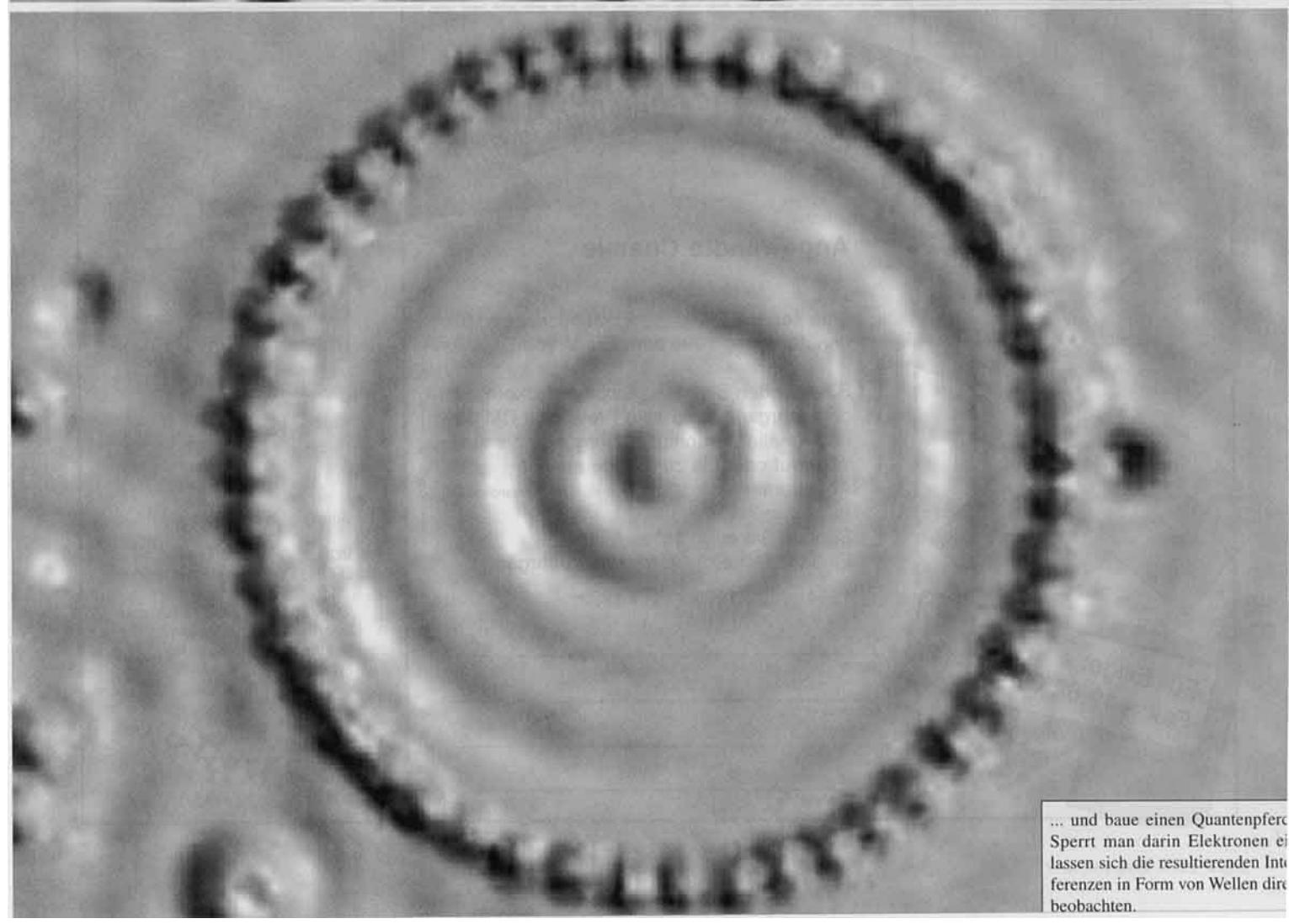
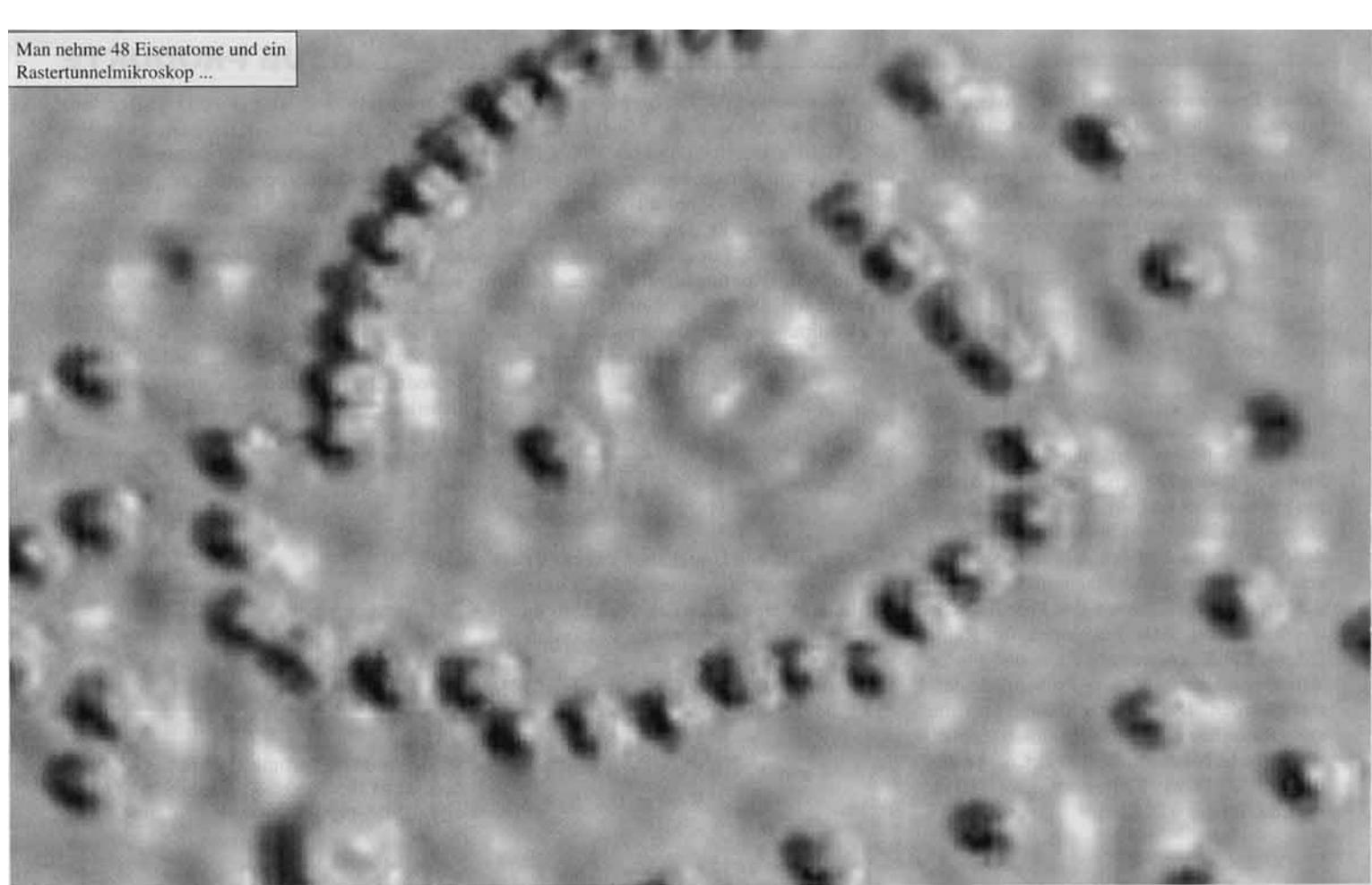


Man nehme 48 Eisenatome und ein  
Rastertunnelmikroskop ...



... und baue einen Quantenpfad.  
Sperrt man darin Elektronen ein,  
lassen sich die resultierenden Interferenzen  
in Form von Wellen direkt beobachten.

# Anorganische Materialien mit Hilfe von Rastersondenmikroskopen verstehen und manipulieren

Charles M. Lieber\*, Jie Liu und Paul E. Sheehan

Rastersondenmikroskope wie das Rastertunnelmikroskop und das Rasterkraftmikroskop sind hervorragende Werkzeuge für die Untersuchung der mikroskopischen Eigenschaften von Oberflächen. Verwendet man sie zum Studium niederdimensionaler Materialien, etwa zweidimensionaler Festkörper wie Graphit oder nulldimensionaler Nanostrukturen, lassen sich auch strukturelle und elektronische Eigenschaften auf atomarer Skala erforschen, die für die gesamte Probe und nicht nur für die Oberfläche charakteristisch sind. Kombiniert man solche Untersuchungen mit der chemischen Synthese oder der direkten Manipulation von Atomen, so kön-

nen auch Beziehungen zwischen der Zusammensetzung, der Struktur und den physikalischen Eigenschaften verständlich und somit die chemischen Grundlagen der Materialeigenschaften verdeutlicht werden. Dieser Artikel zeigt, daß die Kombination der Rastersondenmikroskopien mit der chemischen Synthese das Verständnis der Ladungsdichtewellen und der Hochtemperatur-Supraleitung erweitert sowie die Herstellung von Nanoteilchen in niederdimensionalen Materialien vorangebracht hat. Weiterhin wurde aufgezeigt, wie dotierte Materialien mit Ladungsdichtewellen wechselwirken; ebenso wurde das Verständnis der lokalen Kristallchemie

komplizierter Kupferoxide erweitert, mikroskopische Details über die supraleitenden Zustände in Hochtemperatur-Supraleitern enthüllt und neue Ansätze zur Herstellung von Multikomponenten-Nanostrukturen hervorgebracht. Die Kopplung rastersondenmikroskopischer Messungen und Manipulationen mit chemischer Synthese ist ein allgemeiner Ansatz, um Materialeigenschaften besser zu verstehen und komplexe Nanostrukturen gezielter zu erzeugen.

**Stichworte:** Ladungsdichtewellen · Nanosynthese · niederdimensionale Materialien · Rasterkraftmikroskopie · Rastertunnelmikroskopie

## 1. Einführung

Es ist ein wichtiges Ziel der Erforschung kondensierter Materie zu verstehen, wie die strukturellen und elektronischen Charakteristika eines Festkörpers auf dem mikroskopischen oder atomaren Niveau seine makroskopischen Eigenschaften, wie Supraleitfähigkeit oder Magnetismus, bestimmen. Motiviert werden die Wissenschaftler durch die Erkenntnis, daß ein solches Verständnis es ermöglichen würde, Festkörper oder Nanostrukturen mit vorhersagbaren Eigenschaften herzustellen. Für die Chemiker sind Methoden wie Rastersondenmikroskopie, die ein Abbild der Atomverknüpfungen oder der lokalen elektronischen Struktur im realen Raum liefern, besonders attraktiv, da die Ausbildung in Chemie normalerweise auf die direkte Analyse der Eigenschaften isolierter Moleküle und Makromoleküle ausgerichtet ist und nicht umgekehrt auf die Analyse periodischer Ansammlungen von Atomen und Molekülen im reziproken Raum. Weiterhin benötigt man im realen Raum arbeitende Sonden auch, um die intrinsischen strukturellen und elektronischen Eigenschaften sehr kleiner Materialstrukturen

festzustellen, die im Mittelpunkt des aufblühenden Gebietes der Nanotechnologie stehen.

Die Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM), die Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) und andere Arten der Rastersondenmikroskopie (*Scanning Probe Microscopy*, SPM) sind nützliche Methoden zur Erforschung der mikroskopischen Eigenschaften von Materialien<sup>[1–12]</sup>. Mit der STM lassen sich Oberflächenstrukturen und elektronische Zustände leitender und halbleitender Materialien auf atomarer Skala untersuchen<sup>[1–3, 9]</sup>, während die AFM es erlaubt, strukturelle und elastische Eigenschaften von Isolatoren, Halbleitern und leitfähigen Materialien zu erforschen<sup>[2, 4–6, 10–12]</sup>. SPM-Methoden sind auch leistungsfähige Werkzeuge, um die Materie auf der atomaren Skala bis hin zum Nanometerbereich zu manipulieren und um individuelle Nanostrukturen aufzubauen<sup>[9–11, 13, 14]</sup>. Zusätzlich bieten diese Techniken sehr gute Möglichkeiten, solche Nanostrukturen für uns sichtbar zu machen.

Die SPM-Techniken sind von Natur aus zunächst hochempfindliche Methoden zur Erforschung von Oberflächen. Die obersten Schichten eines Materials untersuchen zu können, ist für Studien an sehr kleinen,trägergebundenen Strukturen wie Nanokristallen auf einer Oberfläche und für grundlegende Untersuchungen des Wachstums auf und der Katalyse an Metall-

[\*] Prof. C. M. Lieber, J. Liu, P. E. Sheehan

Department of Chemistry and Division of Applied Sciences  
Harvard University, Cambridge, MA 02138 (USA)  
Telefax: Int. + 617/496-5442

und Halbleiteroberflächen von Vorteil<sup>[15–17]</sup>. Die Oberflächenempfindlichkeit kann aber auch eine bedeutende Einschränkung bei der Untersuchung der Eigenschaften des Festkörperinneren darstellen. Beispielsweise nehmen die koordinativ ungesättigten Oberflächenatome von Festkörpern mit Gerüststrukturen typischerweise eine sich von der Struktur im Inneren des Festkörpers unterscheidende Anordnung an. Hochgradig anisotrope Materialien wie Festkörper mit Schichtstruktur, die starke kovalente Bindungen in den zweidimensionalen Schichten und nur schwache nichtkovalente Bindungen zwischen den Schichten aufweisen, spalten aber bevorzugt entlang der Ebenen, die diese schwachen nichtkovalenten Bindungen enthalten. Die Koordination der Oberflächenatome an der Spaltfläche ähnelt bei solchen niederdimensionalen Festkörpern der der Atome im Inneren des Festkörpers, weil die kovalenten Bindungen unverändert bleiben. Deshalb verändern diese Oberflächen auch ihre Struktur nicht. SPM-Untersuchungen solcher niederdimensionaler Materialien bieten die Möglichkeit, strukturelle und elektronische Eigenschaften auf atomarer Ebene zu erforschen, die den Verhältnissen im Festkörperinneren entsprechen.

Niederdimensionale Festkörper weisen eine enorme Vielfalt und Komplexität an physikalischen Phänomenen auf, was sie ganz allgemein zu wichtigen Objekten der Festkörperforschung macht. Zum Beispiel weiß man, daß viele zwei- und eindimensionale Metallchalkogenide komplizierte Ladungsdichtewellen- und Spindichtewellenphasen aufweisen. Wohlbekannt ist auch, daß die Schichtstruktur der Kupferoxid-Supraleiter von entscheidender Bedeutung für die Hochtemperatur-Supraleitung ist, die diese Materialien auszeichnet. Diese Übersicht beschäf-

tigt sich zunächst mit der Anwendung von SPM-Techniken im Hinblick auf grundlegende Eigenschaften niederdimensionaler anorganischer Materialien, die Ladungsdichtewellen und supraleitende Zustände aufweisen. Durch die Nutzung der SPM-Methoden, die oft mit systematischen chemischen Modifizierungen kombiniert wurden, gelang es, neue und einzigartige Einsichten in die Eigenschaften dieser Materialien zu erhalten. Diese Einsichten gehen weit über die Ergebnisse konventioneller Analysemethoden hinaus. Weiterhin befaßt sich dieser Artikel mit der Anwendung der SPM-Methoden zur Manipulation anorganischer Systeme. Die direkte Manipulation von Atomen und Clustern erlaubt die Konstruktion neuer niederdimensionaler Materialien (Nanostrukturen). Diese können mit den SPM-Techniken untersucht werden, ohne sie dabei zu beeinflussen oder zu verändern.

