

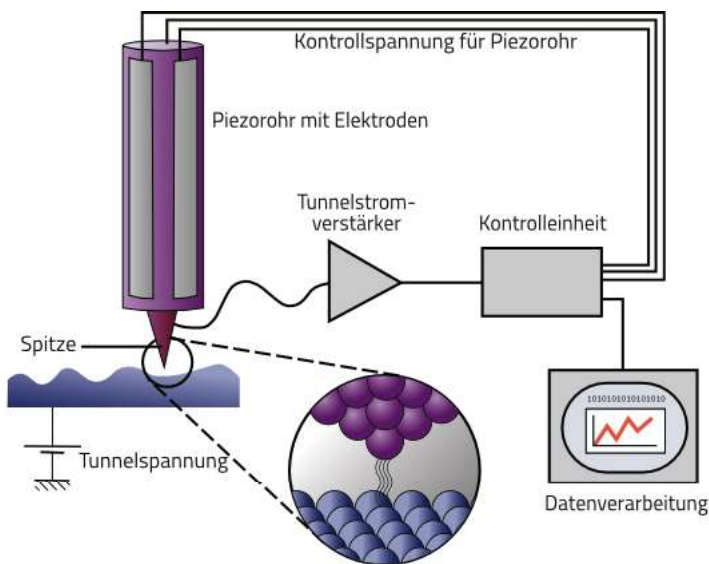
Blick in ein Rastertunnelmikroskop: Ein Draht – die atomare Spitze – spiegelt sich in der polierten Oberfläche der Probe. Während des Betriebs wird das hier sichtbare Fenster geschlossen und unter Vakuumbedingungen gearbeitet.

RASANTE RASTERTUNNEL- MIKROSKOPIE

Mit der Rastertunnelmikroskopie lassen sich einzelne Atome abbilden – allerdings mit geringer Zeitauflösung. Um auch schnelle Bewegungen einzelner Moleküle erforschen zu können, lässt sich die Rastertunnelmikroskopie mit einer Idee aus der Anrege-Abfrage-Technik erweitern.

Das Verhalten von Molekülen auf Oberflächen zu verstehen ist unabdingbar für einige technische Anwendungen. Dazu zählen etwa die Entwicklung von Datenspeichern oder die Verbesserung molekularer Maschinen, die als intelligente Materialien oder als medizinische Wirkstoffe infrage kommen. Doch Untersuchungen in der Nanowelt sind herausfordernd. So ändern Moleküle ihre Eigenschaften blitzschnell: Sie schwingen beispielsweise mit einer Zeitkonstante von 10 Femtosekunden bis zu 10 Pikosekunden. Auch die magnetische Anregung und Energieabgabe einzelner Atome auf Oberflächen läuft im Sub-Nanosekundenbereich ab. Will man solche Dinge beobachten, braucht

man schnelle Methoden wie die Anrege-Abfrage-Spektroskopie. Allerdings ist die räumliche Auflösung hierbei durch die Lichtwellenlänge begrenzt und reicht nicht aus, um einzelne Atome oder Moleküle tatsächlich abzubilden. Die Rastertunnelmikroskopie (RTM) liefert umgekehrt die benötigte atomare Auflösung, ist aber zu langsam: In der Regel ist die zeitliche Auflösung dabei auf eine Millisekunde begrenzt. In unserem Teilprojekt erforschen wir, wie sich durch Kombination mit dem Anrege-Abfrage-Konzept bei der Rastertunnelmikroskopie eine Sub-Pikosekunden-Auflösung erreichen lässt.



Prinzipielle Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops: Dank des inversen Piezoeffekts lässt sich die Position des Piezorohres mithilfe einer angelegten Spannung kontrollieren. Je nach eingestelltem Abstand tunneln mehr oder weniger Elektronen zwischen Spitze und Probe. Dementsprechend lässt sich ein größerer oder geringerer elektrischer Strom messen.

