

Die Oberfläche als Gegenstand der Physikalischen Chemie

MICHAEL GOTTFRIED

Gemeinsamer Bezugspunkt aller wissenschaftlichen Bemühungen ist die Lebenswelt. Infolge ihrer Eigendynamik, die auf der Beantwortung selbstgestellter Fragen beruht, entfernt sich eine Fachdisziplin jedoch gewöhnlich immer weiter von diesem Zentrum, mit dem Ergebnis, dass das gegenseitige Interesse schwindet. Daraus erwächst u. a. ein Problem für die interdisziplinäre Verständigung, die zum einen schwieriger wird, weil sie auf lebensweltliche Begriffe angewiesen ist, die aber nicht mehr mit den Fachbegriffen korrelieren; die zum anderen aber auch unnötig erscheint, weil das verbindende Element zwischen den Disziplinen nur der beiderseitige lebensweltliche Bezug sein kann. Wie sollen sich die in subtilen, aber oft wenig scharfen Begriffen gefangenen Diskurse in den Geisteswissenschaften mit den stark technisch vermittelten Forschungen in den experimentellen Naturwissenschaften begegnen, deren Ergebnisse sich nicht mehr von den Geräten, mit denen sie gewonnen wurden, trennen lassen? Die Techniken von Diskurs und Messung verstellen hier eben auch die Kommunikation. Die physikalische Chemie der Oberflächen ist stark mit diesem Problem behaftet, weil sie kaum an Alltagserfahrung anschließt. Der folgende Text versucht ein verbales Entgegenkommen, ohne den apparativen Kontext zu verleugnen.

PLURALE O
(2001), 141–158

Einleitung

Wurden die Oberflächen tatsächlich vom Teufel erschaffen (Wolfgang Pauli zugeschrieben), so ist mit einer zunehmenden Diabolisierung der (technischen) Welt zu rechnen: Werden doch die Eigenschaften eines Körpers um so mehr von seiner Oberfläche bestimmt, je kleiner er ist – Ergebnis einer geometrischen Überlegung, nach der das Volumen beispielsweise einer Kugel mit der dritten Potenz ihres Radius zunimmt, die Oberfläche hingegen mit der zweiten Potenz. Je kleiner die Kugel, desto mehr Oberfläche besitzt sie also im Verhältnis zu ihrem Volumen. Analoges gilt, wenn die Abmessungen nur in einer Dimension sehr klein werden, z. B. bei dünnen Schichten, wie sie in Halbleiterbauelementen vorkommen (Mikroprozessoren). Die Miniaturisierungstendenzen in der Technik (Nanotechnologie, Mikroelektronik) geben daher den Oberflächen immer mehr Gewicht und rücken ihre spezifischen Eigenschaften, die sich oft sehr wesentlich von den Volumeneigenschaften unterscheiden, in den Blick der Forschung.

Einen anderen wichtigen Anlass zu einer physikalischen Chemie der Oberflächen geben die heterogenen chemischen Reaktionen (Reaktionen zwischen verschiedenen Phasen), die grundsätzlich an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen, d. h. an einer Oberfläche stattfinden. Im Mittelpunkt des Interesses steht hier das Verhältnis von Oberflächenstruktur und chemischer Reaktivität. Wichtige Beispiele sind Korrosionsvorgänge sowie alle heterogen katalysierten Reaktionen, wobei die katalytische Abgasreinigung in Kraftfahrzeugen, die an einer Platin/Rhodium-Oberfläche abläuft, alltagsbekannt ist. Auch die meisten Prozesse in der chemischen Industrie (Benzin-, Düngemittel-, Grundstoffherstellung) verlaufen heterogen katalysiert.

Die asymmetrischen Bindungsverhältnisse an Oberflächen (ein Teil der chemischen Bindungen ist nicht abgesättigt) bewirken u. a. eine besondere Reaktivität der dort befindlichen Atome. Wird ein Stoff sehr fein zerkleinert, so befindet sich ein großer Anteil der Atome an einer Oberfläche, was häufig zu einer ungewöhnlich hohen Reaktivität führt. Gold – Inbegriff eines inerten Elements – kann z. B. Oxidationsreaktionen katalysieren, wenn es in Form klei-

ner Kristalle (sogenannter Cluster) vorliegt, die jeweils nur aus einigen Hundert Atomen bestehen.

Der apparative Aufwand bei der physikalisch-chemischen Beschäftigung mit Oberflächen ist erheblich. Das liegt unter anderem daran, dass der Begriff *Oberfläche* in gewisser Weise abstrakt ist und sich einer Realisierung widersetzt. Beispielsweise kann eine reine Oberfläche nur im Vakuum existieren, da andernfalls sofort Fremdstoffe (z. B. Luft) adsorbieren würden. Technische Voraussetzung war daher die Entwicklung der Ultrahochvakuum-(UHV)-Technologie, die die Erzeugung und Erhaltung reiner Oberflächen ermöglichte. Darüber hinaus mussten Untersuchungsmethoden gefunden werden, die besonders empfindlich auf Oberflächen reagieren, da sich zumeist viel mehr Teilchen im Inneren eines Körpers befinden als an seiner Oberfläche. (Ein Eisenwürfel mit einer Kantenlänge vom 1 cm enthält etwa 10^{23} Atome. Davon befinden sich aber nur etwa 10^{16} an der Würfeloberfläche; das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen beträgt hier also eins zu zehn Millionen). Schon die Analyse der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche gestaltet sich daher schwierig.