## 2. Hintergrund: Rastersondenmikroskopien

### 2.1. Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop wurde zu Beginn der achtziger Jahre von Binnig und Rohrer entwickelt<sup>[1]</sup> und wird heutzutage auf vielen Gebieten angewendet<sup>[1]–[16]</sup>. Hier stellen wir kurz die wichtigsten Merkmale der STM und ihre zum Verständnis der im folgenden diskutierten Untersuchungen erforderlichen theoretischen Grundlagen dar. Der allgemeine Aufbau eines Rastertunnelmikroskops ist in Abbildung 1 gezeigt. Die wesentlichen Komponenten sind eine dünne Metallspitze, die als lokale Sonde

*Charles M. Lieber wuchs in New Jersey auf, und er erhielt im Jahre 1981 den BA mit Auszeichnung am Franklin and Marshall College. Den PhD erarbeitete er sich an der Stanford University unter der Anleitung von N. S. Lewis und ein anschließender Postdoc-Aufenthalt führte ihn an das California Institute of Technology zu H. B. Gray. Derzeit ist er Professor an der Harvard University, wo er Mitglied des Chemistry Department und der Division of Applied Sciences ist. Seine Forschung umfaßt mehrere Fachgebiete, darunter anorganische und physikalische Chemie, Materialchemie, Physik der kondensierten Materie und Materialwissenschaften. Seine Forschungsgruppe nutzt Rastersondenmikroskopien und andere neue Techniken in Kombination mit der Synthese von Materialien, um ihre grundlegenden Eigenschaften zu verstehen.*



C. M. Lieber



J. Liu



P. E. Sheehan

*Jie Liu wurde 1968 in Shandong (China) geboren. Er erhielt den BSc und den MS an der Shandong University in den Jahren 1987 bzw. 1990 und arbeitet jetzt als Doktorand in der Arbeitsgruppe von Charles M. Lieber in Harvard. Er untersucht die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von niederdimensionalen Materialien, darunter Hochtemperatur-Supraleiter und Übergangsmetallchalkogenide.*

*Paul E. Sheehan wuchs in North Carolina auf und erhielt den BS in Materialwissenschaften im Jahre 1993 an der University of North Carolina (Chapel Hill). Derzeit ist er als Doktorand in Professor Liebers Arbeitsgruppe in Harvard mit der Untersuchung der Mechanik und der Tribologie von Nanostrukturen beschäftigt.*

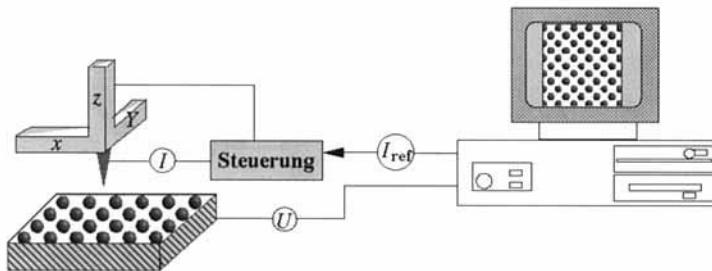


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Rastertunnelmikroskops.  $I_{\text{ref}}$  = Referenzstrom.

dient, eine Probe mit einer elektrisch leitfähigen Oberfläche, ein System zur Positionierung der Sonde in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung, das piezokeramische Stellelemente verwendet, eine Rückkopplungsschleife, deren Präzision so hoch ist, daß sie den Metallspitze-Probe-Abstand mit Genauigkeiten  $< 1 \text{ \AA}$  steuern kann, und einer übergeordneten Kontrolleinrichtung, die das Mikroskop steuert, während das Oberflächenbild aufgenommen wird.

Das grundlegende Funktionsprinzip des Mikroskops ist das Tunnellen der Elektronen zwischen der dünnen Metallspitze und der leitenden Probe<sup>[1-3]</sup>. Werden die Spitzespitze und die Probe nahe genug zusammengebracht ( $5-10 \text{ \AA}$ ), so können ihre Wellenfunktionen überlappen. Wird dann eine Gleichspannung  $U$  zwischen Probe und Spitzespitze angelegt, so wird ein Tunnelstrom  $I$  zwischen der Probe und der Spitzespitze fließen. Elektronen werden von besetzten elektronischen Zuständen in der Spitzespitze in unbesetzte Zustände der Probe tunnellen, wenn die Probe positiv geladen ist; umgekehrt werden Elektronen von besetzten elektronischen Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitzespitze tunnellen, wenn sie negativ geladen ist. Der Tunnelstrom, der fließt, wenn  $U$  anliegt, hängt exponentiell vom Abstand zwischen Spitzespitze und Probe ab. Bei typischen Werten der Austrittsarbeit nimmt er bei Zunahme des Abstandes um  $1 \text{ \AA}$  etwa um den Faktor 10 ab. Die starke exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand erlaubt es der STM-Technik, eine hohe vertikale Auflösung zu erreichen. Durch eine Rasterbewegung der Spitzespitze über die Probe – die Spitzespitze wird mit Hilfe der piezokeramischen Elementen positioniert – läßt sich eine atomar aufgelöste Landkarte der Oberfläche erhalten. Die erreichbaren Auflösungen liegen unter günstigen Bedingungen im Bereich von Hundertsteln von Ångstrom in der vertikalen und bei etwa einem Ångstrom in der lateralen Richtung.

Es gibt zwei Arbeitsweisen der Oberflächenabbildung mit der STM: bei konstantem Strom oder bei konstanter Höhe. Bei konstantem Strom stellt die Rückkopplungsschleife die vertikale Position der Spitzespitze über der Probe so ein, daß  $I$  über allen Punkten der Oberfläche gleich einem Bezugstrom ist. Die Merkmale, die in bei konstantem Strom aufgenommenen Bildern beobachtet werden, entsprechen also den vertikalen Verschiebungen, die das Positionierglied ausführen mußte, um den Tunnelstrom konstant zu halten. Bei der Abbildung mittels der Arbeitsweise bei konstanter Höhe wird die vertikale Position der Spitzespitze konstant gehalten; die Bilder entsprechen dann den Veränderungen von  $I$  mit der lateralen Position. Da das Rückkopplungsglied bei dieser Technik nicht auf schnelle Höhenveränderungen reagiert, kann man mit einer schnelleren Abtastgeschwindigkeit als bei der Arbeitsweise mit konstantem Strom

rastern. Diese Methode ist aber auf ebene Probenoberflächen beschränkt.

Die Interpretation von STM-Daten setzt ein Verständnis der Abhängigkeit des Tunnelstroms von einer Reihe von Faktoren voraus; darunter sind die angelegte Spannung, die Höhe der Tunnelbarriere und die elektronische Struktur der Probe<sup>[2c, 3]</sup>. Wie zuerst Tersoff und Hamann zeigten, läßt sich ein Ausdruck für  $I$  leicht herleiten, indem man die Störungstheorie nutzt, um die Wechselwirkung zwischen den Wellenfunktionen der Spitzespitze und der Probe zu behandeln<sup>[18]</sup>. Im Grenzfall einer kleinen Gleichspannung und niedriger Temperaturen gilt Gleichung (a),

$$I = (2\pi/\hbar)e^2 U \sum |M_{\text{st}}|^2 \delta(E_s - E_f) \delta(E_t - E_r) \quad (\text{a})$$

wobei  $M_{\text{st}}$  das Tunnel-Matrixelement zwischen den Wellenfunktionen der Spitzespitze  $\Psi_t$  und der Probe  $\Psi_s$  ist. Wie von Bardeen gezeigt wurde<sup>[19]</sup>, kann das Tunnel-Matrixelement durch Gleichung (b) ausgedrückt werden, wobei das Integral einer Ober-

$$M_{\text{st}} = (\hbar^2/2m) \int (\Psi_t^* \nabla \Psi_s - \Psi_s \nabla \Psi_t^*) dS \quad (\text{b})$$

fläche entspricht, die sich im Barrierenbereich zwischen der Probe und der Spitzespitze befindet. Um  $M_{\text{st}}$  so zu berechnen, daß der sich ergebende Ausdruck für  $I$  stets (und nicht nur für eine bestimmte Probe und Spitzespitze) quantitativ mit den STM-Bildern verglichen werden kann, sind mehrere Näherungen notwendig. Unter der Voraussetzung, daß die Spitzespitze ein, lokal betrachtet, sphärisches Potential ausbildet, das sich mit s-Wellenfunktionen beschreiben läßt, konnten Tersoff und Hamann zeigen, daß sich  $I$  mit der Beziehung (c) ausdrücken läßt. Definitionsgemäß

$$I \sim \sum_s |\Psi_s(r_0)|^2 \delta(E_s - E_f) \quad (\text{c})$$

entspricht die Summe der lokalen Dichte der elektronischen Zustände der Probe,  $\rho(r_0, E)$ , im Zentrum der Krümmung der Spitzespitze [Gl. (d)]. Somit geben die bei konstantem Strom aufge-

$$\rho(r_0, E) \equiv \sum_s |\Psi_s(r_0)|^2 \delta(E_s - E_f) \quad (\text{d})$$

nommenen Bilder die Konturen konstanter elektronischer Zustandsdichte der Probe wieder.

Es ist hilfreich, sich die Auswirkungen der Näherungen, die bei der Herleitung von Gleichung (d) gemacht wurden, klarzumachen. Die Annahme, die Spitzespitze habe ein sphärisches Potential, ist insofern vernünftig, da davon ausgegangen werden kann, daß sie wahrscheinlich in einem Cluster von Atomen ausläuft, der angenähert kugelförmig ist. Kritischer ist die Beschreibung der Spitzespitze durch eine s-Wellenfunktion, denn dies führt dazu, daß sich in Gleichung (b) verschiedene Größen aufheben, so daß  $I$  nur vom Quadrat der Wellenfunktion der Probe abhängt und die Spitzespitze keinen Beitrag liefert. Tersoff hat allgemeinere Beschreibungen der Spitzespitze untersucht und gefunden, daß die bei konstantem Strom aufgenommenen Bilder bei Metallen trotzdem noch den Konturen konstanter elektronischer Zustandsdichte der Probe entsprachen<sup>[20, 21]</sup>. STM-Bilder von Halbleiteroberflächen bei kleinem  $U$  konnten aber erheblich von diesem einfachen Bild abweichen, da nur ein kleiner Bereich der Oberfläche-Brillouin-Zone Beiträge zum Tunnelstrom liefert. Diese Abweichung ist aber auf die kleinste Fourier-

Komponente des Bildes beschränkt, so daß die Beschreibung der Spitze mittels s-Wellenfunktionen doch in vielen Fällen noch möglich ist und die Interpretation von Bildern erlaubt, die bei höheren Gleichspannungen erhalten wurden. Obwohl diese Ergebnisse andeuten, daß die bei der Herleitung von Gleichung (d) gemachten Annahmen vernünftig sind, ist es wichtig, weitere theoretische Modelle zu entwickeln, damit die Daten quantitativ interpretiert werden können<sup>[6, 22]</sup>.

Die Tunnelspektroskopie, also die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der angelegten Gleichspannung, bestimmt die lokale elektronische Zustandsdichte (local density of states, LDOS) als Funktion der Energie, da  $I$  der lokalen Zustandsdichte proportional ist. Für endlich große Spannungen kann die Beziehung (c) zur Beziehung (e) umgeformt werden, wobei  $T(E, eU)$  die Durch-

$$I \sim \int \rho(r, E) T(E, eU) dE \quad (e)$$

gangswahrscheinlichkeit ist, die dem energieabhängigen Abfall der Wellenfunktion Rechnung trägt. Bei diesem Ausdruck wird angenommen, daß die Zustandsdichte der Spitze nicht signifikant von der Energie abhängt. Im Grenzfall einer kleinen Spannung ist  $dI/dU$  der Zustandsdichte proportional. Bei endlicher Spannung aber gewinnt die exponentielle Abhängigkeit von  $T(E, eU)$  von  $U$  an Bedeutung. Diese exponentielle Abhängigkeit kann durch die Normalisierung von  $dI/dU$  mit  $U/I$  beseitigt werden<sup>[23]</sup> [Beziehung (f)]. Vergleiche von mittels der Raster-

$$(U/I)dI/dU \sim \text{LDOS} \quad (f)$$

tunnelspektroskopie erhaltenen lokalen Zustandsdichten mit Ergebnissen der Photoemissions- und der inversen Photoemissionsspektroskopie zeigen, daß die bei der Herleitung von Beziehung (f) gemachten Annahmen vernünftig sind.

## 2.2. Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie, die einige Jahre nach der STM entwickelt wurde<sup>[10]</sup>, ist heutzutage die wohl am verbreitetsten genutzte Rastersondenmikroskopie<sup>[4–6, 11, 12, 24]</sup>. Das grundlegende Prinzip der Kraftmikroskopie ähnelt dem eines einfachen Profilometers<sup>[25]</sup>: Die Kräfte, die eine an einem freitragenden Ausleger befestigte Sondenspitze erfährt, während eine Probe unter ihr abgerastert wird, werden registriert und abgebildet. Die Auflagekräfte sind aber bei der Kraftmikroskopie um viele Größenordnungen kleiner als jene, die beim Profilometer auftreten:  $10^{-13}$  bis  $10^{-16}$  gegenüber  $10^{-4}$  N. Die Kombination kleiner Auflagekräfte und dünner Spitzen erlaubt es, mittels der Rasterkraftmikroskopie Bilder mit nahezu atomarer Auflösung zu erhalten. Wichtig ist, daß die Kraftmikroskopie im Prinzip für die Untersuchung der Struktur eines jeglichen festen Materials geeignet ist, sei es ein Leiter, ein Isolator oder eine lebende Zelle. Dies liegt daran, daß diese Technik nur auf der mechanischen Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe beruht.

Der allgemeine Aufbau eines modernen Rasterkraftmikroskopes ist schematisch in Abbildung 2 gezeigt. Die wesentlichen Komponenten, die sich von den für das Tunnelmikroskop (Abb. 1) gezeigten unterscheiden, sind ein gemeinsame Einheit bildendes Aggregat aus Spitze und Ausleger und ein optisches Detektionssystem, das die Auslenkung des Auslegers

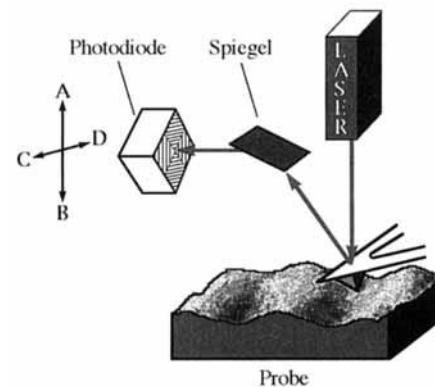


Abb. 2. Darstellung eines Rasterkraftmikroskops mit optischer Detektion. Erläuterung von A–D siehe Text.

mißt. Da die Auslenkung des als Feder aufzufassenden Auslegers in linearer Beziehung zur Kraft steht, ist das experimentelle Signal ein direktes Maß für die Kraft. Während der Messung führen Variationen in der Position des Auslegers, die von der Topographie der Probe und/oder unterschiedlichen Probe-Spitze-Wechselwirkungen herrühren, zur Ablenkung eines Laserstrahles, der auf einen in Quadranten aufgeteilten Photodiodendetektor fällt. Durch Vermessung der vertikalen (A–B) und horizontalen (C–D) Verschiebung auf der Photodiode ist es möglich, sowohl vertikale als auch laterale Kräfte zu bestimmen. Sind die senkrechten und lateralen Federkonstanten des Auslegers bekannt, so ist es weiterhin möglich, diese Kräfte anhand der gemessenen Verschiebungen zu quantifizieren<sup>[24]</sup>.

Es gibt verschiedene Arten der Kontaktkraftmikroskopie. Dazu gehören die Arbeitsweisen bei konstanter vertikaler Kraft und die Messung der lateralen Kraft. Bei konstanter Kraft – analog zur Arbeitsweise bei konstantem Strom bei der STM – kontrolliert die Rückkopplungsschleife die vertikale Position der Probe, so daß die Auslegerverschiebung und somit die senkrecht wirkende Kraft an allen Punkten der Oberfläche konstant ist. Die Signale in Abbildungen, die bei konstanter vertikaler Kraft erhalten wurden, stellen somit senkrechte Verschiebungen dar, die das Positionierglied ausführen mußte, um eine voreingestellte Kraft zwischen dem Spitz-Ausleger-Aggregat und der Probenoberfläche konstant zu halten. In den durch die Messung der lateralen Kraft erhaltenen Abbildungen wird die Reibung oder die laterale Kraft zwischen der Spitze und der Probe als Funktion der x-y-Koordinaten bei einer konstanten Auflagekraft aufgezeichnet. Somit liefern die bei konstanter Kraft aufgenommenen Abbildungen ein gutes Abbild der Oberflächenstruktur, während durch die Arbeitsweise bei lateraler Kraft indirekt Informationen über Variationen der Oberflächenzusammensetzung erhältlich sind, wie sie sich in Veränderungen der Reibung ausdrücken.