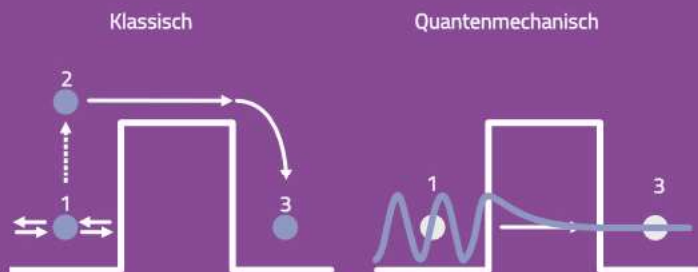
VOM TUNNELSTROM ZUR TOPOGRAFIE

Mit der Rastertunnelmikroskopie lassen sich leitfähige Oberflächen mit atomarer Auflösung abbilden. Außerdem kann man die lokale Dichte elektronischer Zustände von Nanoobjekten messen, Oberflächen manipulieren und chemische oder elektronische Prozesse im Nanomaßstab auslösen. Dazu verwendet man im Rastertunnelmikroskop eine atomar scharfe, leitfähige Spitze. Zwischen der Spitze und der zu untersuchenden Pro-

be wird eine Spannung angelegt. Wenn der Abstand zwischen den beiden auf etwa einen Nanometer schrumpft, *tunneln* Elektronen durch die Lücke zwischen Spitze und Probe. Während die zu untersuchende Oberfläche so abgerastert wird, zeichnet man den Tunnelstrom auf. Da dieser exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt, enthält der gemessene Strom Informationen über die lokalen Höhenunterschiede. Mithilfe einer Rückkopplungsschleife lässt sich auch die Spitzenhöhe kontinuierlich anpassen, um einen gewünschten Strom aufrechtzuerhalten. Dann liefert die Spitzenhöhe direkt Informationen über die Topografie der Oberfläche.

Aber das ist noch nicht alles – der Tunnelstrom enthält weitere Informationen. Von besonderem Interesse ist hier die inelastische Elektronentunnelspektroskopie (IETS). Atome und Moleküle haben angeregte Zustände, die durch die Quantenmechanik festgelegten Energien zugeordnet sind. Ein tunnelndes Elektron kann Moleküle auf der untersuchten Oberfläche anregen – beispielsweise zu Schwingungen –, indem es Energie und Drehimpuls auf sie überträgt. Da die maximale Energie der tunnelnden Elektronen durch die angelegte Spannung gegeben ist, gibt es eine Spannungsschwelle, um eine solche Anregung auszulösen. Bei der IETS wird die Spitze normalerweise in einer festen Höhe über dem zu untersuchenden Objekt platziert und der Strom in Abhängigkeit von der angelegten Spannung aufgezeichnet.