Trotzdem konnte in den letzten 30 Jahren ein beträchtliches Methodenarsenal zur chemischen, elektronischen und geometrischen Charakterisierung von Oberflächen entwickelt werden. Abbildungsverfahren wie die Rastertunnelmikroskopie erlauben die Sichtbarmachung von Atomen oder Molekülen und ihrer Bewegungen auf einer Oberfläche mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung. Möglich wird dabei auch die Positionierung eines einzelnen Atoms oder Moleküls auf einer Oberfläche und das Messen seiner Eigenschaften. Das eröffnet die Perspektive einer gezielten Gestaltung von Oberflächen in atomaren Dimensionen (Nanostrukturierung). Die Rastertunnelmikroskopie soll im Mittelpunkt dieser Ausführungen stehen, da einerseits ihr Prinzip vergleichsweise fasslich darstellbar ist, andererseits hier besonders deutlich wird, dass Messergebnisse – obwohl scheinbar anschaulich – nicht getrennt von der Messtechnik interpretiert werden können. Das darf nicht verwundern: Erkenntnisgegenstand ist schließlich nicht die sich selbst überlassene Natur, sondern Natur im technischen Zusammenhang.

Der Begriff der Oberfläche als Abstraktion

Der Begriff der Oberfläche enthält zwei Abstraktionen. Zunächst muss ein Körper begrenzt sein, um eine Oberfläche zu besitzen. Würden sich alle Körper durchdringen und mithin ein untrennbares Ganzes bilden, könnte von Oberflächen nicht gesprochen werden. Nun gibt es, im Licht der Quantentheorie, tatsächlich keine begrenzten Körper, wie am Beispiel des Wasserstoffatoms gezeigt werden kann. Die Wellenfunktion $\varphi(R)$ des Elektrons im Wasserstoffatom nimmt exponentiell mit dem Abstand R vom Atomkern ab, d. h., sie wird beliebig klein bei großem Abstand, aber niemals gleich Null. (Die Wellenfunktion enthält alle im Rahmen der Quantentheorie verfügbaren Informationen über ein betrachtetes Teilchen oder System von Teilchen. Eigenschaften wie Energie und Impuls lassen sich durch Anwendung von mathematischen Operatoren aus der Wellenfunktion gewinnen). Da das Absolutquadrat der Wellenfunktion $|\varphi(R)|^2$ gleich der Wahrscheinlichkeitsdichte ist, das Elektron am Ort R anzutreffen, gibt es in jeder beliebigen Entfernung R vom Atomkern eine endliche Wahrscheinlichkeit, das Elektron anzutreffen. Mithin ist das Atom unbegrenzt (mit der praktischen Konsequenz, dass seine Größe nicht eindeutig bestimmt ist); es wechselwirkt mit allen anderen Teilchen und hat keine Oberfläche. Wegen der atomaren Struktur der Materie gilt das Gleiche für alle Körper. Allerdings ändern sich an einer Festkörperoberfläche zahlreiche physikalische Eigenschaften ausreichend abrupt, so dass es keine praktischen Schwierigkeiten bereitet, die Oberfläche zu lokalisieren. Vom exponentiellen Abklingen der elektronischen Wellenfunktion (und damit der Elektronendichte) wird hingegen ausgiebig Gebrauch gemacht, und zwar durch die so genannte Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM). Mit dieser Methode können Änderungen der Elektronendichte an einer Oberfläche im Bereich von 10^{-10} m direkt abgebildet werden, d. h. einzelne Atome werden »sichtbar« (→ Abb. 1).

Eine detaillierte Beschreibung der Methode erfolgt weiter unten, hier sei nur kurz das Prinzip angedeutet: Eine feine Metallspitze wird in einen Abstand von ca. 10^{-9} m (1 Nanometer, nm) von einer

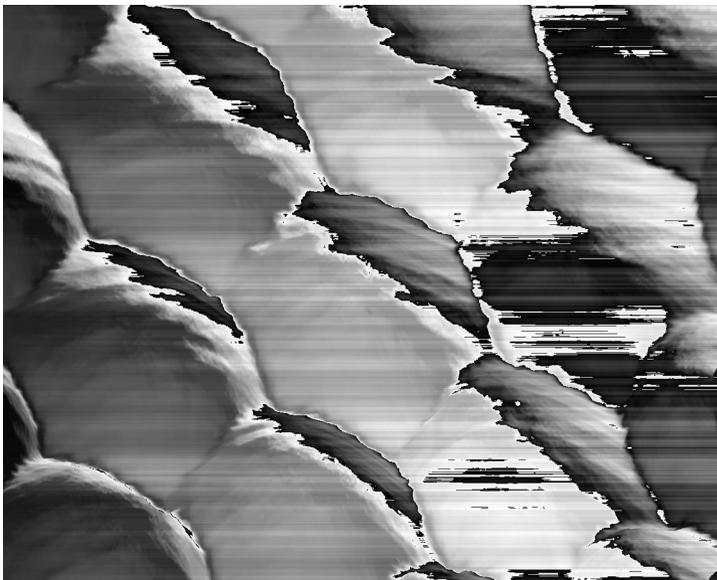


Abb. 1: Raster-tunnel-mikroskopische Aufnahme einer Platin(III)-Oberfläche, auf der die Atome wabenförmig angeordnet sind. Der Radius eines Platinatoms beträgt hier etwa $1,4 \cdot 10^{-10}$ m. Bei der streifigen Struktur handelt es sich um einen Abbildungsfehler. Abbildung von Eigler, IBM (www1)

Metalloberfläche gebracht. Die Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen von Oberfläche und Spitze bewirkt eine gewisse Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit im Zwischenraum, die (wie die entsprechenden Wellenfunktionen) exponentiell vom Abstand zwischen Oberfläche und Spitze abhängt. Beim Anlegen einer Spannung zwischen Oberfläche und Spitze geraten die Elektronen in Bewegung, d. h., ein elektrischer Strom fließt, dessen Stärke ebenfalls exponentiell vom Abstand Oberfläche-Spitze abhängt. Die Spitze tastet nun die Oberfläche zeilenweise ab, wobei die Stromschwankungen registriert werden. Die Darstellung der Stromstärke in Abhängigkeit von der Position der Spitze ergibt ein Bild, auf dem gegebenenfalls einzelne Atome unterschieden werden können. Deren Abstände in einem Festkörper liegen im Bereich von 10^{-10} m, es wird also eine Vergrößerung um etwa das 10^7 -fache erreicht.