## 3. Quasi-zweidimensionale Übergangsmetall-dichalkogenide

### 3.1. Grundsätzliche Bemerkungen zur Struktur

Die Dichalkogenide der Übergangsmetalle der Gruppen IV, V und VI weisen Schichtstrukturen auf, bei denen die Über-

gangsmetallatome M entweder oktaedrische oder trigonal-prismatische Plätze zwischen zwei Schichten hexagonal dichtest gepackter Chalkogenidatome X einnehmen. Die X-M-X-Einheiten werden dann senkrecht zu den Schichten aufeinander gestapelt und ergeben so die gesamte Struktur<sup>[26]</sup>. Die oktaedrische Metallkoordination der Tantalatome in 1T-TaS<sub>2</sub> (die Bezeichnung 1T kennzeichnet den Polytyp, bei dem alle Tantalatome ausschließlich oktaedrisch koordiniert sind) ist schematisch in Abbildung 3 gezeigt. Die X-M-X-Schichten werden durch

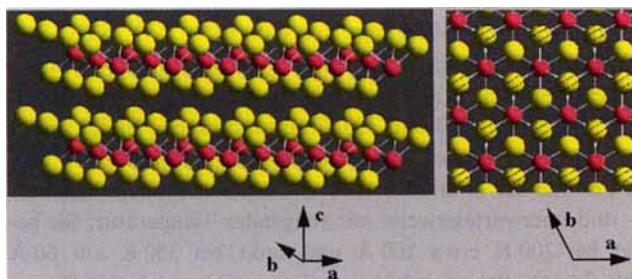


Abb. 3. Schematische Ansicht der Kristallstruktur von 1T-TaS<sub>2</sub> von der Seite (links) und von oben (rechts). Weiße Bindungen zwischen gelben Schwefel- und magentaroten Tantalatomen heben die oktaedrische Koordination des Tantals hervor. In der Ansicht von oben sind die obere Schicht von Schwefelatomen (vollständig gelb), die Schicht von Tantalatomen und die untere Schicht von Schwefelatomen (gelb mit schwarzen Linien) übereinandergelegt.

starke kovalente oder ionische Bindungen zusammengehalten, während zwischen den Schichten viel schwächere Dispersionskräfte wirken. Solche Materialien sind leicht zwischen den relativ schwach gebundenen Schichten spaltbar. Die Strukturen der dabei freigelegten Oberflächen ähneln denen im Inneren des Festkörpers strukturell und elektronisch<sup>[7, 8, 26 – 29]</sup>.

### 3.2. Ladungsdichtewellen

Die d<sup>1</sup>-Übergangsmetaldichalkogenide zeigen vielfältige, temperaturabhängige strukturelle und elektronische Eigenschaften. Betrachtet man die elektronischen Eigenschaften, so sollte das partiell gefüllte t<sub>2g</sub>-Leitungsband eines d<sup>1</sup>-Systems metallische Leitfähigkeit hervorrufen. Tatsächlich ist die Verbindung 1T-TaS<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen metallisch; beim Abkühlen unter 543 K weist 1T-TaS<sub>2</sub> aber vier unterschiedliche, temperaturabhängige Zustände auf, die jeweils durch eine Ladungsdichtewelle (charge density wave, CDW) geprägt sind<sup>[8, 27, 28]</sup>. Eine schematische Darstellung der CDW und der atomaren Struktur im 1T-TaS<sub>2</sub> zeigt Abbildung 4. Im allgemeinen beobachtet man CDWs in niederdimensionalen Systemen, bei denen ein beachtlicher Teil der Fermi-Kante der Oberfläche des Festkörpers um einen Wellenvektor  $\mathbf{q}$  verschoben und einem anderen Teil überlagert wird (Fermi-Kanten-Nesting). Das Fermi-Kanten-Nesting führt zu einer Divergenz der elektronischen

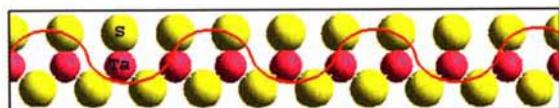


Abb. 4. Ansicht eines Querschnittes einer CDW (sinusoidale rote Linie) in einer einzelnen TaS<sub>2</sub>-Schicht.

Suszeptibilität bei  $\mathbf{q}$  und kann durch Elektron-Phonon-Kopplung eine stabile periodische Modulation der Kristallstruktur und der Elektronendichte im Leitungsband hervorrufen; dies ist die CDW. Die Wellenlänge  $\lambda$  der CDW wird von  $\mathbf{q}$  bestimmt. Da  $\lambda$  über  $\mathbf{q}$  mit der Größe der Fermi-Kante verknüpft ist, muß es sich nicht um ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Gitterkonstanten  $a$  handeln. Ist  $\lambda \neq na$ , so wird die CDW als inkommensurabel bezeichnet; ist  $\lambda = na$ , wird sie kommensurabel genannt.

Vor dem Aufkommen der STM wurde die Struktur der CDW-Phasen in TaS<sub>2</sub> und anderen Materialien mittels Röntgen- und Elektronenbeugung untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Hochtemperatur-CDW im 1T-TaS<sub>2</sub> inkommensurabel ist und daß sich bei  $T < 183$  K die CDW um 13.9° bezüglich des Gitters dreht und kommensurabel wird<sup>[27 – 29]</sup>. Die Strukturen dieser Phasen im realen Raum zeigt schematisch die Abbildung 5. Die

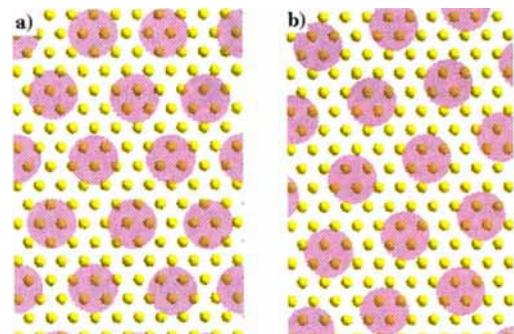


Abb. 5. Schematische Ansichten der a) inkommensurablen und b) kommensurablen CDW-Phasen im 1T-TaS<sub>2</sub> von oben. Die CDW-Maxima werden durch rosa schattierte Kreise, das atomare Gitter durch gelbe Kugeln angedeutet.

CDW-Übergitter beider Phasen weisen reguläre hexagonale Symmetrie auf. In der inkommensurablen Phase sind die Maxima der CDW gegenüber dem Kristallgitter zufällig angeordnet. In der kommensurablen Phase dreht sich das CDW-Übergitter gegenüber dem Kristallgitter um 13.9° und expandiert um 2%, so daß jedes CDW-Maximum über einem Kristallgitterplatz zu liegen kommt. Mittels der Beugungstechniken war es leider nicht möglich, die Strukturen der bei dazwischenliegenden Temperaturen nahezu kommensurablen und der triklinen, ebenfalls nahezu kommensurablen, CDW-Phasen aufzulösen. Es wurde vorgeschlagen, daß diese beiden Phasen entweder einheitliche inkommensurable Strukturen oder einen domänenartigen Aufbau hätten<sup>[30, 31]</sup>.

Erstmals wurde die STM 1985 von Coleman und Mitarbeitern auf CDWs angewendet<sup>[32]</sup>. Danach ist es möglich, die Ladungsmodulation der CDWs und besetzte Plätze des Kristallgitters simultan im realen Raum abzubilden. Zusätzlich zeigte ein Vergleich der ersten STM-Daten mit älteren Beugungsergebnissen, daß das oberflächenempfindliche STM-Experiment wirklichkeitstreue Eigenschaften des Inneren von 1T-TaS<sub>2</sub> widerstellt<sup>[32, 33]</sup>. Die Fähigkeit der STM, simultan sowohl die CDW als auch die Positionen der Atome im Gitter zu bestimmen, wurde dann von uns und anderen genutzt, um die komplizierten strukturellen Details der CDW-Phasen von TaS<sub>2</sub> aufzuklären, die bei Temperaturen auftreten, die zwischen zwei

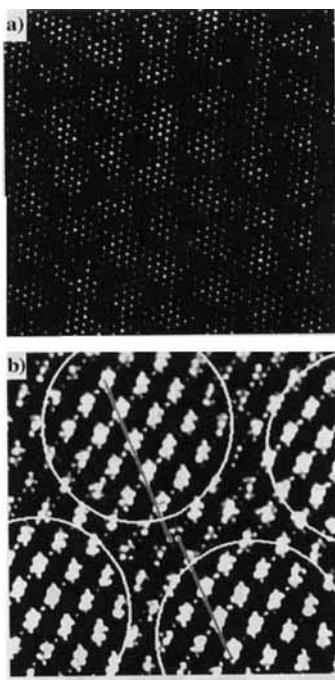


Abb. 6. Bei Raumtemperatur aufgenommene STM-Bilder von 1T-TaS<sub>2</sub>. a) 50 × 50 nm<sup>2</sup> große Fläche, die CDW-Maxima und Domänen zeigt. b) Atomar aufgelöstes Bild von vier Domänen. Näheres siehe Text.

lenlänge, was mit Beugungs- und STM-Messungen übereinstimmt. Die Amplitude der CDW-Maxima weist außerdem eine zusätzliche Modulation mit größerer Wellenlänge auf, die Domänen definiert, in denen die CDW-Maxima eine relativ hohe Amplitude aufweisen; diese sind durch Domänengrenzen voneinander getrennt, in denen die Amplituden niedriger sind. Die etwa kreisförmigen Domänen mit hoher Amplitude sind zu einer hexagonalen Überstruktur zusammengefügt, die bei Raumtemperatur eine Periodizität von etwa 70 Å aufweist. Somit zeigt die nahezu kommensurable CDW also eine faszinierende Hierarchie der Strukturen: das hexagonale atomare Gitter mit einer Periode von 3.35 Å, das grundlegende hexagonale CDW-Gitter mit einer Periode von ~12 Å und das hexagonale Domänen-Übergitter mit einer Periodizität von 70 Å.

Atomar aufgelöste Bilder der nahezu kommensurablen Phase ergaben weitere Einblicke in die komplexe Struktur der Domänenphase. In Abbildung 6b werden vier Domänen durch weiße Kreise hervorgehoben. Es wird ersichtlich, daß zwischen den CDWs in benachbarten Domänen eine wohldefinierte Phasenverschiebung von einer Periode des Kristallgitters auftritt<sup>[34, 35, 38]</sup>: Die türkisfarbenen Linien, die die CDW-Richtungen in benachbarten Domänen andeuten, weisen einen Abstand von einem Atom auf. Die abrupten Änderungen der Phase der CDW sind in Abbildungen des realen Raumes deutlich zu erkennen, lassen sich aber mit Beugungsmessungen nur schwer feststellen. Außerdem zeigen die hochaufgelösten Bilder, daß die Anordnung der Atome an allen CDW-Maxima einer Domäne ähnlich ist. Dies weist darauf hin, daß die CDW innerhalb der Domänen nahezu kommensurabel ist (siehe z.B. die schematische Darstellung in Abb. 5). Da der tatsächliche Winkel zwischen dem Kristallgitter und dem CDW-Übergitter gemessen werden kann, erlauben es solche Bilder auch, die Frage

Temperaturen liegen, bei denen bestimmte TaS<sub>2</sub>-Phasen stabil sind und die vordem nicht mit Beugungstechniken bestimmt werden konnten<sup>[6, 7, 34–38]</sup>.

STM-Untersuchungen der Struktur von TaS<sub>2</sub> im realen Raum und bei Raumtemperatur zeigten, daß die nahezu kommensurable CDW-Phase eine neuartige, hexagonale, domänenartige Struktur annimmt, bei der eine periodische Veränderung der Amplitude der CDW auftritt. Diese Variation weist eine Wellenlänge auf, die wesentlich größer als die Wellenlänge  $\lambda$  der CDW ist (Abb. 6)<sup>[34]</sup>. In Abbildungen, die große Ausschnitte zeigen, bilden die CDW-Maxima (Abb. 6a, ausgefüllte weiße Kreise) ein reguläres hexagonales Übergitter mit einer mittleren Wellenlänge, was mit Beugungs- und STM-Messungen übereinstimmt. Die Amplitude der CDW-Maxima weist außerdem eine zusätzliche Modulation mit größerer Wellenlänge auf, die Domänen definiert, in denen die CDW-Maxima eine relativ hohe Amplitude aufweisen; diese sind durch Domänengrenzen voneinander getrennt, in denen die Amplituden niedriger sind. Die etwa kreisförmigen Domänen mit hoher Amplitude sind zu einer hexagonalen Überstruktur zusammengefügt, die bei Raumtemperatur eine Periodizität von etwa 70 Å aufweist. Somit zeigt die nahezu kommensurable CDW also eine faszinierende Hierarchie der Strukturen: das hexagonale atomare Gitter mit einer Periode von 3.35 Å, das grundlegende hexagonale CDW-Gitter mit einer Periode von ~12 Å und das hexagonale Domänen-Übergitter mit einer Periodizität von 70 Å.

Atomar aufgelöste Bilder der nahezu kommensurablen Phase ergaben weitere Einblicke in die komplexe Struktur der Domänenphase. In Abbildung 6b werden vier Domänen durch weiße Kreise hervorgehoben. Es wird ersichtlich, daß zwischen den CDWs in benachbarten Domänen eine wohldefinierte Phasenverschiebung von einer Periode des Kristallgitters auftritt<sup>[34, 35, 38]</sup>: Die türkisfarbenen Linien, die die CDW-Richtungen in benachbarten Domänen andeuten, weisen einen Abstand von einem Atom auf. Die abrupten Änderungen der Phase der CDW sind in Abbildungen des realen Raumes deutlich zu erkennen, lassen sich aber mit Beugungsmessungen nur schwer feststellen. Außerdem zeigen die hochaufgelösten Bilder, daß die Anordnung der Atome an allen CDW-Maxima einer Domäne ähnlich ist. Dies weist darauf hin, daß die CDW innerhalb der Domänen nahezu kommensurabel ist (siehe z.B. die schematische Darstellung in Abb. 5). Da der tatsächliche Winkel zwischen dem Kristallgitter und dem CDW-Übergitter gemessen werden kann, erlauben es solche Bilder auch, die Frage

der Kommensurabilität quantitativ zu behandeln. Interessanterweise zeigen diese Messungen, daß der Winkel innerhalb der einzelnen Domänen (13.9°) dem für die kommensurable CDW erwarteten Wert entspricht. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die STM-Studien die lang schwelende Kontroverse über die Struktur der nahezu kommensurablen CDW-Phase im 1T-TaS<sub>2</sub> eindeutig geklärt hat.

Temperaturabhängige SPM-Messungen zeigen außerdem einen wichtigen Ansatz für die weitere Erforschung der CDW-Phasen in Übergangsmetalldichalkogeniden auf, da Temperaturänderungen dazu genutzt werden können, um Schmelzen und andere Phasenübergänge auszulösen<sup>[33, 35, 36]</sup>. STM-Studien der nahezu kommensurablen Phase im 1T-TaS<sub>2</sub> demonstrierten erstmals die Aussagekraft, die solche Messungen besitzen<sup>[35]</sup>. Zwischen 200 und 350 K aufgenommene Bilder zeigen die oben beschriebene hexagonale Domänenstruktur der CDW. Die Periode der Domänenstruktur ändert sich bemerkenswerter- und unerwarteterweise mit steigender Temperatur. Sie beträgt bei 200 K etwa 100 Å und sinkt bei 350 K auf 60 Å (Abb. 7a–c). Bei noch höheren Temperaturen als 350 K verschwindet die Domänenstruktur abrupt, da die echte inkomensurabile Phase ausgebildet wird (Abb. 7d). Interessanterweise ähnelt die Abnahme der Domänengröße bei Erhöhung der Probentemperatur einem Schmelzübergang zweiter Ordnung. Es ist aber wichtig, darauf hinzuweisen, daß dies das Schmelzen eines CDW-Gitters und nicht das des Kristallgitters ist.