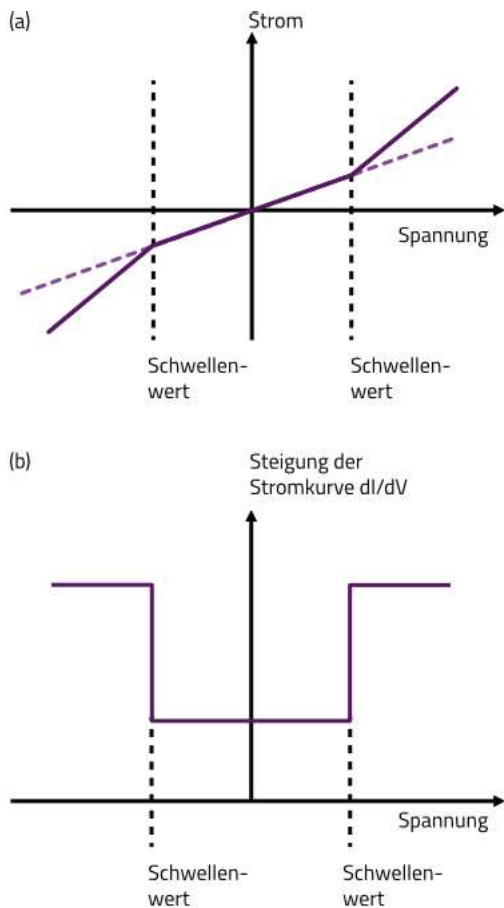
DER TUNNELEFFEKT



Angenommen, ein einzelnes Elektron trifft auf eine Barriere, wie ein Tennisball auf eine Mauer: Um die Mauer zu überwinden (Position 1 nach Position 3), benötigt das Teilchen Energie. Im klassischen Fall gilt: Reicht die Energie nicht aus, kann das Teilchen nicht auf die andere Seite gelangen. Im Beispiel des Tennisballs müsste ein Werfer in ihm also genügend kinetische Energie mitgeben, damit der Ball so hoch fliegt, dass er es über die Mauer schafft.

Anders jedoch in der Quantenmechanik, wenn aus dem Tennisball ein Elektron wird: Hier ist das Elektron nicht nur ein Teilchen, sondern auch eine Welle. Diese Welle hört an der Barriere nicht einfach abrupt auf, sondern läuft langsam aus. Die Amplitude der Welle ist aber in der Quantenmechanik ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen an dem jeweiligen Ort zu finden. Das bedeutet in diesem Fall, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons jenseits der Barriere nicht null ist. Das Elektron kann – mit einer geringen Wahrscheinlichkeit – somit ohne Umweg durch die Barriere gelangen, auch wenn es sie klassisch nicht überwinden kann: Es kann durch die Barriere hindurchtunneln.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist stark abhängig vom Verhältnis der Größe der Barriere zur Energie des Teilchens. Daher kann man den Tunneleffekt zu sehr genauen Messverfahren nutzen, wie der Rastertunnelmikroskopie, mit der man Oberflächen atomgenau abbilden kann.



Bei der IETS ändert sich der gemessene Strom je nach angelegter Spannung (a). Überschreitet der Betrag der Spannung einen Schwellenwert, so wird das System durch tunnelnde Elektronen angeregt. Es entsteht ein zusätzlicher Leitungs kanal, sodass sich die Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie ändert (b).

ANREGUNG UND ABFRAGE IM RTM

Im Allgemeinen hat man es mit Tunnelströmen in der Größenordnung von 100 Pikoampere zu tun, und rund ein Prozent dieses Stroms kann Informationen über die Dynamik enthalten. Um solche winzigen Ströme messen zu können, müssen sie erheblich verstärkt und in eine Spannung umgewandelt werden, die dann von der Steuerelektronik verarbeitet wird. Die zeitliche Auflösung des Instruments von rund einer Millisekunde ist eng mit der Verstärkung des Stroms verbunden. Dabei muss der Rauschpegel niedrig gehalten werden, weil sonst das Signal der Dynamik darin verschwindet.

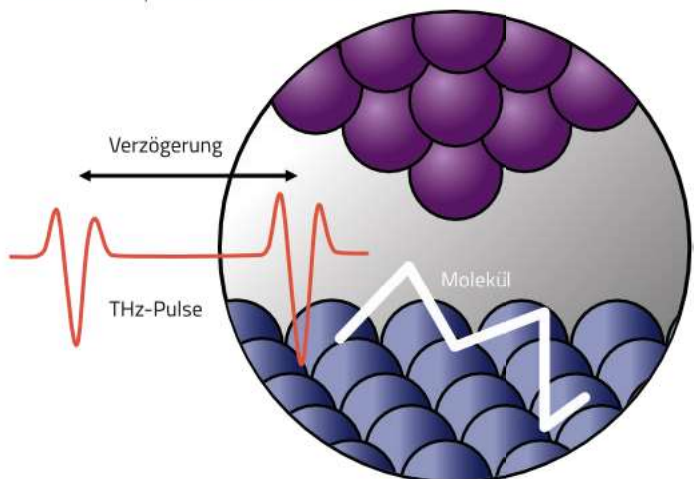
Im Jahr 2010 haben Forschende aus San Jose (USA) und Lausanne (Schweiz) die vollelektronische Anrege-Abfrage-Spektroskopie an einem RTM implementiert und damit eine Zeitauflösung von rund 50 Nanosekunden erreicht. Dabei wer-