Des Weiteren ist der Begriff *Oberfläche* eine Abstraktion des Begriffs *Grenzfläche*. Eine Oberfläche grenzt an das Vakuum, folglich kann nur im Vakuum eine experimentelle Oberflächenuntersuchung vorgenommen werden. In der Realität existieren immer nur Grenzflächen, deren Eigenschaften durch die Wechselwirkung der beiden

aneinandergrenzen Phasen (z. B. Luft/Metall) bestimmt wird. Die Erzeugung einer Oberfläche erfordert das Entfernen einer der beiden Phasen, was immer nur annähernd und mit immensem technischen Aufwand möglich ist.

Wie häufig, sind auch hier die komplexen irdischen Bedingungen mit hohen Teilchendichten der – um möglichst einfache Gegenstände bemühten – physikalischen Forschung eher im Wege. Für viele Zwecke sind Vakua mit Teilchendichten von weniger als 3000 pro mm^3 hinreichend, was im Vergleich mit Dichten im interstellaren Raum (typisch 0,0001 bis 0,01 Teilchen pro mm^3) sehr hoch erscheint, aber technisch bereits schwierig zu realisieren ist, da bei normalem Luftdruck (1000 mbar) etwa $3 \cdot 10^{16}$ Teilchen pro mm^3 vorliegen, in Festkörpern und Flüssigkeiten noch ca. 1000 mal mehr. Faktisch dominieren deshalb Erzeugung und Aufrechterhaltung eines ausreichenden Vakuums den Forschungsalltag in diesem Bereich. Die scheinbare Abneigung der Natur gegen den leeren Raum, der *horror vacui* aus der Begriffswelt des Scholastikers, muss als Alltagserfahrung des heutigen Experimentators gelten und ist nicht zuletzt auch dessen ›Horror‹.

Schließlich ist zu fragen, wie eine Oberfläche gegen das darunter befindliche Volumen abgegrenzt werden kann, d. h., wie dick sie ist. Die Dicke einer Oberfläche hängt von dem Phänomen ab, bei dem sie in Erscheinung tritt. Die chemische Reaktivität wird durch die obersten etwa zwei bis drei Atomlagen bestimmt, ebenso Gleiteigenschaften oder Benetzbarkeit. Für die optischen Eigenschaften, die sich in Farbe und sonstigem Aussehen der Oberfläche äußern, sind dagegen bis zu etwa 1000 Atomlagen verantwortlich, da das sichtbare Licht etwa bis in diese Tiefe vordringt (bei einem Metall, bei Isolatoren wie Glas kann Licht viel tiefer eindringen). Für die verwendeten Untersuchungsmethoden ergibt sich daraus die Frage, wie ›oberflächenempfindlich‹ sie sein sollen. Besonders empfindlich ist z. B. die Streuung eines Atomstrahls (meist Helium), die bereits an der obersten Atomlage erfolgt. Dagegen durchdringen Röntgenstrahlen hinreichender Energie die Oberfläche nahezu unbeeinflusst und erlauben die Bestimmung der inneren Struktur des Materials (Röntgenbeugung). Elektronen dringen, je nach Energie, etwa drei bis zehn Atomlagen tief ein bzw. können aus dieser Tiefe bei ent-

sprechender Energiezufuhr austreten. Da dieser Bereich auch die chemische Reaktivität der Oberfläche bestimmt, werden Elektronen zur Untersuchung von Oberflächen in verschiedenster Weise häufig genutzt. Mit freien Elektronen kann nur im Vakuum experimentiert werden, was einen weiteren Grund für die Dominanz der Vakuumtechnik auf diesem Gebiet darstellt.

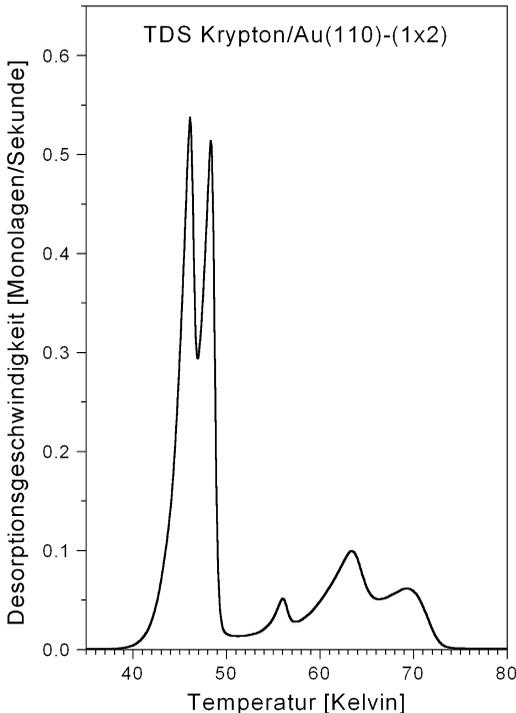
Vorgänge an Oberflächen: Adsorption und Desorption