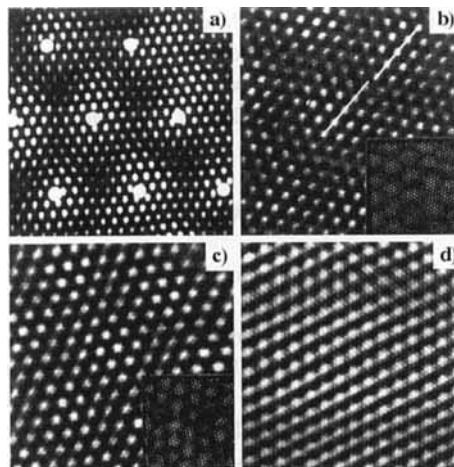


Abb. 7. Bei verschiedenen Probentemperaturen aufgenommene STM-Bilder des 1T-TaS<sub>2</sub>: a) 242, b) 298, c) 349 und d) 357 K. Die Bilder sind a) 30 × 30, b) 17.5 × 17.5 und c) sowie d) 15.5 × 15.5 nm<sup>2</sup> groß. Die Eckeinsätze in b) und c) sind 30 × 30 nm<sup>2</sup> groß. Die Positionen der Domänenzentren einer idealen hexagonalen Struktur sind in a) mit weißen Punkten markiert.

### 3.3. Die Rolle der Metallsubstitution

Eines der interessantesten Gebiete der SPM-Materialforschung ist aus der Sicht des Chemikers jenes, das sich mit der Frage beschäftigt, wie chemische Substitutionen oder Dotierungen die strukturellen und elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers auf atomarer Ebene verändern. Im speziellen Fall der Materialien, die CDWs aufweisen, ist die Frage wichtig, wie eine CDW mit den Metallverunreinigungen wechselwirkt, die in die Kristallstruktur eingebaut sind. Die Art der Wechselwirkung

zwischen Verunreinigungen und einer CDW bestimmt nämlich sowohl die statischen als auch die dynamischen Eigenschaften des CDW-Zustands<sup>[39–45]</sup>. Das Festsetzen (Pinning) von CDWs kann auf der Basis der konkurrierenden Energiebilanzen der Wechselwirkungen zwischen der CDW und den Verunreinigungen sowie der CDW-Deformationsenergie allgemein – als stark oder schwach klassifiziert werden (Abb. 8)<sup>[39, 41, 42]</sup>. Beim

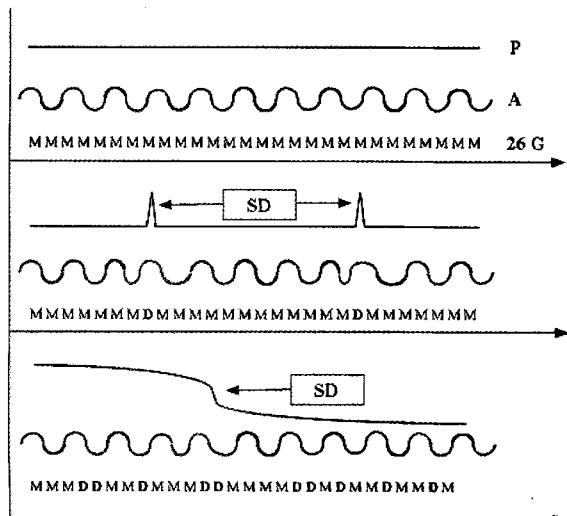


Abb. 8. Abbildungen der CDW-Phase und -Amplitude als Funktion der Gitterposition bei einem perfekten eindimensionalen Gitter (oben), einem Gitter mit Verunreinigungen (mitte), die starkes Pinning verursachen und einem Gitter mit Verunreinigungen, die schwaches Pinning verursachen (unten). A = CDW-Amplitude, D = Dotierung, G = Gitter, P = CDW-Phase, SD = Strukturdefekt.

starken Pinning übertrifft das Potential der Verunreinigung die elastische Energie der CDW und legt die Phase der CDW an jedem Substitutionsplatz fest. Beim schwachen Pinning wird die CDW in Gebiete mit konstanter Phase unterteilt, die kollektiv von Verunreinigungen festgesetzt werden. Obwohl starkes und schwaches Pinning so deutlich unterschiedliche Konsequenzen hinsichtlich der Struktur haben, entstand eine heftige Kontroverse über die Natur des Pinnings in CDW-Systemen<sup>[39–49]</sup>. Sie beruhte zu einem großen Teil auf dem Mangel an Daten, die den Aufbau der CDW-Struktur als Funktion des Dotierungsgrades mit Verunreinigungen zeigen. Die Abbildung der CDW-Strukturen dotierter Materialien im realen Raum mit der STM konnte aber das Problem des starken oder schwachen Pinning direkt untersuchen und lösen<sup>[8, 50–57]</sup>.

Wir haben den Einfluß von Verunreinigungen durch systematische Untersuchungen substituierten Tantalsulfids  $M_xTa_{1-x}S_2$  untersucht, wobei die M-Atome statistisch Ta-Atome in der Struktur ersetzen<sup>[50–57]</sup>. Die Substitution von  $Ta^{IV}$ - durch isoelektronische  $Nb^{IV}$ -Zentren stellt die schwächste Störung des Potentials dar, die bei einer Substitution mit Metallatomen möglich ist und bietet somit den besten Testfall für schwaches Pinning. Die Auswirkung der Nb-Substitution auf die makroskopischen Transporteigenschaften dieser  $Nb_xTa_{1-x}S_2$ -Materialien wurden durch temperaturabhängige Widerstandsmessungen bestimmt<sup>[27, 28]</sup>. Man weiß daher, daß die Nb-Substitution (wie auch andere Metall-Substitutionen) die Übergangstemperatur absenkt, bei der die bei hohen Temperaturen auftretende, inkomensurable CDW-Phase in die bei niedriger Tem-

peratur vorliegende, nahezu kommensurable Phase übergeht. Qualitativ läßt sich die Absenkung der Übergangstemperatur erklären, wenn man annimmt, daß der inkomensurable Zustand durch Verunreinigungen stabilisiert wird. Strukturelle Untersuchungen dieser Materialien mit der Elektronenbeugung bestätigten, daß die Nb-Verunreinigungen die inkomensurable CDW-Phase festsetzen, konnten aber keine Aussage über die Natur des Pinnings machen<sup>[27]</sup>. Die STM aber bietet einen direkten Einblick in die Auswirkungen auf die Struktur und in die Mechanismen des Pinnings.

STM-Aufnahmen von  $Nb_xTa_{1-x}S_2$ -Einkristallen mit  $0 \leq x \leq 0.07$  sind in Abbildung 9 dargestellt. Sie wurden bei erhöhten Temperaturen von 380 K ( $x = 0$ ), 340 K ( $x = 0.04$ )

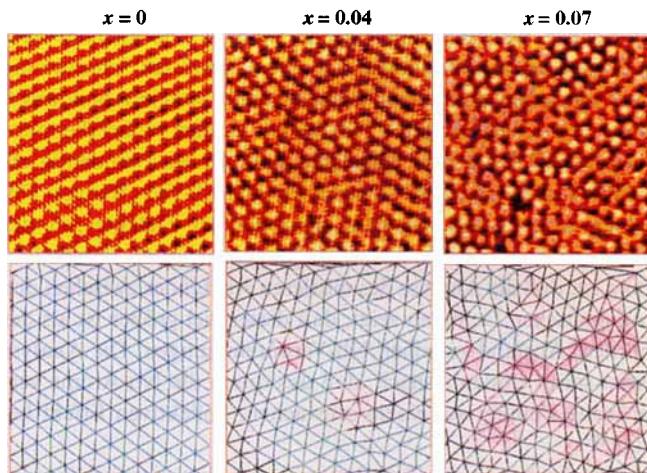


Abb. 9. STM-Bilder der  $Nb_xTa_{1-x}S_2$ -Kristalle, aufgenommen bei 380 ( $x = 0$ ), 340 ( $x = 0.04$ ) und 315 K ( $x = 0.07$ ). Die Delaunay-Dreiecke sind unter den entsprechenden STM-Bildern gezeigt.

und 315 K ( $x = 0.07$ ) aufgenommen, um sicherzustellen, daß die Proben in der inkomensurablen Phase waren, wo die CDW nur schwach mit dem zugrunde liegenden Gitter wechselwirkt<sup>[53, 57]</sup>. Reines  $TaS_2$  zeigte ein nahezu perfektes hexagonales CDW-Gitter, das charakteristisch für den bekannten inkomensurablen Zustand dieses Materials ist. Im Gegensatz dazu ruft die Nb-Verunreinigung Unordnung im CDW-Gitter hervor. Die Aufnahmen der niobdotierten Materialien zeigen Gebiete, in denen das CDW-Gitter hexagonal geordnet ist, und Gebiete, die Defekte aufweisen. Diese Defekte bewirken Fehlordinungen im CDW-Gitter. In den Proben mit  $x < 0.07$  handelt es sich bei den Defekten zum überwiegenden Teil um Versetzungen. Diese Versetzungen werden durch das Einfügen von zusätzlichen halben Reihen von CDW-Plätzen ins Gitter gebildet. Verbunden mit den Versetzungen ist ein Spannungsfeld von signifikanter Größe<sup>[58]</sup>. Die CDW kann diese Spannung mittels lokaler Verformungen – Verschiebungen und Drehungen – abbauen, obwohl sie Unordnung in das Gitter bringen. Bei den Proben mit größeren Verunreinigungskonzentrationen ( $x \geq 0.07$ ) zeigen die STM-Bilder erhebliche Unordnung im CDW-Gitter. Gebiete, die hexagonale und positionelle Ordnung aufweisen, sind jeweils nur wenige Gitterkonstanten groß. Interessanterweise zerstört die Unordnung aber nicht die Orientierungsordnung des CDW-Gitters. Die Gegenwart relativ langreichweiter Orientierungsordnung kann qualitativ durch das Verfolgen

der Reihen des CDW-Gitters festgestellt werden: Dies zeigt, daß deren Richtung unabhängig von der Nb-Verunreinigungskonzentration im Mittel beibehalten wird.

Um die Ordnung im Gitter genauer zu untersuchen, ist es nützlich, die Bilder quantitativ zu analysieren. Diese quantitative Analyse beinhaltet die Festlegung aller CDW-Maxima ( $x, y$ -Koordinaten) und ihrer nächsten Nachbarn im Gitter. Sind alle Gitterpunkte bestimmt, wird das Voronoi-Diagramm, das die nächsten Nachbarn aller Gitterpunkte eindeutig festlegt, berechnet<sup>[59]</sup>. Um die Defekte im Gitter hervorzuheben, wird das Voronoi-Diagramm in Dreiecke zerlegt, indem „Bindungen“ von allen CDW-Gitterpunkten zu ihren nächsten Nachbarn gezeichnet werden<sup>[55, 57, 59]</sup>. Die so entstandene Abbildung bezeichnet man als Delaunay-Dreiecksbildung. Im CDW-Gitter sind vollständig koordinierte Plätze durch sechs Bindungen ausgezeichnet, während topologische Defekte eine kleinere oder größere Zahl von Bindungen aufweisen, die durch Schattierung hervorgehoben sind. Diese Dreiecks-Bilder sind in Abbildung 9 unter den dazugehörigen STM-Bildern gezeigt, wobei die topologischen Defekte rosa eingefärbt sind. Es wird eindeutig ersichtlich, daß das CDW-Gitter des reinen 1T-TaS<sub>2</sub> frei von Defekten ist und daß die Zahl topologischer Defekte mit der Konzentration von Nb-Verunreinigungen zunimmt. Von Bedeutung ist, daß die Analyse des mittleren Abstandes zwischen den topologischen Defekten zeigt, daß dieser viel größer ist als der mittlere Abstand zwischen Nb-Verunreinigungen. Die Analyse weist somit eindeutig nach, daß das durch die Nb-Atome verursachte Pinning auf einem schwachen, kollektiven Effekt beruht<sup>[8]</sup>.

Berechnet man die Translations- und Orientierungskorrelationsfunktionen  $G_T(r)$  bzw.  $G_6(r)$  eines zweidimensionalen Gitters, so kann man weitere Einblicke in das sich ändernde Ordnungsverhalten des Systems gewinnen<sup>[8, 55, 59, 60]</sup>. Die Analyse von  $G_T(r)$  und  $G_6(r)$  als Funktion der Nb-Konzentration zeigt, 1) daß für  $x = 0$  beide Funktionen langreichweitige Ordnung aufweisen, 2) daß für  $0 < x \leq 0.04$   $G_T(r)$  exponentiell abfällt (kurzreichweitige Ordnung) und  $G_6(r)$  langreichweitige Ordnung anzeigt und daß 3) für  $x \geq 0.07$  sowohl  $G_T(r)$  als auch  $G_6(r)$  exponentiell abfallen. Das gemeinsame Auftreten von langreichweiter Orientierungsordnung und kurzreichweiterer Translationsordnung wies die Existenz eines hexatischen, glasartigen Zustands in diesen dotierten Materialien nach<sup>[55, 59, 60]</sup>. So führten diese STM-Untersuchungen zu der unerwarteten Entdeckung, daß das CDW-Gitter sich von einem kristallinen Zustand im reinen Festkörper über einen hexatischen Glaszustand zu einem flüssigartigen amorphen Zustand entwickelt, wenn die Defektkonzentration zunimmt.

Einen ganz anderen durch Verunreinigungen ausgelösten Pinning-Effekt haben wir in unseren STM-Untersuchungen an titandotiertem TaSe<sub>2</sub> beobachtet<sup>[54]</sup>. Die CDW im 1T-TaSe<sub>2</sub> ist bei allen experimentell erreichbaren Temperaturen kommensurabel, und alle CDW-Maxima sind an symmetrisch äquivalenten Ta-Plätzen lokalisiert (Abb. 5b), wodurch die CDW am zugrunde liegenden atomaren Gitter festgesetzt wird. Die Triebkraft für das Einnehmen eines kommensurablen Zustands ist eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ta-Ionen und der CDW. Im inkommensurablen Zustand wäre dieser elektrostatische Pinning-Term gleich Null. Die starke Wechselwirkung zwischen der CDW und dem atomaren Gitter, die im kom-

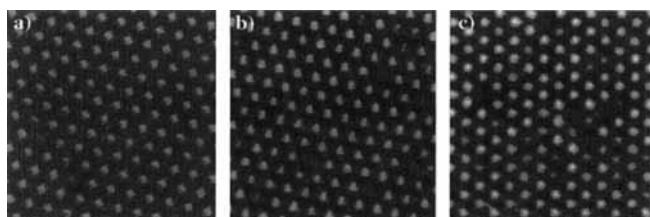


Abb. 10. Bei Raumtemperatur aufgenommene STM-Bilder ( $13.5 \times 13.5 \text{ nm}^2$  groß) von a) TaSe<sub>2</sub>, b) Ti<sub>0.02</sub>Ta<sub>0.98</sub>Se<sub>2</sub> und c) Ti<sub>0.04</sub>Ta<sub>0.96</sub>Se<sub>2</sub>.

mensurablen Zustand auftritt, läßt vermuten, daß der durch Ti-Verunreinigungen verursachte Pinning-Effekt in Ti<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> sich von dem in den obigen Studien am Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> beobachteten unterscheidet. STM-Bilder, die von einigen Ti<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>-Einkristallen mit  $x = 0, 0.02$  und  $0.04$  aufgenommen wurden, untermauern diese Vorstellung (Abb. 10). Die CDW-Gitter, die man an mit Titan verunreinigten Proben beobachtet, weisen eine reguläre hexagonale Struktur auf, die der der reinen Probe ähnelt. Die Gesamtordnung des CDW-Gitters in titandotierten Materialien unterscheidet sich somit deutlich von der, die in Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>-Materialien auftritt, wo die Nb-Verunreinigungen eine erhebliche Unordnung im CDW-Übergitter auslösen (siehe oben). Die Bilder von titandotierten Materialien zeigen aber lokal begrenzte Regionen, in denen die CDW-Amplitude gegenüber den benachbarten Maxima vermindert ist. Wir konnten zeigen, daß die Dichte dieser lokalen Defekte linear mit der Ti-Konzentration zunimmt. Dieser Zusammenhang und die strenge Lokalisierung der CDW-Defekte stellen einen handfesten Beweis für starkes Pinning dar.

