup>21)</sup> Mit einem STM wurde die Bewegung einzelner aufgedampfter Pt-Atome auf einer Pt(110)-Oberfläche verfolgt. Wenn etwas Wasserstoff auf der Fläche adsorbiert war, „leuchteten“ diese Pt-Atome manchmal „auf“ (d.h. sie wurden anders abgebildet) und bewegten sich dann wesentlich schneller, bis sie sich wieder in den normal abgebildeten, langsamen Zustand umwandelten. Diese Beobachtungen ließen sich so erklären, dass die Pt-Atome im Gleichgewicht ab und zu ein Wasserstoffatom binden und dann anders abgebildet werden. Der Pt-H-Komplex ist offenbar wesentlich mobiler als die freien Pt-Atome. Diese Beobachtungen können z.B. für Kristallwachstumsprozesse in Anwesenheit von Fremdgasen wichtig sein. Mit den experimentellen Entwicklungen der letzten Zeit, vor allem durch die Temperaturvariabilität, ist es auch möglich geworden, katalytische Reaktionen auf atomarer Skala zu verfolgen. Im letzten Jahr wurde z.B. der Döbereiner-Prozess untersucht, d.h. die Oxidation von Wasserstoff zu Wasser an Platinoberflächen. Mit Hilfe eines STMs<sup>22,23)</sup> gelang es, auf einer Pt(111)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoffatomen zu adsorbiertem OH und schließlich zu Wasser zu verfolgen. Es wurde gefunden, dass der Sauerstoff nicht gleichmäßig zu Wasser reagierte, wenn das gebildete Wasser auf der Oberfläche verblieb. In diesem Fall erfolgte die Umsetzung von Sauerstoff zu Wasser, indem Reaktionsfronten über die Oberfläche wanderten. Diese unerwartete räumliche Strukturbildung ließ sich auf einen

autokatalytischen Prozeß zurückführen, an dem die Wassermoleküle beteiligt sind, und der deshalb von der Wasserkonzentration abhängt. So klärte sich eine Reihe von kinetischen Effekten der Döbereiner-Reaktion auf, die auf der Grundlage früherer makroskopischer Messungen unverständlich geblieben waren.

## Spektroskopie

Schon seit längerem wird mit Rastersondentechniken auch Spektroskopie betrieben. Die Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass sie lokal sind, d.h. die gleiche räumliche Auflösung bieten wie die zugrundeliegende Rastermethode. Zum Beispiel lassen sich elektronische Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus mit dem STM mit atomarer Auflösung spektroskopieren (STS, scanning tunneling spectroscopy), was man im vergangenen Jahr z.B. zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Kohlenstoff-Nanoröhrchen benutzt hat.<sup>27,28)</sup>

In der Spektroskopie gab es jedoch auch eine bedeutende methodische Neuerung. Die Idee einer inelastischen Tunnelspektroskopie (IETS) mit dem STM hatte immer ihren besonderen Reiz. In der traditionellen IETS<sup>29)</sup> werden Moleküle auf planaren Festkörper-Tunnelkontakten spektroskopiert, wobei Peaks in der zweiten Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung der Anregung von Schwingungsmoden durch inelastisches Tunneln entsprechen. Dies übertragen auf die STM-Geometrie würde bedeuten, dass man Schwingungsspektroskopie an einzelnen Molekülen betreiben könnte. Nach vielen erfolglosen Versuchen ist in den letzten zwei Jahren ein Durchbruch erzielt worden.<sup>30,31)</sup> Die Messungen wurden mit einem Tieftemperatur-STM bei 8K durchgeführt, da die Breite der Schwingungszustände von der thermischen Verbreiterung der Fermi-Funktion bestimmt wird. Die  $d^2I/dV^2$ -Spektren von adsorbierten Acetylenmolekülen auf Cu- und Ni(100)-Oberflächen zeigten einen Peak im Bereich der C-H-Schwingung, wobei diese Zuordnung durch den korrekten Isotopenshift für deuteriertes Acetylen bestätigt wurde. Für einfach deuteriertes Acetylen war der Peak der C-D-Schwingung auf einer Seite des Moleküls lokalisiert. Dies zeigt, dass sich selbst die einzelnen Bindungen eines Moleküls getrennt spektroskopieren lassen.