Für die Wechselwirkung eines Gases mit einer Festkörperoberfläche – und damit für alle heterogen katalysierten Reaktionen – ist das Phänomen der Adsorption an Oberflächen von zentraler Bedeutung. Die an der Oberfläche befindlichen Atome können nur halbseitig Bindungen zu Nachbaratomen ausbilden. In das Vakuum hinein entfalten sich dagegen freie Valenzen, die dazu führen, dass auftretende Gasatome/-moleküle durch chemische Bindungen an der Oberfläche festgehalten (adsorbiert) werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen auf diese Weise eingefangen wird, hängt von der Temperatur, der Art der Oberfläche und des Teilchens ab und liegt oft nahe bei 1. Bei normalem Luftdruck wird nun jedes Atom einer Oberfläche etwa 10^9 mal (eine Milliarde mal) je Sekunde von einem Gasteilchen getroffen. Wenn jedes davon haften bliebe, wäre die Oberfläche nach 10^{-9} s (1 Nanosekunde) von einer vollständigen Lage (›Monolage‹) von Gasteilchen bedeckt. Untersuchungen an weitgehend reinen Oberflächen setzen aber voraus, dass es einige Stunden (ca. 10^4 s) dauert, bis eine reine Oberfläche (erzeugt etwa durch Spalten eines Kristalls) von einer Monolage Adsorbat bedeckt ist. Demnach muss die Teilchendichte (und damit der Druck) in der Apparatur wenigstens um den Faktor 10^{13} geringer als in der umgebenden Luft sein, also kleiner als 10^{-10} mbar, was der oben genannten Teilchendichte von etwa 3000 pro mm^3 entspricht. Hierfür werden neben raffinierten Pumpensystemen extrem gut abgedichtete Behältnisse benötigt, und es verwundert nicht, dass die UHV-Technik stark von der Entwicklung der Raumfahrt profitierte. Das Forschungsgebiet entwickelte sich daher auch erst seit den 1960er Jahren.

Der Adsorption entgegengesetzt ist die Desorption, die im Allge-

meinen eine Energiezufuhr voraussetzt, da die chemische Bindung des Teilchens zur Oberfläche gelöst werden muss. Im einfachsten Fall wird thermische Energie zugeführt, indem man die Probe erwärmt. Reicht diese Energie aus, um die Bindungsenergie zu überwinden, so kann sich das Teilchen von der Oberfläche entfernen. Auf diesem Vorgang beruht die so genannte Thermodesorptionsspektroskopie (TDS), bei der man die adsorbatbedeckte Probe in definierter Weise aufheizt und die desorbierenden Teilchen detektiert. Unterschiedlich fest an die Oberfläche gebundene Teilchen desorbieren bei verschiedenen Temperaturen, so dass eine Kurve mit mehreren Maxima entsteht, von denen jedes einem bestimmten Adsorptionszustand entspricht. Aus dem genauen Kurvenverlauf lassen sich für jeden dieser Zustände die Anzahl der Teilchen auf der Oberfläche, Werte für die Bindungsenergien und weitere wichtige Größen ermitteln. Abbildung 2 zeigt ein Thermodesorptionsspektrum des

Abb. 2:
Thermodesorptionsspektrum
von Krypton auf
einer Gold(110)-
(1 × 2)-Oberfläche.
Heizrata
1 K/s



Edelgases Krypton, adsorbiert auf einer Gold-Einkristalloberfläche bei einer Temperatur von 30 K (Kelvin).

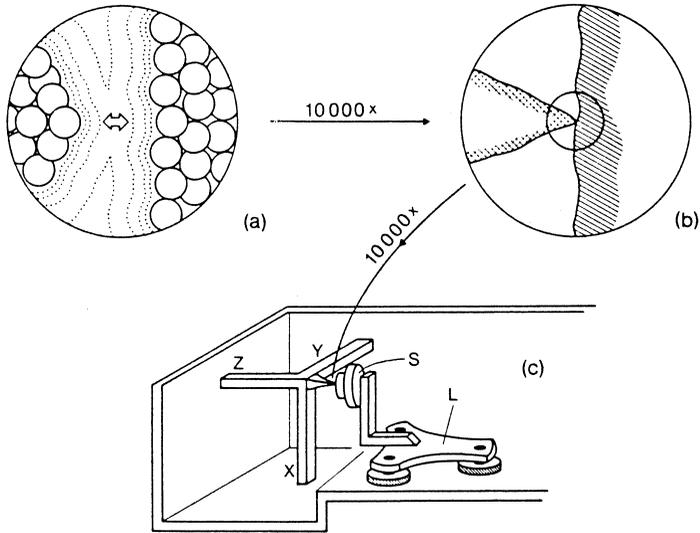
Die Oberfläche war zu Beginn des Experiments mit etwa drei Monolagen Krypton bedeckt. Im resultierenden Spektrum sind fünf Maxima zu erkennen, von denen die drei zwischen 50 und 75 K zu Monolagenzuständen gehören, d. h., die hier desorbierenden Kryptonatome hatten direkten Kontakt zur Goldoberfläche. Offenbar existiert Krypton in drei Adsorptionszuständen, die sich in der Bindungsenergie zum Gold unterscheiden. Die beiden Maxima bei tieferen Temperaturen sind der zweiten (48,3 K) bzw. dritten Lage (46,1 K) zuzuordnen. Oberhalb von 75 K ist kein Krypton mehr auf der Oberfläche adsorbiert, woraus bereits geschlossen werden kann, dass die Wechselwirkung zwischen Gold und Krypton eine sehr schwache ist.

Rastertunnelmikroskopie

Die physikalisch-chemische Beschreibung einer Oberfläche erfolgt unter verschiedenen, einander ergänzenden und bedingenden Gesichtspunkten. Neben der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche können die elektronische Struktur, d. h. die besetzten und unbesetzten Energieniveaus der Elektronen sowie die geometrische Struktur, d. h. die Anordnung der Atome auf der Oberfläche von Interesse sein. Alle diese Eigenschaften stehen in engen, aber sehr komplexen Beziehungen zur chemischen Reaktivität der Oberfläche. Hier soll exemplarisch auf die Bestimmung der geometrischen Struktur der Oberfläche mittels einer mikroskopischen Methode näher eingegangen werden.