Die Untersuchungen am Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> und am Ti<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> zeigen die Aussagekraft der STM bei der Bearbeitung komplexer Strukturprobleme in diesen CDW-Materialien. Es ist gut möglich, daß ausführliche spektroskopische Untersuchungen an einzelnen CDW-Defekten, an denen starkes Pinning herrscht, einzigartige Informationen über die mikroskopischen Details der Bildung der CDWs vermitteln werden. Insbesondere sollte es möglich sein, die symmetrischen Eigenschaften der CDW-Bandlücke durch Elektronenstreuung an CDW-Defekten zu überprüfen. Eine sorgfältige Analyse der Symmetrie und des Abfalls der Ladungsdichte um die Defekte herum, wie sie anhand von spannungsabhängigen STM-Messungen ermittelt werden kann, verspricht einzigartige Informationen über die Topographie und die Streuung an der Fermi-Kante in diesen Materialien zu liefern.

## 4. Kupferoxid-Supraleiter

### 4.1. Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub>-Materialien: die inkommensurable Überstruktur

Die Kupferoxid-Supraleiter sind hochgradig anisotrope Materialien, die zweidimensionale Kupferoxid-Schichten als strukturelles Schlüsselement enthalten<sup>[61-63]</sup>. Die anderen Komponenten dieser Materialien bestimmen die strukturelle Anisotropie, die chemische Komplexität und letztendlich die Übergangstemperatur  $T_c$  zum supraleitenden Zustand dieser Materialien. Unter den heute bekannten Hochtemperatur-Supraleitern wei-

sen Verbindungen des Typs  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1-3$ ) die höchste Anisotropie auf und sind wohl am besten für oberflächenempfindliche Experimente geeignet. Die Struktur dieser Verbindungsklasse wird durch die Verbindung mit  $n = 2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (BSCCO-2212), repräsentiert. Sie besteht aus zweidimensionalen Wiederholungseinheiten, die aus Schichten vom Typ 2-BiO, 2-SrO, Ca, und 2-CuO<sub>2</sub> aufgebaut sind (Abb. 11)<sup>[61a, 63, 64]</sup>.

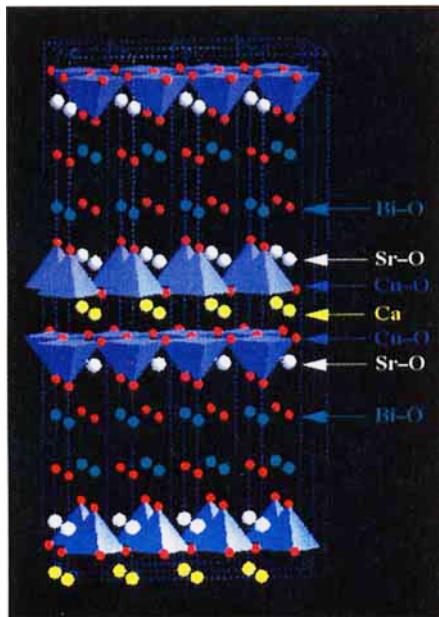


Abb. 11. Strukturmodell von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

Die gemittelte Struktur des BSCCO-2212, wie sie aus Beugungsstudien erhalten wurde, ist recht einfach, aber in Wirklichkeit zeigen diese Materialien eine Vielfalt von komplizierten Variationen dieser Struktur<sup>[64, 65]</sup>. BSCCO-2212 zum Beispiel weist eine erhebliche Unordnung in den BiO-Schichten auf, die die atomare Struktur, die Nichtstöchiometrie des Sauerstoffgehaltes und den Austausch von Metallatomen zwischen den idealisierten Schichten, wie sie in Abbildung 11 gezeigt sind, betreffen. Es ist sehr schwierig, die Natur solcher lokalen Unordnungseffekte mit konventionellen Beugungsmethoden eingehend zu untersuchen, was ebenso für die Auswirkungen dieser strukturellen Variationen auf die elektronischen Zustände gilt. Es ist aber mit Sicherheit notwendig, ein vollständiges Bild der mikroskopischen Eigenschaften dieser Materialien zu erstellen, um die Hochtemperatur-Supraleitung zu verstehen, denn die Größenordnungen der strukturellen Unordnung ähneln der Kohärenzlänge der supraleitenden Elektronenpaare. Zusätzlich können die komplizierten Hochtemperatur-Supraleiter auch zum tieferen Verständnis der Bedeutung von Variationen der Zusammensetzung und der Struktur führen, die allgemein in Multikomponentensystemen auftreten.

Der Abstand zwischen benachbarten BiO-Schichten in BSCCO ist mit  $> 3 \text{ \AA}$  recht groß, was eine leichte Spaltbarkeit parallel zu diesen Schichten bedingt<sup>[63, 64]</sup>. Da beim Spalten der Kristalle keine kovalenten Bindungen zwischen den nur schwach wechselwirkenden BiO-Schichten gebrochen werden,

ändern die Oberflächen dieser Schichten ihre Strukturen nicht. Mit STM-Experimenten lassen sich daher Eigenschaften bestimmen, die im Inneren des Festkörpers in ähnlicher Weise vorhanden sind<sup>[66-68]</sup>. STM-Bilder von durch Spaltung entstandenen Kristalloberflächen des BSCCO-2212 weisen Strukturen auf mehreren Längenmaßstäben auf (Abb. 12). Von be-

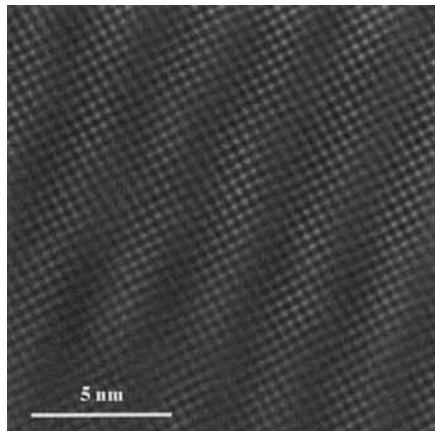


Abb. 12. STM-Bilder des  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , die die eindimensionale Überstruktur und das atomare Gitter der BiO-Schicht zeigen.

sonderem Interesse ist die eindimensionale Überstruktur-Modulation, die entlang der  $a$ -Achse auftritt und eine Periodizität von  $27 \text{ \AA}$  aufweist. Es wurden mehrere Gründe angeführt, um die Ursache dieser einzigartigen strukturellen Modulation im BSCCO zu erklären. Darunter waren 1) unterschiedliche Gitterkonstanten der BiO- und der CuO-Schichten, 2) zusätzliche Sauerstoffatome, die in die BiO-Schichten eingebaut sind und dazu führen, daß diese sich periodisch wölben, und 3) periodische Substitution von Bi-Atomen in den BiO-Schichten durch Sr- oder Cu-Atome<sup>[64, 66, 67, 69, 70]</sup>. Mindestens drei diesen Materialien immanenten Eigenschaften haben die auf Beugungsexperimenten beruhenden Anstrengungen zur Aufklärung des Ursprungs dieser Überstruktur behindert. Zum ersten ist die Übergitterperiode bezüglich des Gitters inkommensurabel. Zweitens weisen die BiO-Schichten erhebliche Unordnung auf und drittens sind die Röntgen- und Elektronen-Streuquerschnitte von Sauerstoff viel kleiner als die von Bismut<sup>[65, 70]</sup>.

STM wird von diesen Problemen nicht eingeschränkt. So haben sie einzigartige Einblicke in den Ursprung und die Auswirkungen dieser Modulation geliefert<sup>[66-68]</sup>. STM-Abbildungen des realen Raumes (siehe Abb. 12) zeigen, daß die Übergitterperiode keine sinusoidale Modulation aufweist; die Periode variiert statistisch zwischen 22 und  $27 \text{ \AA}$ <sup>[67]</sup>. Dies bedeutet, daß die Überstruktur nicht einfach auf den Unterschied der Gitterkonstanten der BiO- und CuO-Schichten zurückgeführt werden kann (dies würde eine sinusoidale Modulation ergeben), sondern daß eine zufällig verteilte Substitutionskomponente vorliegen muß, die lokale Fluktuationen in der Überstrukturperiode hervorruft. Weitere Beweise für die Wichtigkeit von Substitutionsmechanismen für die Eigenschaften der Überstruktur werden weiter unten im Zusammenhang mit der Metallsubstitution und der Sauerstoffdotierung erörtert.

Die Kristallstruktur, wie auf Bildern der BiO-Schichten (z.B. Abb. 12) erkennbar ist, weist tetragonale Symmetrie mit einer

Gitterkonstanten von 3.8 Å auf. Dieser Wert stimmt mit den kristallographisch bestimmten mittleren Bi-Bi- und O-O-Abständen überein; d.h. mit anderen Worten, daß die STM eine Atomsorte, entweder Bismut oder Sauerstoff, abbildet. Deshalb können solche Daten nicht dazu benutzt werden, die gesamte Kristallstruktur im Zusammenhang mit der Überstrukturmodulation eindeutig zu bestimmen. Die Bilder mit atomarer Auflösung zeigen aber, daß in den BiO-Schichten eine erhebliche Unordnung vorhanden sein kann. Wir haben vorgeschlagen, daß diese Unordnung Inhomogenitäten des Materials auf atomarer Ebene widerspiegelt. Eine mögliche Anwendung der STM ist somit die Analyse der Kristallqualität durch Überprüfung der Ordnung der Kristallstruktur im realen Raum in Abhängigkeit von den Bedingungen der Kristallzucht.

#### 4.2. Chemische Inhomogenitäten in $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$

Es ist eine allgemeine Fähigkeit der SPM-Techniken, selbst bei den komplizierten Supraleitern die wachstumsabhängige, lokale atomare Ordnung sichtbar machen und dadurch mikroskopische Einblicke in die Ursachen beobachtbarer Eigenschaften geben zu können. Untersuchungen an der Verbindungsklasse  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 2$  oder 3) haben dies deutlich gezeigt<sup>[71, 72]</sup>. Diese Materialien leiten sich von den bismuthaltigen Materialien einfach durch Ersatz von Bi- durch Tl- und von Sr- durch Ba-Atomen ab<sup>[61, 63]</sup>. Im allgemeinen ähneln die mittleren Strukturen der thalliumhaltigen Supraleiter denen der bismuthaltigen. Es gibt aber einige wichtige Unterschiede: 1) Die thalliumhaltigen Supraleiter weisen keine regelmäßige eindimensionale Überstruktur auf, und 2) die Bindungen zwischen benachbarten TlO-Schichten sind erheblich stärker<sup>[61, 63, 73]</sup>. Trotz dieser stärkeren Bindungen zwischen den TlO-Schichten werden Kristalle von  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$  und  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  hauptsächlich zwischen den TlO-Doppelschichten gespalten, wobei TlO-Oberflächen gebildet werden<sup>[71, 72]</sup>.

Die Korrelation der Ergebnisse mikroskopischer STM-Untersuchungen mit jenen makroskopischer Leitfähigkeitsmessungen sind besonders interessant. Temperaturabhängige Widerstandsmessungen an  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ -Kristallen, die unter verschiedenen Bedingungen gezüchtet wurden, zeigen drastisch unterschiedliche  $T_c$ -Werte (Abb. 13)<sup>[72]</sup>. Kristalle, die aus einer

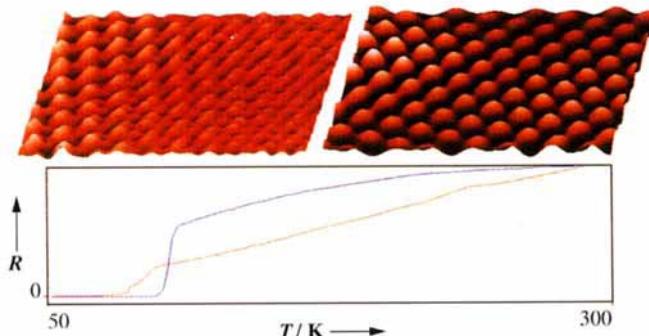


Abb. 13. Oben: STM-Bilder von  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ -Kristallen, die aus  $Tl:Ba:Ca:Cu$ -Mischungen der Zusammensetzung 4:3:1:6 (links) und 4:3:1:10 (rechts) erhalten wurden. Unten: Temperaturabhängige Messungen des Widerstandes an  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ -Kristallen, die unter denselben Bedingungen erhalten wurden. R = Widerstand.

Schmelze mit einem  $Tl:Ba:Ca:Cu$ -Verhältnis von 4:1:3:6 erhalten wurden, zeigten einen verbreiterten Übergang zum supraleitenden Zustand und eine niedrige Sprungtemperatur von 72 K. Im Unterschied dazu wiesen aus einer Schmelze der Zusammensetzung  $Tl:Ba:Ca:Cu = 4:1:3:10$  erhaltene Kristalle einen scharfen Übergang bei einer Sprungtemperatur von 110 K auf. Trotz der großen Unterschiede der  $T_c$ -Werte zeigten Röntgenbeugung und chemische Analyse, daß beide Kristalltypen dieselbe mittlere Struktur und Zusammensetzung hatten<sup>[61a, 73, 74]</sup>. Die unterschiedlichen  $T_c$ -Werte konnten aber leicht anhand atomar aufgelöster STM-Messungen erklärt werden. Aus Abbildung 13 wird ersichtlich, daß die  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ -Kristalle mit niedrigerem  $T_c$ -Wert eine ausgeprägte atomare Unordnung aufwiesen, während die Bilder des Materials mit höherem  $T_c$ -Wert sich durch eine sehr regelmäßige Kristallstruktur auszeichneten<sup>[72]</sup>. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Differenz des makroskopisch beobachtbaren Parameters  $T_c$  auf lokale mikroskopische Veränderungen der Struktur der  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ -Proben zurückgeführt werden kann.

#### 4.3. Metallsubstitution: Erkundung der lokalen Kristallchemie

SPM-Techniken sind auch dazu benutzt worden, die mikroskopischen Auswirkungen von Metallsubstitutionen in kupferhaltigen Hochtemperatur-Supraleitern zu untersuchen<sup>[7a, 67, 75, 76]</sup>. Für bleisubstituierte BSCCO-Kristalle,  $Pb_xBi_{2-x}Sr_2CaCu_2O_8$ , ist die STM eine besonders gut geeignete Untersuchungsmethode, da die Pb-Atome vornehmlich die Bi-Atome in den BiO-Schichten substituieren und weil die bleidotierten Kristalle so gespalten werden können, daß sich die Bi(Pb)O-Schichten direkt an der Oberfläche befinden (Abb. 14)<sup>[67]</sup>. STM-Bilder der Bi(Pb)O-Schichten bleidotierter

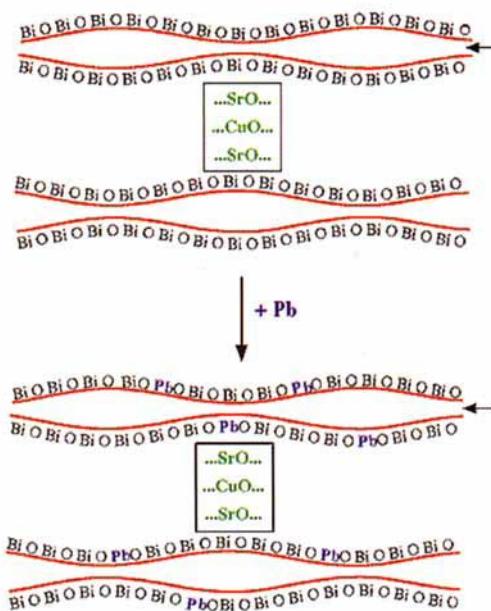


Abb. 14. Schematische Darstellung der Pb-Substitution in BiO-Schichten von BSCCO-2212. Die kleinen Pfeile deuten die Spaltebenen an.