## Mechanische Messungen

Auch mit dem AFM lässt sich eine Art Spektroskopie betreiben, indem man die Kraft zwischen Spitze und Probe nicht als Regelgröße zum Rastern verwendet, sondern lokal als Funktion des Spitze-Probe-Abstands aufzeichnet. Man gewinnt so Informationen über mechanische Eigenschaften einzelner Moleküle. Mit dieser Methode sind im vergangenen Jahr (natürlich) auch die elastischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhrchen untersucht worden,<sup>32)</sup> sie hat sich aber insbesondere für Biomoleküle als ertragreich herausgestellt, z.B. zur Analyse von Konformationsänderungen und von Rezeptor-Ligand-Wechselwirkungen.<sup>33,34)</sup>

Mit dem Verfahren ist es im vergangenen Jahr gelungen, die Stärke von kovalenten Bindungen zu messen.<sup>35)</sup> In den Experimenten wurden einzelne Polysaccharidmoleküle zwischen einer Glas- oder Goldoberfläche und einer AFM-Spitze eingespannt, indem die Moleküle auf chemischem Weg über Anker-moleküle an die Oberfläche und an die Spitze angeheftet wurden. Das Polysaccharidmolekül wurde dann durch Zurückziehen der Spitze gestreckt. Dabei wurden Kraftkurven aufgezeichnet, die mehrere stufenweise Einbrüche aufwiesen. Diese entsprechen jeweils dem Abreißen eines (von mehreren) Anker-molekülen von der Oberfläche (das Polysaccharidmolekül selbst blieb intakt). Die Abreißkraft war jeweils gleich (2 nN im Fall der Glasoberfläche) und ließ sich mit dem Bruch der schwächsten Bindung der Anker-moleküle korrelieren. Rechnungen ergaben, dass es sich dabei um eine Si-C-Bindung handeln musste und man also auf diese Weise deren Stärke vermessen hatte.

## Nanolithographie

Mit Rastersondentechniken lassen sich nicht nur Strukturen abbilden und spektroskopieren sondern auch „schreiben“. Dies hat natürlich zu vielfältigen Spekulationen über mögliche Anwendungen geführt – die nm-Skala der erzeugten Strukturen entspricht ja z.B. gigantischen Speicherdichten. Die augenblickliche Situation ist dadurch gekennzeichnet, dass man zwar eine Vielzahl von Methoden gefunden hat, mit denen man Strukturen auf einer 1 bis 100 nm-Skala erzeugen kann, dass aber eine tatsächliche Anwendung noch nicht in Sicht ist.

Hierfür müsste man kontinuierlich schreiben können, ohne dass sich die Sonde verändert. In diesem Zusammenhang ist ein Verfahren interessant, das letztes Jahr publiziert wurde<sup>36,37)</sup> und nach Art eines Füllfederhalters funktioniert. Eine AFM-Spitze wurde dazu in eine Lösung eines Thiols getaucht und anschließend über eine Goldoberfläche bewegt. An der Kontaktstelle bildete sich an Luft ein Wasser-Meniskus, über den die Thiolmoleküle auf die Goldoberfläche übertraten und dort (durch die Bindung des Schwefels an die Au-Oberfläche) stabil gebunden werden. Es ließen sich kontinuierlich Linien von einigen 10 nm Breite schreiben. Die Autoren zeigten auch, dass sich über dieses Muster mit einem anderen Thiol ein zweites Muster schreiben ließ, so dass man gleichsam einen Mehrfarbendruck erzeugen kann.

Ein prinzipielles Problem, das bisher einer Anwendung entgegensteht, ist die Schreibgeschwindigkeit. Als serielle Verfahren sind Rastersondentechniken hoffnungslos langsam verglichen mit den üblichen, parallelen Lithographieverfahren, in denen Masken verwendet werden (siehe dazu auch Trendbericht „Modifizierung und Strukturierung von Oberflächen“, diese *Nachrichten*, S. 321). Es gibt Anstrengungen, die Rastergeschwindigkeit zu erhöhen,<sup>38)</sup> aber die Schreibgeschwindigkeit ist wohl nur dann massiv zu erhöhen, wenn man mehrere Sonden gleichzeitig einsetzen kann. Dazu wurden im Jahr 1999 Experimente publiziert,<sup>38)</sup> in denen es gelang, mit getrennt angesteuerten AFM-Zweifachspitzen simultan Strukturen zu schreiben. Von einer weiteren Arbeitsgruppe wurde die Herstellung von Arrays aus 32 mal 32 AFM-Spitzen berichtet,<sup>39)</sup> für die, falls erfolgreich einzusetzen, die Autoren Schreib- und Leseraten von mehreren 100 Mbit·s<sup>-1</sup> voraussagten.