Bis heute werden Strukturen an Oberflächen mit periodischer Anordnung der Atome hauptsächlich durch Beugung von Elektronen untersucht. Das Verfahren ist analog zur Röntgenbeugung an Kristallen, mit der die innere Struktur eines kristallinen Festkörpers untersucht werden kann. Im Unterschied zu Röntgenstrahlen können Elektronen eines bestimmten Energiebereichs nur wenige Atomlagen tief in den Kristall eindringen, wodurch die Elektronenbeugung oberflächenempfindlich ist. Diese Methode wird «indirekt» genannt, da aus einem gemessenen Beugungsbild durch eine Transformation

Abb. 3: (c)
 Herzstück eines
 Rastertunnel-
 mikroskops. Die
 Spitze zur
 Abtastung der
 Oberfläche ist an
 drei Piezo-
 kristallen X, Y, Z
 (jeweils ca. 5 cm
 lang) befestigt,
 die eine
 Bewegung der
 Spitze auf
 atomarer Skala
 ermöglichen. Die
 Probe S kann mit
 einer Vorrichtung
 L (Lau-) vor-
 justiert werden. (a) zeigt
 die Situation



während der Messung zwischen der Spitze (links) und Probenoberfläche (rechts) in ca. 10^8 -facher Vergrößerung. Der Abstand zwischen Probe und Spitze beträgt nur wenige Atomdurchmesser. (b) und (c) sind jeweils um einen Faktor 10^4 verkleinert. Abbildung von Binning und Rohrer (Binning et al. 1984)

auf die Struktur geschlossen werden muss. Nichtperiodische Atom-
 anordnungen ergeben überhaupt kein Beugungsbild.

Daneben entwickelt sich seit 1982 ein Verfahren zur ›direkten‹
 Abbildung feinsten Strukturen an Oberflächen, die Rastertunnel-
 mikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM).¹

Das Prinzip der Methode wurde bereits angedeutet: Eine Metall-
 spitze wird nahe an eine elektrisch leitende Oberfläche gebracht.
 Bei sehr kleinen Abständen von etwa 1 nm überlappen die quanten-
 mechanischen Wellenfunktionen von Spitze und Probenoberfläche,
 die im Vakuumbereich exponentiell abfallen, so stark, dass eine mess-
 bare Anzahl von Elektronen zwischen Spitze und Probe ausgetauscht
 werden kann. Aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts,
 der den Elektronen den Aufenthalt in Gebieten erlaubt, für die ihre
 Energie nach klassischer Betrachtung nicht ausreicht, können dabei
 auch gewisse Energiebarrieren überwunden werden (daher der Name
 ›Tunnelmikroskopie‹).

Legt man nun zwischen Probe und Spitze eine Spannung an (ty-
 pischerweise 0,1 Volt bei Metalloberflächen), so fließt auf diesem

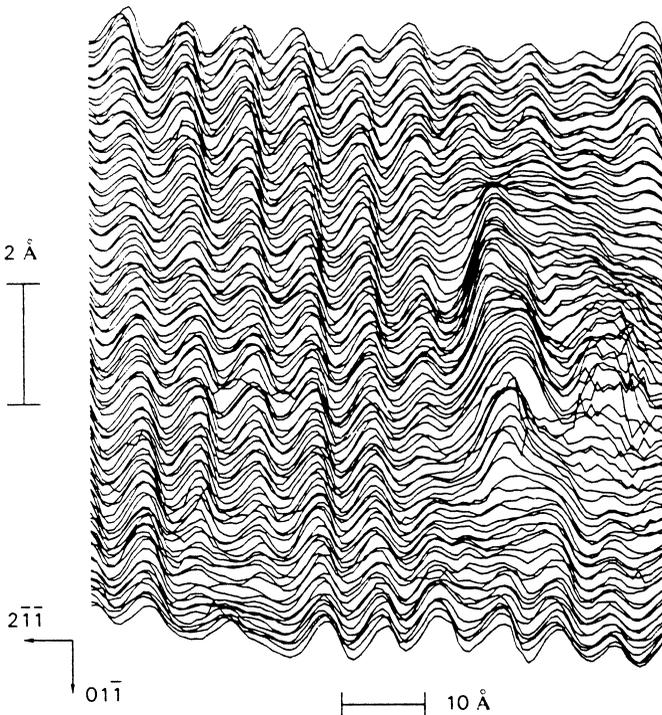
Weg ein so genannter Tunnelstrom von etwa 1 nA (Nanoampere). Die Wahrscheinlichkeit für die Übertragung eines Elektrons hängt vom Ausmaß der Überlappung der beteiligten Wellenfunktionen ab. Das sind, abhängig von der Stromrichtung, die Wellenfunktionen der besetzten Elektronenzustände höchster Energie (der so genannten Fermi-Energie) auf der einen Seite der Tunnelbarriere und die der unbesetzten Zustände niedrigster Energie auf der anderen Seite. Damit kann bereits gesagt werden, was der Betrachter einer rastertunnelmikroskopischen Aufnahme eigentlich ›sieht‹: Es ist die Dichte der elektronischen Zustände im Bereich der Fermi-Energie, einfacher: die Dichte der am schwächsten gebundenen Elektronen an der Metalloberfläche. Atome, die in diesem Energiebereich keinen Beitrag zur Elektronendichte leisten (häufig bei Edelgasatomen), können eigentlich nicht abgebildet werden. Oft beeinflussen sie jedoch die Elektronendichte des Metalls, auf dem sie adsorbiert sind. Diese Veränderung ist dann im STM-Bild sichtbar. Bei kleinen Spannungen U hängt die Tunnelstromstärke I linear von der angelegten Spannung sowie exponentiell vom Abstand d zwischen Metallspitze und Probenoberfläche ab: $I \propto U \cdot e^{-\kappa d}$, wobei κ eine Funktion der energetischen Höhe der Tunnelbarriere ist. Die ausgeprägte Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Probe macht die Methode so empfindlich für die Struktur der Oberfläche. Bei einer tunnelmikroskopischen Untersuchung wird die Spitze nun zeilenweise über die Oberfläche geführt, wobei eine Regelvorrichtung entweder den Abstand zur Oberfläche oder den Tunnelstrom konstant hält. Im ersteren Fall wird die Schwankung des Tunnelstroms, im letzteren Fall die Regelspannung für die Bewegung der Spitze senkrecht zur Oberfläche aufgezeichnet. Tunnelstrom bzw. Regelspannung können nun – heute meist in Form von Grautönen oder Farben, anfangs zeilenweise als Kurven wie in Abbildung 4 – über der Regelspannung für die Bewegung entlang der Oberfläche (d. h. der Position der Spitze auf der Oberfläche) aufgetragen werden, eine Darstellung, die als Bild empfunden wird.