BSCCO-2212-Einkristalle sind in Abbildung 15 gezeigt. Bilder von reinen BSCCO-2212-Kristallen ( $x = 0$ ) weisen die eindimensionale inkommensurable Überstruktur auf, die für die BSCCO-Materialien charakteristisch ist<sup>[67, 75]</sup>. Mit zunehmender Substitution von Bi- durch Pb-Atome in diesen Kristallen

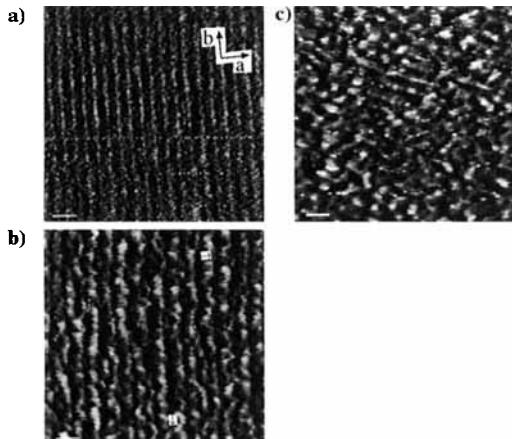


Abb. 15. STM-Bilder von a)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , b)  $\text{Pb}_{0.3}\text{Bi}_{1.7}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  und c)  $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Die  $a$ - und  $b$ -Achsen der zugrunde liegenden Elementarzelle sind in a) angegeben. Der weiße Balken entspricht in diesen Bildern 5 nm. Die kleinen Pfeile in b) zeigen Stellen, an denen die Überstruktur stark von ihrem gewöhnlichen Aussehen abweicht.

nimmt aber die Unordnung in der Überstruktur zu. STM-Bilder von Materialien mit  $x \leq 0.2$  verdeutlichen, daß die eindimensionale Überstruktur in bleidotiertem BSCCO weniger regelmäßig aufgebaut ist; dies zeigen die zufälligen Verschiebungen entlang der  $a$ -Achse<sup>[67]</sup>. Die Verzerrungen des Übergitters wurden der zufälligen Substitution von Bi- durch Pb-Atome in den Bi(Pb)O-Schichten und den unterschiedlichen Bindungseigenschaften der Pb-O- im Vergleich zur Bi-O-Bindung zugeschrieben. Interessanterweise erklären die mit der STM direkt beobachtbaren Verzerrungen der Überstruktur die Abnahme der Kohärenzlänge, die auf der Basis von Röntgenbeugungsstudien an diesen Materialien festgestellt wurde<sup>[77]</sup>: Statistische Fluktuationen entlang der  $a$ -Achse, die durch die Pb-Substitution bedingt werden, verringern die Streukohärenz. Die Annahme, daß die Pb-Substitution zu einer Verzerrung des Übergitters führt, wird weiterhin durch STM-Bilder von Proben unterstützt, die höhere Pb-Konzentrationen enthalten (Abb. 15c), da Aufnahmen dieser Proben eine stark fehlgeordnete Überstrukturmodulation zeigen.

Die aus der STM erhaltenen Strukturdaten haben auch zum Verständnis der beobachteten Variationen der kritischen Stromdichte  $J_c$  beigetragen, die mit der Pb-Substitution einhergehen. Messungen von  $J_c$  an bleidotiertem BSCCO-2212 haben gezeigt, daß die Pb-Substitution eine bedeutende und reproduzierbare Erhöhung von  $J_c$  bewirkt<sup>[78]</sup>. Während wohlbekannt ist, daß „Kristalldefekte“ das Pinning von Flußlinien in Supraleitern fördern und dadurch  $J_c$  anwachsen lassen, ist die Natur dieser Defekte oftmals noch nicht vollständig verstanden. Im Falle von bleidotiertem BSCCO legen die STM-Bilder nahe, daß die durch Pb-Substitution induzierte Unordnung für die Erhöhung des Flußlinien-Pinnings verantwortlich ist.

STM-Untersuchungen an Einkristallen von bleidotiertem BSCCO-2201,  $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , ergaben ähnliche Ergebnisse. Sie konnten weiterhin dazu genutzt werden, einen neuen Ansatz

zum Verständnis der mit SPM-Messungen gefundenen lokalen Unordnung zu entwickeln<sup>[76]</sup>. Abbildungen der bleidotierten BSCCO-2201-Kristalle weisen mit zunehmender Pb-Konzentration eine anwachsende Unordnung auf (Abb. 16). Um den Ordnungsgrad in diesen Kristallen zu quantifizieren und um die

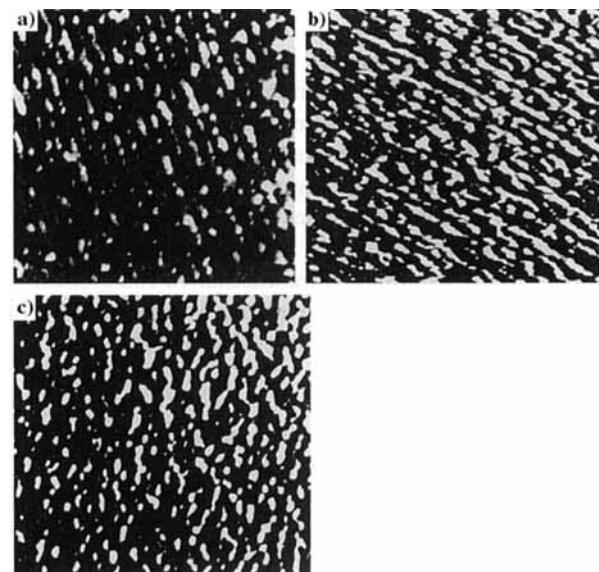


Abb. 16.  $60 \times 60 \text{ nm}^2$  große Bilder von a)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , b)  $\text{Pb}_{0.15}\text{Bi}_{1.85}\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  und c)  $\text{Pb}_{0.3}\text{Bi}_{1.7}\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ .

Ergebnisse mit den aus der Elektronenbeugung erhaltenen Resultaten zu vergleichen, haben wir den zweidimensionalen Strukturfaktor  $S_{2D}(k)$  ( $S_{2D}(k) = |\rho(k)|^2$ ) benutzt. Dabei ist  $\rho(k)$  die Fourier-Transformierte der Atomdichte, die wir aus den STM-Bildern als Funktion der Pb-Konzentration berechnet haben (Abb. 17). Diese Analyse ergab mehrere wichtige Tatsa-

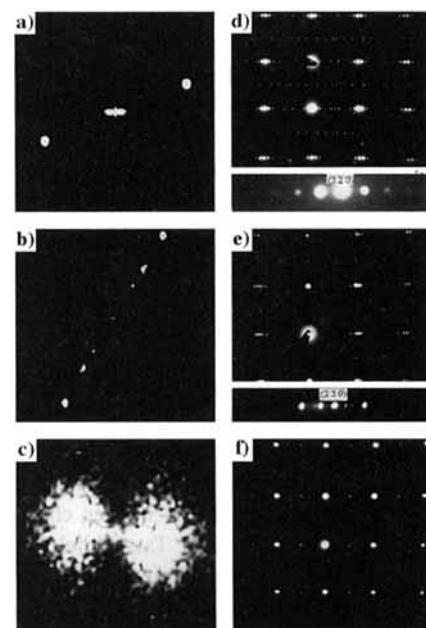


Abb. 17. a-c) Zweidimensionale Fourier-transformierte Spektren der STM-Bilder in Abbildung 16; d-f) Elektronenbeugungsmuster, die an denselben Pb-dotierten Proben aufgenommen wurden.

chen. Zum ersten zeigt der Vergleich von  $S_{2D}(k)$  mit Abbildungen von Elektronenbeugungsmustern dieser Ebenen im realen Raum bei Proben mittleren Pb-Gehalts, daß die mannigfaltigen Übergitter, die mit der Elektronenbeugung<sup>[77]</sup> gefunden wurden, auf höhere Harmonische des zugrunde liegenden Übergitters zurückzuführen sind (Abb. 16b, 17b, e). Zum zweiten zeigt derselbe Vergleich für Proben mit höheren Pb-Konzentrationen, daß die Abwesenheit der eindimensionalen Überstruktur, die aus der Elektronenbeugung<sup>[79]</sup> gefolgt wurde, auf die sehr starke Unordnung zurückzuführen ist, die diese strukturelle Modulation aufweist. Drittens kann man den berechneten  $S_{2D}(k)$ -Wert benutzen, um eine Korrelationslänge für das Übergitter zu definieren. Ganz allgemein erlaubt der Ansatz,  $S_{2D}(k)$  mit Hilfe von Abbildungen des realen Raums zu berechnen, die quantitative Bestimmung der lokalen kristallinen Ordnung. Er sollte daher in den Materialwissenschaften von großem Nutzen sein, etwa beim Vergleich von lokalen Mikrostrukturen und bei der Optimierung von Kristallzuchtbefindungen.

#### 4.4. Dotierung mit Sauerstoff: Untersuchung der lokalen elektronischen Struktur

Es ist allgemein bekannt, daß die Dotierung mit Sauerstoff die Eigenschaften von supraleitenden Oxiden entscheidend beeinflußt<sup>[61, 62]</sup>. Die Ergebnisse einer ganzen Reihe von Untersuchungen haben gezeigt, daß Variationen in der Sauerstoffkonzentration die mittlere Ladungsträgerkonzentration verändern und so die Sprungtemperatur beeinflussen. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (PES) an bei hohen Sauerstoffdrucken dotierten BSCCO-2212-Kristallen konnte nachgewiesen werden, daß die Zustandsdichte am Fermi-Niveau mit zunehmender Sauerstoffkonzentration ansteigt<sup>[80]</sup>. Zur Erklärung dieses Anstiegs wurde vorgeschlagen, daß die Dotierung mit Sauerstoff die BiO-Einheiten in metallische Schichten überführt. Die Interpretation der PES-Daten wird aber durch die Tatsache erschwert, daß diese Methode Informationen aus einer Oberflächenschicht mit einer Tiefe von mehreren Elementarzellen liefert. Die STM ist in einzigartiger Weise geeignet, die Auswirkungen der Hochdruck-Dotierung zu überprüfen, da sie direkt die an der Oberfläche befindlichen BiO-Schichten untersucht, wobei der Beitrag der darunterliegenden CuO<sub>2</sub>-Schichten gering ist.

STM-spektroskopische Daten konnten von BSCCO-Kristallen erhalten werden, die nach der Synthese ohne weitere Behandlung oder nach Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre untersucht wurden. Die Kristalle wiesen deutlich unterschiedliche  $I-U$ -Abhängigkeiten auf (Abb. 18)<sup>[81–83]</sup>, was sich auf unterschiedliche elektronische Zustände des Fermi-Niveaus zurückführen läßt. Bei den unbeschädigten Kristallen floß im Bereich von  $\pm 200$  mV um das Fermi-Niveau ein geringer Strom, der aber jenseits dieses Bereichs stark anstieg. Dahingegen wiesen die in Sauerstoff erhitzten Proben einen stetigen Anstieg von  $I$  bei allen  $U$ -Werten auf. Tatsächlich wird an den Werten der normalisierten Leitfähigkeit  $(U/I)dI/dU$  ersichtlich, daß die unbeschädigten Proben eine Bandlücke von 330 mV in der Zustandsdichte der BiO-Schichten aufweisen, während die in Sauerstoff nachbehandelten Proben offensichtlich keine Bandlücke besitzen. Die Abwesenheit einer Bandlücke bei den in

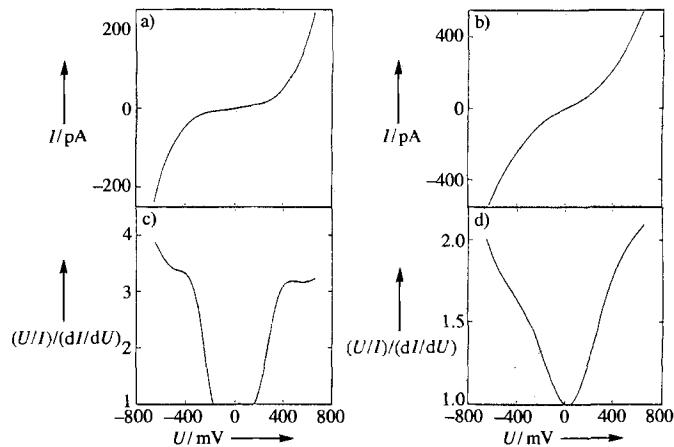


Abb. 18. Strom-Spannungs-Kurven a), b) und normalisierte Leitfähigkeitskurven c), d), die an unbeschädigten a), c) und in Sauerstoff erhitzten b), d) BSCCO-2212-Einkristallen erhalten wurden.

Sauerstoff erhitzten Proben spricht dafür, daß die Sauerstoffdotierung zusätzliche „Verunreinigungs“-Zustände in die Bandlücke einführt oder daß die BiO-Schicht metallisch wird.

STM-Abbildungen der Struktur der BiO-Schichten erbrachten Hinweise, die es ermöglichen, zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden<sup>[82]</sup>. Bilder der unbeschädigten und der in Sauerstoff erhitzten Proben zeigten die gleiche Oberflächenstruktur (Abb. 19). Die Gitter der Proben haben Gitterkonstanten von  $3.8 \pm 0.2$  Å und entsprechen somit entweder den Bi-Bi- oder den O-O-Abständen. Daß für verschiedene Gleichspannungen stets nur eine Sorte von Gitterplätzen beobachtet wird, deutet darauf hin, daß die BiO-Schicht sowohl in unbeschädigten als auch in nachbehandelten Kristallen halbleitend ist. Berücksichtigt man neben diesen Ergebnissen die der spektroskopischen Messungen, wird deutlich, daß die Zustandsdichte der BiO-Schicht durch die Sauerstoff-Nachbehandlung zunimmt, daß die Schicht aber nicht metallisch wird.



Abb. 19.  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  große STM-Bilder, die an BSCCO-Kristallen aufgenommen wurden: a) unbeschädigte Probe. b), c) In Sauerstoffatmosphäre unter Druck erhitzte Proben (b)  $p_{\text{O}_2} = 12 \text{ atm}$ ; c)  $p_{\text{O}_2} = 150 \text{ atm}$ .

#### 4.5. Die Bandlücke im supraleitenden Zustand

Die spektroskopischen Möglichkeiten der STM wurden von vielen Forschungsgruppen auch dazu genutzt, den supraleitenden Zustand in kupferhaltigen Hochtemperatur-Supraleitern zu untersuchen<sup>[84]</sup>. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Bestimmung der Energiedifferenz des supraleitenden Zustands  $2\Delta$  und auf der Untersuchung von Anregungen mit niedriger Anregungsenergie. Solche Informationen sind von essentieller Wichtigkeit, um den Mechanismus der Supraleitung zu verstehen. Dem Modell von Bardeen, Cooper und Schrieffer (BCS-Modell) zufolge bildet sich eine Lücke in der elektronischen Zustandsdichte aus, wenn sich die Temperatur 0 K nähert.  $2\Delta$  hat den universellen Wert von  $3.53 kT_c$ <sup>[85]</sup>. Bei den konventionellen Supraleitern stimmt diese Vorhersage gut mit den tunnelpektroskopisch erhaltenen Daten der Zustandsdichte überein<sup>[84, 86]</sup>. Im Falle der Kupferoxid-Materialien aber haben solche Messungen  $2\Delta$ -Werte von 0 bis  $12 kT_c$  ergeben; neueren Arbeiten zufolge liegen die Werte bei  $5-8 kT_c$ <sup>[84, 87-90]</sup>. Wahrscheinlich bedingen Inhomogenitäten des Materials wie die Nichtstöchiometrie des Sauerstoffgehaltes die nicht übereinstimmenden  $2\Delta$ -Werte<sup>[88-91]</sup>. Bei den Kupferoxid-Materialien mit ihrer kurzen Kohärenzlänge sind diese Messungen besonders empfindlich gegen lokale Variationen der supraleitenden Eigenschaften. Tatsächlich haben räumlich aufgelöste spektroskopische Messungen deutlich gezeigt, daß  $2\Delta$ -Variationen vorliegen, die mit strukturellen Inhomogenitäten verknüpft sind<sup>[88, 89]</sup>.