*Joost Wintterlin, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin; E-Mail: wintterlin@fhi-berlin.mpg.de*

- 1) L. Li, B.-K. Han, Q. Fu, R. F. Hicks, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1879.
- 2) Q.-K. Xue, Q. Z. Xue, R. Z. Bakhtizin, Y. Hasegawa, I. S. T. Tsong, T. Sakurai, T. Ohno, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3074.
- 3) R. A. Bennett, P. Stone, N. J. Price, M. Bowker, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3831.
- 4) H. W. Yeom, M. Shimomura, J. Kitamura, S. Hara, K. Tono, I. Matsuda, B. S. Mun, W. A. R. Huff, S. Kono, T. Ohta, S. Yoshida, H. Okushi, K. Kajimura, C. S. Fadley, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1640.
- 5) D. Martrou, J. Eymery, N. Magnea, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2366.
- 6) M. Schmid, G. Leonardelli, M. Sporn, E. Platzgummer, W. Hebenstreit, M. Pinczolits, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 355.
- 7) B. Grimm, H. Hövel, M. Pollmann, B. Reihl, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 991.
- 8) M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. De Vita, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 324.
- 9) J. Weckesser, J. V. Barth, C. Cai., B. Müller, K. Kern, *Surf. Sci.* **1999**, *431*, 168.
- 10) B. Fischer, H. Brune, J. V. Barth, A. Fricke, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1732.
- 11) M. Kästner, B. Voigtländer, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2745.
- 12) S. Strbac, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 3246.
- 13) P. Broekmann, M. Wilms, M. Kruff, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 307.
- 14) L. A. Kibler, M. Kleinert, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 249.
- 15) T. Dretschkow, T. Wandlowski, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 207.
- 16) K. Sieradzki, S. R. Brankovic, N. Dimitrov, *Science* **1999**, *284*, 138.
- 17) E. Rufe, M. F. Hochella Jr., *Science* **1999**, *285*, 874.
- 18) K. H. Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Lægsgaard, M. Bäumer, H.-J. Freund, F. Besenbacher, I. Stensgaard, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4120.
- 19) T. R. Linderoth, S. Horch, L. Petersen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1494.
- 20) S. Renisch, R. Schuster, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3839.
- 21) S. Horch, H. T. Lorensen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, *Nature* **1999**, *398*, 134.
- 22) S. Völkening, K. Bedürftig, K. Jacobi, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2672.
- 23) K. Bedürftig, S. Völkening, Y. Wang, J. Wintterlin, K. Jacobi, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 11147.
- 24) S. L. Silva, R. M. Lemor, F. M. Leibsle, *Surf. Sci.* **1999**, *421*, 135.
- 25) S. L. Silva, R. M. Lemor, F. M. Leibsle, *Surf. Sci.* **1999**, *421*, 146.
- 26) M. S. Hoogeman, M. A. J. Klik, D. C. Schlößer, L. Kuipers, J. W. M. Frenken, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1728.
- 27) L. C. Venema, J. W. G. Wildöer, J. W. Janssen, S. J. Tans, H. L. J. Temminck Tuinstra, L. P. Kouwenhoven, C. Dekker, *Science* **1999**, *283*, 52.
- 28) P. Kim, T. W. Odom, J.-L. Huang, C. M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1225.
- 29) P. K. Hansma, *Tunneling Spectroscopy: Capabilities, Applications, and New Techniques*, *Plenum, New York*, 1982.
- 30) B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Science* **1998**, *280*, 1732.
- 31) B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1724.
- 32) J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, L. Forró, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 944.
- 33) B. L. Smith, T. E. Schäffer, M. Viani, J. B. Thompson, N. A. Frederick, J. Kindt, A. Belcher, G. D. Stucky, D. E. Morse, P. K. Hansma, *Nature* **1999**, *399*, 761.
- 34) R. Merkel, P. Nassoy, A. Leung, K. Ritchie, E. Evans, *Nature* **1999**, *397*, 50.
- 35) M. Grandbois, M. Beyer, M. Rief, H. Clausen-Schaumann, H. E. Gaub, *Science* **1999**, *283*, 1727.
- 36) R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, *283*, 661.
- 37) S. Hong, J. Zhu, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, *286*, 523.
- 38) K. Wilder, H. T. Soh, A. Atalar, C. F. Quate, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 2822.
- 39) P. Vettiger, J. Brugger, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, W. Häberle, M. Lutwyche, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G. Binnig, *Microelectronic Engineering* **1999**, *46*, 11.