Die technische Raffinesse des Verfahrens besteht darin, die Position der Spitze auf Bruchteile eines Atomdurchmessers genau zu steuern, eine Aufgabe, die von keiner konventionellen Mechanik zu bewältigen ist. Hierzu werden vielmehr so genannte piezoelektri-

sche Materialien verwendet, die ihre Abmessungen beim Anlegen einer elektrischen Spannung geringfügig ändern, bzw. umgekehrt eine Spannung aufbauen, wenn sie mechanisch verformt werden. Sie werden häufig eingesetzt, wenn mechanische und elektrische Signale direkt ineinander umgewandelt werden sollen, z. B. in Lautsprechern, Mikrofonen und Taktgebern von Quarzuhren (hier ist das Quarz das piezoelektrische Material, daher der Name), aber auch in Gasanzündern, die ohne Batterie auskommen. Zur Positionierung der Spitze in jeder der drei Raumrichtungen wird jeweils ein Piezoelement verwendet.

Wenn man bedenkt, dass eine Grammophonnadel jede moderne Langspielplatte ruinieren würde, könnte man meinen, dass die Herstellung von Spitzen, die atomare Strukturen abbilden sollen, ein besonders großes Problem darstellt. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand ist das zum Glück nicht

Abb. 4: STM-Bild einer Silicium(111)-(2 × 1)-Oberfläche. Die Art der Darstellung veranschaulicht das Prinzip der zeilenweisen Abtastung der Oberfläche. Links sind geordnete Reihen von Atomen zu sehen, rechts ein ungeordneter Bereich. Abbildung von Feenstra, Thompson und Fein (Feenstra et al. 1986)



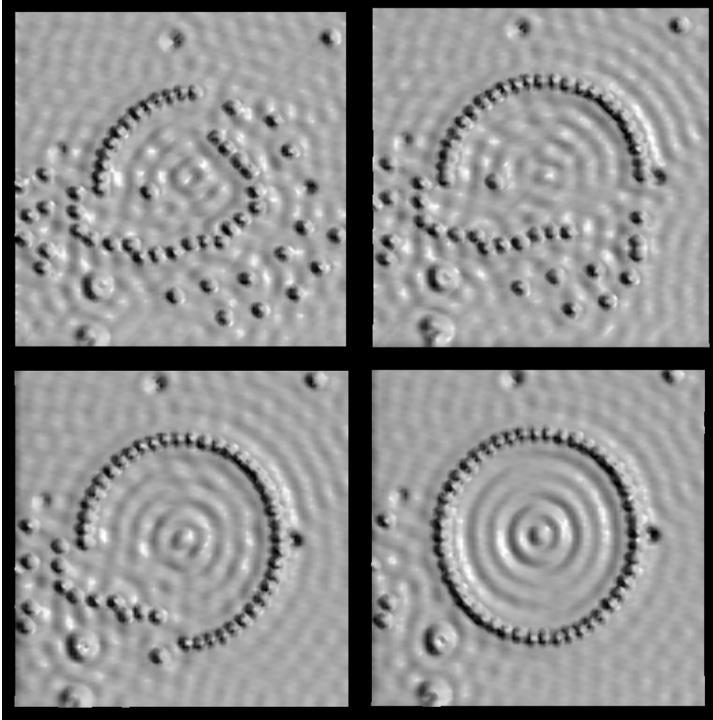
der Fall. Oftmals werden die Spitzen einfach durch Zerschneiden oder Zerreißen eines dünnen Drahtes hergestellt. Auf einer atomaren Längenskala sind sie überhaupt nicht »spitz«, sondern ähneln einer Gebirgslandschaft. Aber wie es dort den höchsten Gipfel gibt, ragt an einer STM-Spitze oftmals ein Atom etwas weiter hervor und kommt daher der Oberfläche näher als alle anderen. Über dieses Atom fließt nun der überwiegende Teil des Tunnelstroms, wodurch nur diese Stelle abgebildet wird. (Mitunter weist eine Spitze zwei sehr ähnlich exponierte Atome auf. Dann erhält man eine Überlagerung von zwei verschiedenen Bildern.) Neben thermischer Ausdehnung stellen Erschütterungen, die von der Umgebung auf das STM übertragen werden, eine weitere Komplikation dar. Apparaturen, in die ein STM eingebaut ist, werden deshalb an Federn aufgehängt oder schweben auf Luftpolstern, die Messungen werden häufig auf die Nachtstunden verlegt.