Um die intrinsischen Merkmale der Bandlücke supraleitender Materialien mit hohen Sprungtemperaturen von den extrinsischen abzutrennen, haben wir systematische STM-spektroskopische Messungen an sorgfältig getemperten BSCCO-2212-Proben vorgenommen, deren  $T_c$ -Werte von 79 bis 92 K variierten. Sie ergaben  $2\Delta$ -Werte, die über die Probenoberfläche einheitlich waren (Abb. 20). Die an Kristallen mit  $T_c = 79, 86$  und 92 K erhaltenen  $I-U$ -Kurven zeigten alle ähnliche Merkmale ein-

schließlich eines relativ flachen Gebiets bei geringem Strom um  $U = 0$  und einem ausgeprägten Einsetzen der Leitfähigkeit bei  $\pm 20-25$  mV. Diese Merkmale stimmen qualitativ mit den Erwartungen über eine Supraleiter-Bandlücke überein. Deutliche Einblicke in das elektronische Spektrum von BSCCO-Proben in supraleitendem Zustand wurden aus der Leitfähigkeit  $G(U)$  erhalten, die der Zustandsdichte  $N_s$  proportional ist. Die  $G-U$ -Kurven, die an Proben mit  $T_c$ -Werten von 79 bis 92 K erhalten wurden, zeigten alle ähnliche Merkmale (Abb. 20). Zu reproduzierbaren Merkmalen dieser Tunnelpektren gehören unter anderem Anregungen innerhalb der Bandlücke bei  $|U| > 0$  und wohldefinierte Leitfähigkeitsmaxima. Interessanterweise ist die Größe der aus diesen Daten bestimmten  $2\Delta$ -Werte ähnlich und unabhängig vom  $T_c$ -Wert der Probe<sup>[90]</sup>. Dies bedeutet, daß  $2\Delta$  nicht von  $T_c$  abhängt, wie man es früher bei den herkömmlichen Supraleitern gefunden hatte. Dies hat bedeutsame Konsequenzen für den Mechanismus der Supraleitung in Materialien mit hohen Sprungtemperaturen<sup>[90]</sup>.

Die Spektren haben es auch ermöglicht, die Quasiteilchen-Anregungen in der Bandlücke genau zu untersuchen (Abb. 21). Eine solche Analyse ist wichtig, da sie Informationen über die Symmetrie des Energieverlaufs im Bandlückengebiet geben kann. Es wurden mehrere Modelle benutzt, um die tunnelpektroskopischen Daten anzupassen, darunter 1) verbreiterte s-Wellen vom BCS-Typ, 2) Modelle ohne Bandlücke und 3) d-Wellen. Die verbreiterte BCS-Funktion [Gl. (g)] ergibt keine

$$\frac{N_s}{N_n} = R_e \left\{ \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2}} \right\} \quad (\varepsilon = e U - i \Gamma) \quad (g)$$

gute Anpassung an die experimentellen Daten, da sie nicht gleichzeitig scharfe Leitfähigkeitsmaxima und Anregungen innerhalb der Bandlücke darstellen kann (Abb. 21 a). Deshalb ist nicht zu erwarten, daß auf diese Weise neue Einsichten in die Physik der Elektronenpaarung erhalten werden. Stattdessen

kann ein starker Paarbrechungseffekt zur Bildung von Quasiteilchen-Anregungen innerhalb der Lücke geben. Die langgestrichelte Linie in Abbildung 21 b wurde durch eine Anpassung erhalten, die einen kleinen Anteil an Paarbrechungseffekten beinhaltet ( $\alpha = \Gamma/\Delta = 0.05$ ;  $\alpha$  gibt den Grad der Paarbrechung an und  $\Gamma$  beschreibt die endliche Lebensdauer von Quasipartikeln), während die kurzgestrichelte Kurve dem erwarteten Verhalten eines Supraleiters ohne Bandlücke ( $\alpha = 1$ ) entspricht. Für die sym-

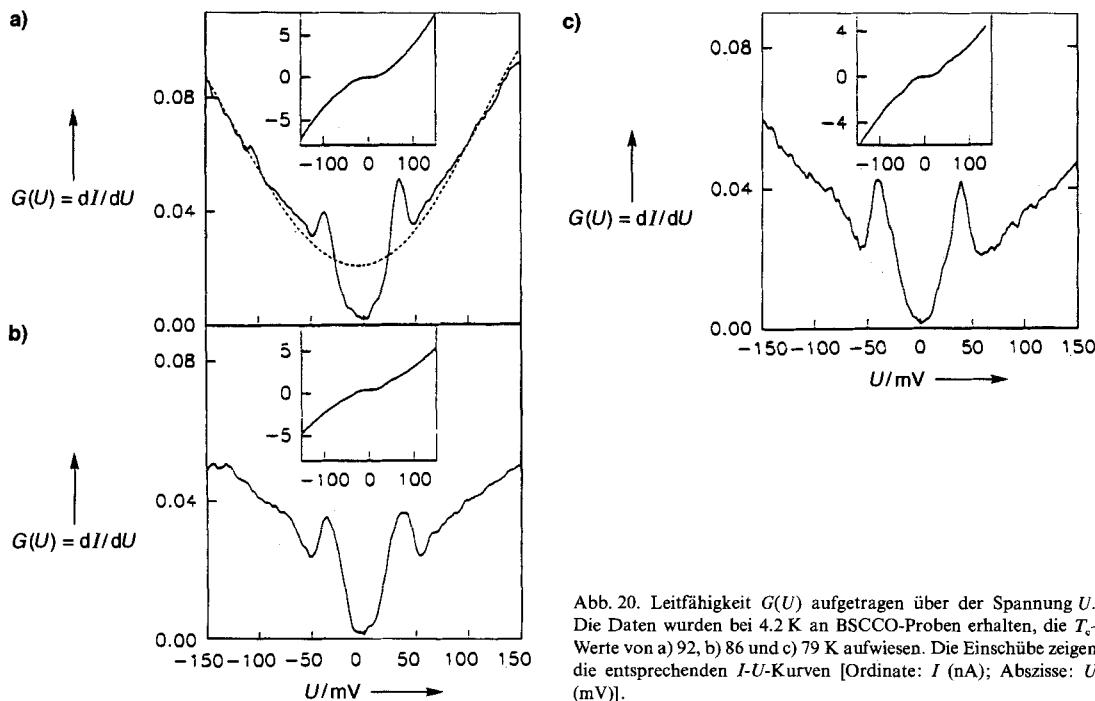


Abb. 20. Leitfähigkeit  $G(U)$  aufgetragen über der Spannung  $U$ . Die Daten wurden bei 4.2 K an BSCCO-Proben erhalten, die  $T_c$ -Werte von a) 92, b) 86 und c) 79 K aufwiesen. Die Einschübe zeigen die entsprechenden  $I-U$ -Kurven [Ordinate:  $I$  (nA); Abszisse:  $U$  (mV)].

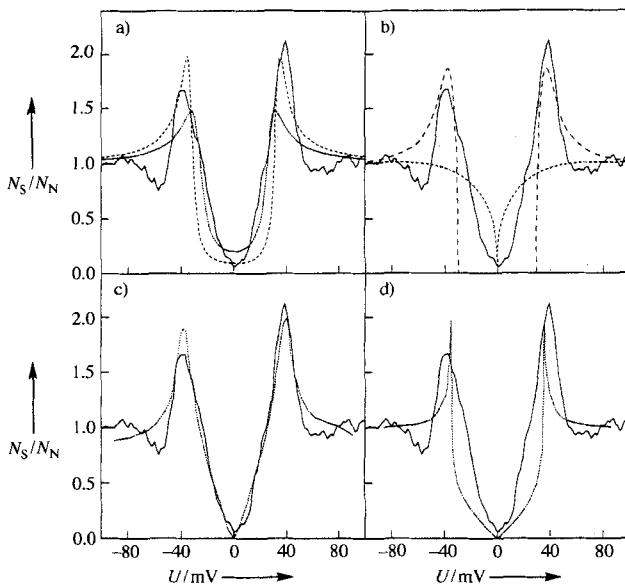


Abb. 21. Anpassungen an einen typischen Verlauf der normalisierten Leitfähigkeit  $N_s/N_n$ , aufgetragen gegen die Spannung  $U$ . In allen Fällen entsprechen die durchgezogenen Linien den experimentellen Daten und die gestrichelten Linien den Berechnungen. a) Berechnung mit Gleichung (g) und verschiedenen  $\alpha$ - und  $\Gamma$ -Werten. b) Paarbrechungs-Methode mit verschiedenen  $\alpha$ -Werten. c) für einen reinen d-Wellen-Supraleiter berechnete Kurve. d) Berechnung nach dem d-Wellen-Modell von Monthoux, Balatsky und Pines.

metrische Paarung von s-Wellen haben vorhergehende theoretische Untersuchungen ergeben, daß sich beim Anwachsen inelastischer Streuungen die Leitfähigkeitsmaxima verbreitern und daß die beobachtete Bandlücke  $\omega_g$  kleiner wird, daß aber, bevor nicht der bandlückenfreie Zustand erreicht wird, keine Quasipartikel-Anregungen innerhalb der Bandlücke auftreten sollten<sup>[92]</sup>. Im Zusammenhang mit der Paarung von s-Wellen ist diese Beschreibung unvereinbar mit der Beobachtung scharfer Leitfähigkeitsmaxima.

Die Tatsache, daß  $G(U)$  bei  $\pm \Delta$  intensive Maxima aufweist und langsam gegen sein Minimum bei  $U = 0$  abfällt, läßt vermuten, daß die Bandlückefunktion Knoten aufweist. Eine Funktion mit der Symmetrie von d-Wellen (z.B.  $d_{x^2-y^2}$ :  $\Delta(k) \sim \cos k_x a - \cos k_y a$ ) weist Knoten auf und hat auch die Symmetrie, die in verschiedenen theoretischen Modellen als Voraussetzung für die Paarung angesehen wird<sup>[93, 94]</sup>. So konnte bei der Anpassung der tunnellspektroskopischen Daten an die energieabhängige Zustandsdichte von Bandlückefunktionen mit d-Wellen-Symmetrie gute Übereinstimmung erreicht werden (Abb. 21 c, d)<sup>[90]</sup>. Die Anpassung in Abbildung 21 c ähnelt dem Verlauf von  $N_s/N_n$ , der für eine Bandlücke mit reiner d-Wellensymmetrie erwartet wird, während die in Abbildung 21 d gezeigte sich vom spezifischen Modell der d-Wellenpaarung von Monthoux, Balatsky und Pines herleitet<sup>[93]</sup>. Die tunnellspektroskopischen Daten unterstützen somit das Modell einer anisotropen Bandlückefunktion, können aber nicht endgültig zwischen d-Wellen-Modellen und anisotropen s-Wellen-Modellen unterscheiden.

#### 4.6. Magnetische Flußlinien

Wenn Typ-II-Supraleiter, zu denen die Kupferoxid-Materialien gehören, in ein genügend großes Magnetfeld gebracht werden, so durchdringen quantisierte magnetische Flußlinien – so-

genannte Flußwirbel (Vortices) – die Proben<sup>[95, 96]</sup>. In Abwesenheit von Struktur- und von Pinning-Effekten ist zu erwarten, daß die Vortices in einem hexagonalen Gitter angeordnet sind, das die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Flußlinien minimiert. Diese hexagonale Struktur wurde durch schöne STM-Bilder des Flußliniengitters von NbSe<sub>2</sub> bestätigt, wie sie in Abbildung 22 gezeigt sind<sup>[97]</sup>. Wenn Pinning auftritt, wird im Gegensatz dazu das Flußliniengitter sich so ändern, daß die Pinning-Wechselwirkung maximiert wird, wobei sich die Defektenergie mit der elastischen Energie, die für die Verzerrung des Gitters aufgewendet werden muß, die Waage hält<sup>[95, 96]</sup>.

Oberflächendefekte und Defekte im Inneren des Festkörpers können beim Pinning der magnetischen Flußlinien in Hochtemperatur-Supraleitern eine bedeutende Rolle spielen<sup>[95, 96, 98, 99]</sup>. Da das Flußlinien-Pinning in großem Ausmaß die Größe von  $J_c$  in Supraleitern (und damit mögliche Anwendungen) bestimmt, ist ein Verständnis dieser Effekte von zentraler Bedeutung. Mehrere Techniken, darunter die Bitter-Dekoration und die Neutronenbeugung, sind für die Untersuchung der Struktur der Flußliniengitter in Kupferoxid-Materialien genutzt worden<sup>[95, 98]</sup>. Obwohl diese beiden Methoden bedeutende Einblicke in die Struktur der Flußliniengitter geben, sind sie doch nicht in der Lage, direkte Informationen über die Defekte, die die Flußlinien festsetzen, zu liefern. Ein neuer, von uns entwickelter Ansatz kombiniert die herkömmliche Bitter-Dekoration und die AFM und ergibt interessante Aufschlüsse über dieses schwierige Problem<sup>[100]</sup>. Die Bitter-Dekoration ist eine etablierte Methode, um reproduzierbar eine große Anzahl von Flußlinien sichtbar zu machen; in Kombination mit der AFM ist es uns möglich, die sichtbar gemachten Positionen der Flußlinien abzubilden und Oberflächendefekte im Nanometerbereich zu kartieren. Typische, mit der AFM an BSCCO-Einkristallen, die in einem magnetischen Feld von 33 G dekoriert wurden, erhaltenen Bilder zeigen Abbildung 23. Zwei deutlich unterschiedliche Strukturen lassen sich in diesen Bildern ausmachen: die Positionen der magnetischen Flußlinien, die als kleine runde Flecken sichtbar werden, und Oberflächenstufen, die als durch das ganze Bild verlaufende Linien erscheinen. Die Analyse der Oberflächentopographie zeigt, daß diese Stufen Höhen von 30, 100 und 300 nm besitzen. Interessanterweise konnten wir feststellen, daß die Struktur des Flußliniengitters deutlich von der Oberflächenstufenhöhe abhängt<sup>[100]</sup>.

Die Orientierung des Flußliniengitters läßt sich am deutlichsten in zweidimensionalen-fouriertransformierten(2DFT)-Spektren ausgewählter Gebiete dieser Bilder erkennen. Die 2DFT-Spektren, die in jedem Bild der Abbildung 23 als Eckeinsatz gezeigt sind, weisen jeweils sechs Beugungsmaxima auf, wie dies für die hexagonale Symmetrie des Flußliniengitters charakteri-

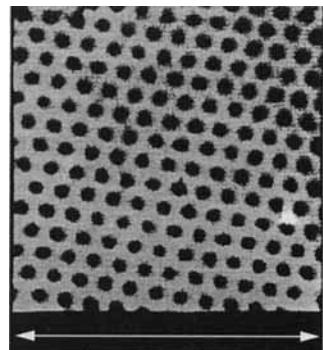


Abb. 22. STM-Bild des Gitters der magnetischen Flußlinien im NbSe<sub>2</sub> bei einem Feld von 1 Tesla. Die Daten wurden bei 1.8 K aufgenommen [97]. Der Pfeil ist 6000 Å lang.