den zwei Spannungspulse mit einstellbarer Zeitverzögerung wiederholt an den Tunnelübergang angelegt. Die Amplitude des ersten Pulses überschreitet einen bestimmten Schwellenwert, sodass tunnelnde Elektronen den Prozess anregen. Der zweite Puls hat eine geringere Amplitude, um den Zustand der untersuchten Moleküle an der Probenoberfläche zu erfassen. Die dynamische Entwicklung des Systems wird dann durch Wiederholung solcher Messungen für verschiedene Zeitverzögerungen ermittelt. Die größte Herausforderung bei dieser Technik besteht darin, die Spannungsimpulse ohne zu große Dämpfung, Verzerrung und Reflexion an die RTM-Spitze oder die Probe zu übertragen. Dazu nutzt man dicke Kabel, die in der Lage sind, Hochfrequenzsignale mit geringen Verzerrungen über einen großen Frequenzbereich zu übermitteln. Allerdings übertragen solche Kabel in der Regel auch Vibrationen und Wärme sehr stark, was die Messung stört. Die bislang beste Zeitauflösung von 120 Pikosekunden erreichten Kolleg:innen aus Aachen.

IMMER BESSERE ZEITAUFLÖSUNG

Für eine noch bessere Auflösung lassen sich Impulse in Form von elektromagnetischen Wellen nutzen, die durch Luft beziehungsweise durch ein Vakuum laufen. Bei Strategien, die kurze Pulse aus sichtbarem Licht verwenden, besteht die Herausforderung darin, zu vermeiden, dass die Photonen absorbiert und in Wärme umgewandelt werden. Dadurch dehnt sich die Probenspitze thermisch aus beziehungsweise zieht sich danach wieder

Terahertz-Wellenformen kommen an einem RTM-Übergang an. Damit lässt sich die Dynamik eines Moleküls untersuchen.

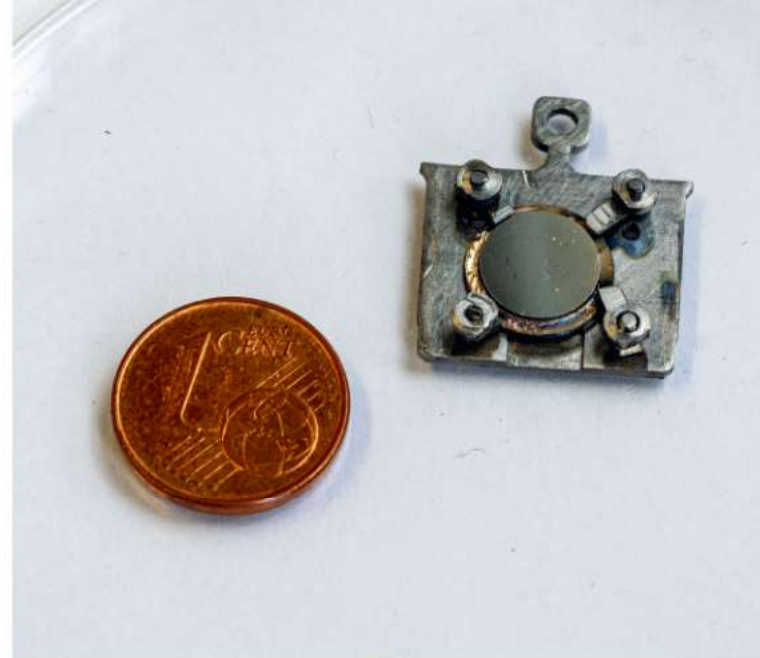


zusammen. Es entstehen demnach durch die thermische Ausdehnung Messartefakte, also Signale, die nichts mit den zu messenden Eigenschaften zu tun haben. Trotz dieser Widrigkeiten konnten Wissenschaftler:innen aus Stuttgart mit den Lichtpulsen schon eine Zeitauflösung von unter einer Femtosekunde erreichen.