Die Abbildung beim Rastertunnelmikroskop beruht auf einer Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche. Das impliziert eine Störung des untersuchten Gegenstandes durch das Beobachtungsmittel. Trotz kleiner Spannungen ergeben sich aufgrund des äußerst geringen Abstands zwischen Probe und Spitze sehr hohe elektrische Feldstärken (typischerweise $0,1 \text{ Volt}/10^{-9} \text{ Meter} = 10^8 \text{ V/m}$). Dadurch können chemische Reaktionen ausgelöst werden, ein Molekül kann desorbieren, dissoziieren oder seinen Platz wechseln. Der Einfluss der Spitze auf die Oberfläche muss daher in jedem Fall geprüft werden.

Umgekehrt kann man die Wirkung der Spitze auf die Oberfläche jedoch verwenden, um diese gezielt zu verändern. Der Platzwechsel eines Atoms/Moleküls unter dem Einfluss der Spitze kann beispielsweise genutzt werden, um eine bestimmte Anordnung der Teilchen auf der Oberfläche zu realisieren. Die Teilchen werden dabei mit der Spitze in bestimmte Positionen »geschoben«. Das Resultat einer solchen Bemühung ist in Abbildung 5 dargestellt.

Diese vier STM-Aufnahmen zeigen aufeinanderfolgende Stadien der Herstellung eines Rings aus 48 Eisenatomen, die zuvor auf eine Kupfer(III)-Oberfläche aufgedampft wurden. Für den Aufbau und die Abbildung des Rings war eine sehr niedrige Probertemperatur von 4 K erforderlich, da andernfalls die Wärmebewegung der Atome

Abb. 5: Herstellung eines so genannten Quantengeheges, hier in Form eines Rings aus 48 Eisenatomen, auf einer Cu(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 4 K. Der Durchmesser des Rings beträgt 14,26 nm. Die Kupferatome der Oberfläche sind nicht zu erkennen. Abbildung von Crommie, Lutz und Eigler, IBM (Crommie et al. 1993 und [www1](http://www1.ibm.com))



me den Ring rasch auseinanderlaufen lassen würde. Das radiale Muster im Inneren des Rings wird von stehenden Elektronenwellen hervorgerufen, die nicht ganz zufällig den Wellen ähneln, die sich auf einem mit Wasser gefüllten Topf bilden. Die Kupferatome der Unterlage sind in dieser Darstellung nicht zu sehen. Derartige geschlossene Anordnungen von Atomen, Quantengehege (engl. *quantum corral*) genannt, wurden in zahlreichen Formen erzeugt.² Interessant sind dabei vor allem die Eigenschaften der elektronischen Zustände im Inneren der Gehege.

² Siehe Crommie et al. 1995

Weitere beeindruckende STM-Aufnahmen sind im Internet zu finden.³ Teilweise erscheint die Grenze zur Spielerei deutlich überschritten; aber auch Beispiele wie Abbildung 6 demonstrieren eindrucksvoll das Potential der Methode.

³ [www1-wwww4](http://www1-wwww4.ibm.com); Links zu Arbeitsgruppen auf diesem Gebiet unter [www5](http://www5.ibm.com)

Durch Kombination verschiedener Atome mittels STM-Spitze lassen sich auch chemische Verbindungen herstellen. So wurde aus

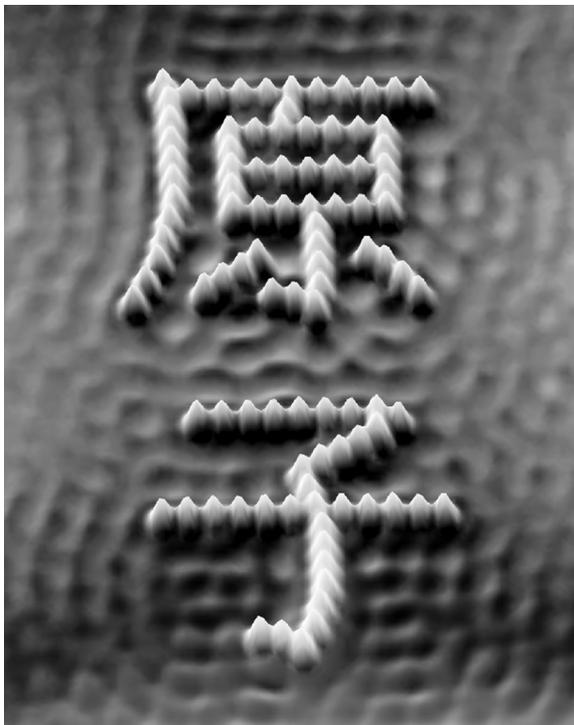


Abb. 6: Wohl kleinstmögliche Darstellung des chinesischen Schriftzeichens mit der Bedeutung ›Atom‹, zusammengesetzt aus 99 Eisenatomen (63 + 36) auf einer Cu(III)-Oberfläche bei 4 K. Abbildung von Lutz und Eigler, IBM (www1)

jeweils acht Caesium- und Iod-Atomen ein Caesiumiodid-Kristall zusammengesetzt, der aus nur 16 Atomen besteht. Kohlenmonoxid-Moleküle können auch über längere Zeit an der STM-Spitze haften und so leicht an einen anderen Reaktanden herangeführt werden. Wird ein solches CO-Molekül an ein adsorbiertes Sauerstoffatom gebracht, erfolgt Reaktion zu Kohlendioxid.