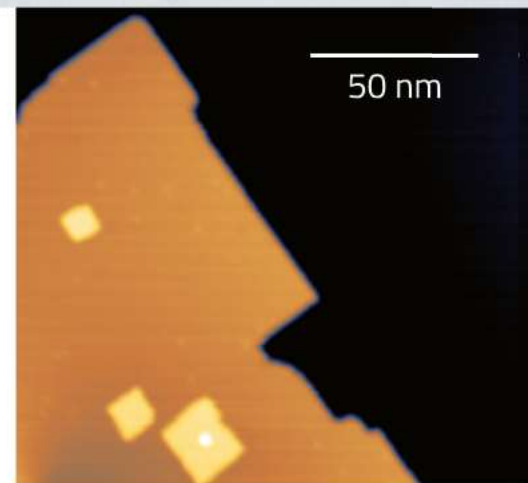
Bei einem Ansatz kanadischer Forschender kamen statt sichtbarem Licht Terahertz-Strahlungspulse zum Einsatz. Diese Strahlung hat weniger Energie als sichtbares Licht und verursacht daher weniger Probleme mit thermischer Ausdehnung. Trotzdem kommt ein starkes elektrisches Feld zustande, denn die RTM-Spitze wirkt bei dieser Frequenz wie eine Antenne. Das elektrische Feld der THz-Wellenform wird dadurch am RTM-Übergang um den Faktor 100 000 verstärkt. Die THz-Wellenform liefert somit effektiv einen kurzen Spannungsimpuls, der in guter Näherung durch das Produkt aus dem elektrischen Feld und dem Abstand zwischen Spitze und Probe gegeben ist. Er ermöglicht den Elektronen, in einem kurzen Zeitfenster zu tunneln, und erlaubt uns, Anrege-Abfrage-Messungen durchzuführen. Obwohl die THz-Wellenform eine Länge von einigen Pikosekunden hat, lässt sich damit eine Zeitauflösung von unter einer Pikosekunde erreichen. Das liegt daran, dass nur der Teil der Wellenform, in dem die Spannung größer als der notwendige Schwellenwert ist, für die Dynamik eine Rolle spielt. Diese Zeitauflösung ist deutlich besser als die mit Spannungspulsen erzielte. Sie erlaubte Forschenden bereits, die Bewegung einzelner Moleküle, die an einer Oberfläche adsorbiert sind, zu beobachten.

THZ-RTM IM EINSATZ FÜR NEUE TECHNOLOGIEN

Obwohl die Terahertz-Rastertunnelmikroskopie noch in den Kinderschuhen steckt, stößt sie bei Forschenden auf wachsendes Interesse. Wir entwickeln ein solches Instrumentarium mit einem kommerziellen, benutzerfreundlichen THz-System. Aktuell charakterisieren wir den Aufbau: Welche Form und Amplitude hat der Puls am Übergang? Wie viele Elektronen tunneln pro Puls? Dank einer solchen Charakterisierung kann man anschließend präzise Messungen von Molekülen auf Oberflächen mit hoher Zeitauflösung durchführen. Zunächst werden wir die Methode einsetzen, um Ladungsvorgänge in Metallclustern zu untersuchen. Das sind Zusammenballungen von bis zu zehn Atomen, die elektrischen Strom gut ver-



Größenvergleich: Die Probe ist kleiner als eine 1-Cent-Münze. Das Bild rechts zeigt eine rastertunnelmikroskopische Aufnahme der Probenoberfläche.



kraften. Außerdem sind sie physikalisch hinreichend verstanden und beschreibbar und eignen sich darum hervorragend für erste Messungen mit unserer Methode.

Längerfristig wollen wir uns noch komplexeren Objekten zuwenden. So gilt es etwa, Schaltvorgänge von Molekülkomplexen zu untersuchen. Diese beruhen oft auf einer Kaskade von dynamischen Prozessen, die wir besser verstehen möchten. Mit solchen Informationen können Chemiker:innen neue Moleküle mit abgestimmten Schalteigenschaften herstellen, die für die eingangs genannten Anwendungen in der Informationstechnologie und Biologie geeignet sind.

Projektleitung: Manuel Gruber