Bisher war von der Abbildung bzw. Herstellung von Strukturen die Rede, die keiner zeitlichen Änderung unterliegen. Teilchen, die während der Untersuchung ihre Plätze hinreichend schnell wechseln, werden überhaupt nicht abgebildet. Deshalb muss gegebenenfalls die Temperatur so weit herabgesetzt werden, dass solche Bewegungen zum Stillstand kommen. Sollen Prozesse als solche untersucht werden, so ist eine hohe Bildfrequenz erforderlich. Während eine gewöhnliche STM-Aufnahme mehrere Minuten dauern kann, erlauben besondere Konstruktionen die Aufnahme von bis zu 30

Bildern je Sekunde (was die Abtastung von ca. 3000 Zeilen pro Sekunde erfordert). Da dies etwa der Bildfrequenz eines Kinofilms entspricht, ist es möglich, Vorgänge in Echtzeit zu verfolgen. Das betrifft z. B. Bewegungen von Atomen auf Oberflächen und Phasenübergänge, die solchen zwischen dreidimensionalen Phasen analog sind. Auf adsorbatbedeckten Oberflächen kann man u. U. Bereiche hoher Teilchendichte mit wenig mobilen Teilchen neben Bereichen geringerer Teilchendichte mit mobilen Teilchen finden. Erstere entsprechen einer zweidimensionalen kondensierten Phase (fest oder flüssig), letztere einer zweidimensionalen Gasphase. Zwischen beiden Phasen existiert ein dynamisches Gleichgewicht mit ständigem Teilchenaustausch.⁴

⁴ www2 zeigt einen STM-Film eines solchen Phasengleichgewichts

Das Tunnelmikroskop ermöglicht auch neuartige Messungen an Einzelmolekülen: das ist das Feld der sogenannten Tunnelspektroskopie. Hierbei wird die STM-Spitze über einem adsorbierten Molekül positioniert und die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der angelegten Spannung (und damit die Leitfähigkeit des Tunnelkontakts) gemessen. Erreicht die Spannung einen Wert, bei dem ein bestimmter Quantenzustand des Moleküls, beispielsweise eine Molekülschwingung, angeregt werden kann, so ändert sich plötzlich die Leitfähigkeit des Tunnelkontakts. Die Tunnelspektroskopie erlaubt also die Bestimmung der Eigenschaften eines Einzelmoleküls, das freilich keineswegs isoliert ist, sondern dem Einfluss der Oberfläche, auf der es adsorbiert ist, und dem der STM-Spitze unterworfen ist.

Das Rastertunnelmikroskop stellt eine große Bereicherung innerhalb des physikalisch-oberflächenanalytischen Instrumentariums dar. Seine Erfinder wurden mit seltener Promptheit – nur vier Jahre nach der ersten Veröffentlichung – mit dem Physik-Nobelpreis des Jahres 1986 bedacht. Umso erstaunlicher mutet es daher an, dass das STM das Wissen über Oberflächen zwar teilweise bereichert – ein paar offene Fragen wurden anfangs geklärt –, aber doch kaum wirklich verändert hat. Das mag daran liegen, dass die theoretische Fundierung des STM-Experiments noch unzureichend bzw. überhaupt schwierig ist: das System Oberfläche-Spitze ist überaus kompliziert zu berechnen. Zahlreiche unverstandene Phänomene werden von den Bedienern dieser Geräte gemeldet. Es lag und liegt also nahe,

zunächst wohlbekannte Systeme abzubilden, bei denen das STM-Bild eine aus anderen Messungen gewonnene Vorstellung bestätigt. Damit kann der Versuch auf eine sehr konkrete Erwartung hin optimiert werden, geht aber nicht wirklich über das schon Bekannte hinaus. In Zweifelsfällen neigen die Benutzer eines STM zuweilen zu positivistischer Rechthaberei: ihr Bild zeige ja, wie die Dinge sich verhalten. Die Ähnlichkeit der STM-Darstellung mit einem Bild verführt geradezu zu unvorsichtigen Schlüssen, die bei anderen Messmethoden, die physikalische Aussagen von vornherein nur in Verbindung mit einer elaborierten Theorie gestatten, nicht so leicht vorzukommen können.

Vielversprechend ist die erwähnte Strukturierung von Oberflächen mit dem STM. Zur Stabilisierung der erzeugten Strukturen bedarf es jedoch so tiefer Temperaturen, dass eine größere Verbreitung des Verfahrens vorerst nicht zu erwarten ist. Im »wirklichen Leben« werden wir dem Rastertunnelmikroskop oder mit seiner Hilfe erzeugten Strukturen in nächster Zeit nicht begegnen.

Literaturverzeichnis

- Binnig, G./Rohrer, H./Gerber, Ch./Weibel, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *PHYSICAL REVIEW LETTERS* 49 (1982), 57–61.
- Binnig, G./Rohrer, H.: Scanning Tunneling Microscopy. In: *PHYSICA* 127B (1984), 37.
- Crommie, M. F./Lutz, C. P./Eigler, D. M.: Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface. In: *SCIENCE* 262 (1993), 218–220.
- Crommie, M. F./Lutz, C. P./Eigler, D. M./Heller, E. J.: Waves on a metal surface and quantum corrals. In: *SURFACE REVIEW AND LETTERS* 2/1 (1995), 127–137.
- Feenstra, R. M./Thompson, W. A./Fein, A. P.: Real-Space Observation of p-Bonded Chains and Surface Disorder on Si(111)-(2 × 1). In: *PHYSICAL REVIEW LETTERS* 56 (1986), 608.
- Hansma, P. K./ Tersoff, J.: Scanning tunneling microscopy. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 61 (1987), R1–R24.
- <http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/corral.html> (= www1) [26. II. 2001].
- <http://w3.rz-berlin.mpg.de/pc/stm/WS-fstm.html> (= www2) [26. II. 2001].
- <http://www.ifa.au.dk/camp/> (= www3) [26. II. 2001].
- http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/ (= www4) [26. II. 2001].
- <http://w3.rz-berlin.mpg.de/pc/stm/link-frame.html> (= www5) [26. II. 2001].