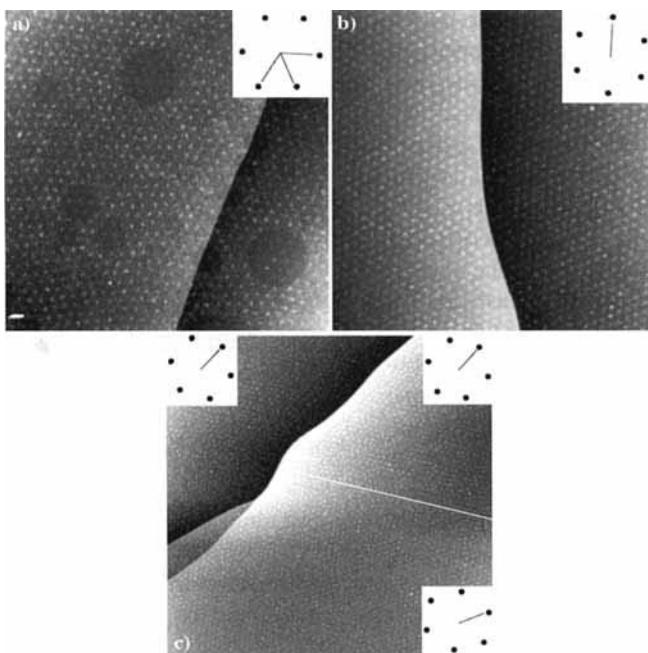


Abb. 23. An einem BSCCO-Kristall aufgenommene AFM-Bilder, die bei 4.2 K in einem magnetischen Feld von 33 Gauß dekoriert wurden. Nähere Informationen siehe Text.

stisch ist, und legen dessen Orientierung anhand der reziproken Gittervektoren fest. In Abbildung 23 a ist die Orientierung des Flußliniengitters unabhängig von der Richtung der Oberflächenstufe. Dies wird deutlich, wenn man das reziproke Gitter des Flußliniengitters mit der Lage der Stufe vergleicht. In Abbildung 23 b, die eine größere Stufe enthält, zeigt das 2DFT-Spektrum, daß eine Hauptachse des Flußliniengitters vorzugsweise entlang der geraden Kante der Stufe ausgerichtet ist. Die Gesamtorientierung des Flußliniengitters wird aber nicht durch die Krümmung der Stufe im unteren Bereich des Bildes gestört. Die Struktur des Flußliniengitters in Abbildung 23 c, die die größte Stufe zeigt, ist komplizierter und interessanter. Für die tiefergelegene Terrasse in der oberen linken Ecke des Bildes zeigt das 2DFT-Spektrum, daß die Orientierung des Flußliniengitters mit dem Verlauf der Stufe übereinstimmt. Das Flußliniengitter im oberen rechten Teil des Bildes ist in derselben Orientierung festgesetzt. Das 2DFT-Spektrum des unteren Teils aber zeigt, daß die Orientierung des Flußliniengitters hier gegenüber den oberen Teilen gedreht ist. Diese Drehung folgt der Änderung des Stufenverlaufes, der in der unteren Hälfte des Bildes vor sich geht. Interessanterweise führt das Auftreten zweier unterschiedlicher Flußliniengitter-Orientierungen zur Bildung einer Korngrenze; diese wird durch die weiße Linie angezeigt, die durch die rechte Seite des Bildes verläuft. Wir haben ein Modell entwickelt, das es erlaubt, den Verlauf dieser Korngrenzen zu bestimmen, wobei die mit der Oberflächenstufe zusammenhängende Pinning-Energie und die Energie, die benötigt wird, um das Flußliniengitter elastisch zu verformen, berücksichtigt werden<sup>[98]</sup>. Es ist auch wichtig, daß mit Hilfe der AFM-Daten gezeigt werden konnte, daß die Korngrenzen vollständig durch die supraleitenden Proben hindurchgehen und somit die Gesamtstruktur des Flußliniengitters erheblich beeinflussen.

## 5. Manipulation von Materie

### 5.1. Neue, mit Rastersondenmikroskopen hergestellte Nanostrukturen

Neben der Erforschung der mikroskopischen Eigenschaften niederdimensionaler Materialien können SPM-Methoden auch zum Aufbau neuer niederdimensionaler Materialien, sogenannter Nanostrukturen, benutzt werden. SPM-Techniken sind in der Nanoforschung besonders nützliche Instrumente, da sie sowohl zur Synthese als auch zur Charakterisierung der Materialien geeignet sind<sup>[13, 14, 101 – 113]</sup>. Zum Beispiel wurde ein Rastertunnelmikroskop benutzt, um einzelne Eisenatome auf einer Kupferoberfläche zu kreisförmiger Struktur zusammenzulagern und um nachzuweisen, daß diese Struktur Quanteneinschränkungen unterliegt<sup>[111]</sup>.

Die Einfachheit und die Flexibilität der SPM-Techniken bieten wesentliche Vorteile bei der Synthese und Charakterisierung von Nanostrukturen. STM- und AFM-Spitzen können mit dünnen Filmen von nahezu jeder Art von Material beschichtet werden, so daß die Wechselwirkungen und Reaktionen an den Substratoberflächen kontrolliert werden können<sup>[114, 115]</sup>. Die Experimente können auch im Vakuum, in Luft oder in flüssigen Umgebungen durchgeführt werden. Eine solche Flexibilität bietet andere lithographische Verfahren nicht.

### 5.2. Allgemeine Ansätze zur Manipulation

SPM-Techniken wurden in umfassender Weise für die Modifizierung von Oberflächen auf der atomaren oder der Nanometer-Skala genutzt<sup>[13, 14, 101 – 113]</sup>. Auch wenn die Modifizierung einer Oberfläche noch nicht der Herstellung einer Nanostruktur gleichzusetzen ist, so sind doch Grundkenntnisse der Modifikation und Manipulation notwendig, um neue Strukturen in rationeller Weise herzustellen. Unten beschreiben wir einige solcher Prozesse, die in STM- und AFM-Untersuchungen ausgenutzt wurden.

Es gibt allgemein zwei Arten von Experimenten, die auf STM-Basis für Manipulationen genutzt wurden. Diese beruhen auf der parallelen und der senkrechten Bewegung von Atomen und Clustern (Abb. 24)<sup>[14a]</sup>. In den mit paralleler Bewegung arbeitenden Prozessen wird das manipulierte Material nicht von der Oberfläche entfernt, sondern stattdessen durch eine Verschiebung auf der Oberfläche an einen bestimmten Ort gebracht. In mit senkrechter Bewegung arbeitenden Prozessen hingegen wird das Material von der Oberfläche mit der Sondenspitze aufgenommen und dann an einem anderen Ort wieder abgelagert. Die parallelen Bewegungsvorgänge nutzen elektrische Felder oder chemische Kräfte, um die Atome zu verschieben. Ein von der Spitzes eines STMs ausgehendes elektrisches Feld induziert in Adsorbaten einen Dipol, so daß diese von der Spitzes angezogen werden<sup>[14a, 107]</sup>. Ist diese Anziehungskraft größer als die Potentialbarriere, die der Bewegung über die Oberfläche entgegenwirkt, so wird sich das Adsorbat auf die Spitzes zubewegen. Ein Vorteil dieser Technik ist, daß sie sowohl die Manipulation der Probe als auch die Messung des Dipolmomentes des Absorbates erlaubt. Ein anderer parallel arbeitender Prozeß nutzt kur-

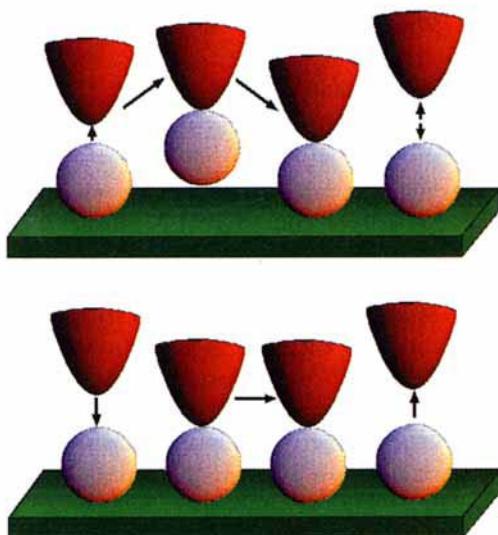


Abb. 24. Schematische Darstellung der Manipulationsprozesse mit senkrechter (oben) und paralleler (unten) Bewegungsrichtung.

reichweitige Wechselwirkungen zwischen der Sondenspitze und dem Adsorbat, um die Barriere für die Bewegung parallel zur Oberfläche zu überwinden.

Die grundlegenden, mit senkrechter Bewegung arbeitenden Prozesse sind die Feldverdampfung und der Transfer durch direkten Kontakt. Der Transfer durch Kontakt ist der einfachere der beiden Vorgänge. Dabei wird die Spitze auf ein Atom oder einen Cluster herabgesenkt, so daß sie in starke Wechselwirkung mit dem Oberflächenadsorbat tritt<sup>[14]</sup>. Wird die Spitze von der Oberfläche entfernt, nimmt sie das Atom oder den Cluster mit sich. Nach der Bewegung zum gewünschten Ort wird die Spitze abgesenkt, bis das Atom oder der Cluster wieder auf die Oberfläche übergeht. Ein anderer senkrecht arbeitender Prozeß nutzt die Feldverdampfung oder die chemisch unterstützte Feldverdampfung<sup>[14, 106, 109]</sup>. Feldverdampfung erfolgt beim Anlegen großer positiver Gleichspannungen an die Probe (oder an die Spitze), wodurch positiv geladene Cluster-Ionen verdampfen und sich im Idealfall an der Spitze (bzw. der Probe) abscheiden. Ein wichtiges Beispiel für diesen Ansatz ist die selektive Entfernung und Wiederablagerung kleiner Siliciumcluster auf der Oberfläche von kristallinem Silicium<sup>[106]</sup>.

Manipulationen mit der AFM arbeiten im allgemeinen direkter als die mit der STM. Die kraftmikroskopischen Manipulationen beruhen typischerweise auf direkten mechanischen Wechselwirkungen zwischen der Sondenspitze und dem Substrat. Die Kraftmikroskopie wurde benutzt, um Materialien sowohl durch „Nanobearbeitung“<sup>[104, 110, 116]</sup> als auch durch Gleiten<sup>[112, 113]</sup> zu manipulieren. Bei der Nanobearbeitung entfernt das Rasterkraftmikroskop durch Ermüdungsabnutzung Atome aus der Oberfläche<sup>[110, 117]</sup>. Das Buchstabenmuster „MoO<sub>3</sub>“, das in Abbildung 25 zu erkennen ist, wurde beispielsweise mit einer AFM-Sondenspitze durch Nanobearbeitung in einen MoO<sub>3</sub>-Nanokristall geritzt.

Die mechanischen Grundlagen der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, die für die Nanobearbeitung von Bedeutung sind, werden in Abbildung 26 gezeigt. Aufgrund der aufliegenden Last verformt sich die Spitze elastisch (die gestrichelte Linie in der Abbildung 26 deutet die Gestalt der unverformten Spitze

an). Eine detailliertere Ansicht der Belastungen, die sich in der Probe aufbauen, zeigt der vergrößerte Ausschnitt des Gebietes um die Spitze und die Probe (Abb. 26 rechts). Die obere Hälfte des Ausschnitts zeigt die Druckverteilung in der Oberfläche an, während die untere die Belastungen in der Probe wiedergibt. Die maximale Belastung tritt unterhalb der Oberfläche in einem Abstand von  $0.48/a$  zu dieser auf ( $a$  ist dem Krümmungsradius der Spitze proportional). Bei ausreichend großer Belastung wird sich die Probe plastisch verformen, Bindungen werden brechen, und Material wird abgetragen. Es kann in einem bestimmten Gebiet gänzlich

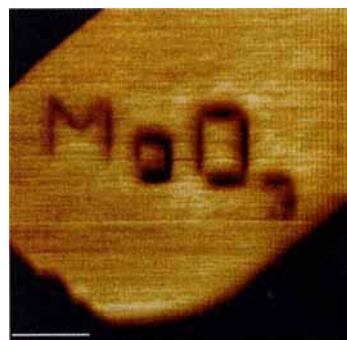


Abb. 25. AFM-Bild des beschrifteten „MoO<sub>3</sub>“. Das Muster der Buchstaben wurde in einen MoO<sub>3</sub>-Nanokristall mit der Sondenspitze eines Kraftmikroskops eingeritzt.

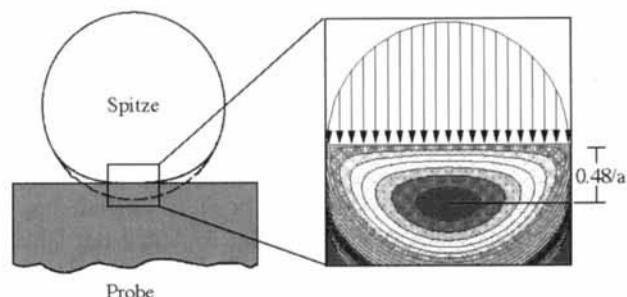


Abb. 26. Darstellung einer AFM-Spitze im Kontakt mit einer Oberfläche (Erläuterung von  $a$  siehe Text). Die Pfeile im rechten Teil des Bildes symbolisieren die Druckverteilung, die grau schraffierten Bereiche die Belastungen in der Oberfläche. Näheres siehe Text.

abgetragen werden, wenn man die Spitze mehrfach über dieses hinweg bewegt. Praktische Überlegungen schränken aber die Auswahl der Materialien ein, die auf diese Weise bearbeitet werden können. Das Material sollte weicher als die Spitze sein und es sollte einen hohen Reibungskoeffizienten aufweisen. Ein weiches Material wird benötigt, damit die Spitze die Probe reproduzierbar modifizieren kann und nicht selber modifiziert wird. Ein hoher Reibungskoeffizient sorgt für eine starke Scherbeanspruchung der Grenzfläche.

Die zweite Möglichkeit der Manipulation mit dem Rasterkraftmikroskop beruht auf dem Verschieben kleiner Materialmengen auf der Oberfläche mit der Spitze des Mikroskops<sup>[112, 113]</sup>. Ein besonders interessantes Beispiel der Verschiebungsmethode ist das Phänomen des gitterdirigierten Gleitens, daß wir kürzlich bei der Manipulation von MoO<sub>3</sub>-Nanokristallen auf MoS<sub>2</sub>-Oberflächen entdeckt haben<sup>[113]</sup>. MoO<sub>3</sub>-Nanokristalle können auf einer MoS<sub>2</sub>-Oberfläche durch kontrollierte thermische Oxidation gebildet werden<sup>[110]</sup>. Stößt man diese Nanokristalle mit der Mikroskopspitze an, so bewegen sie sich entlang einer der ausgezeichneten Gitterrichtungen des unterliegenden MoS<sub>2</sub>-Substrates. Die Bewegung zweier verschiedener MoO<sub>3</sub>-Nanokristalle wird durch die Abfolge der Bilder in den Abbildungen 27a–c dargestellt<sup>[113]</sup>. Eine Überlagerung dieser drei Bilder mit dem Bild des unterliegenden

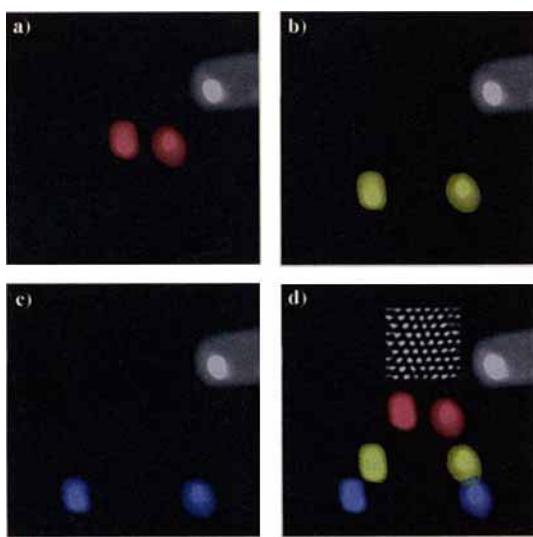


Abb. 27. AFM-Bilder, die das gitterdirigierte Gleiten zweier MoO<sub>3</sub>-Nanokristalle auf einer MoS<sub>2</sub>-Oberfläche zeigen. Die roten (a), weißen (b) und blauen (c) Farben entsprechen den anfänglichen, intermediären bzw. endgültigen Positionen der Nanokristalle. d) Überlagerung von a)–c). Der Einsatz zeigt das Atomgitter von MoS<sub>2</sub>.

atomaren Gitters des MoS<sub>2</sub> (Abb. 27 d) weist nach, daß die Bewegung der beiden Nanokristalle unter einem Winkel von 60° zueinander und entlang zweier ausgezeichneter Richtungen des MoS<sub>2</sub>-Gitters erfolgt. Unter den meisten Bedingungen wird ein MoO<sub>3</sub>-Nanokristall auf so einem vorbestimmten Pfad unendlich weitergleiten. Der Weg des Nanokristalls kann aber durch eine starke, von der Spitze ausgelöste Drehbewegung verändert werden. Durch die Kombination von Nanobearbeitung mit dem gitterdirigierten Gleiten sollte es somit möglich sein, komplexe Multikomponenten-Nanostrukturen aufzubauen.

### 5.3. Nanostrukturen

Wir behandeln jetzt zwei aufregende Beispiele komplexer Nanostrukturen, die mit dem Rastertunnelmikroskop bzw. mit dem Rasterkraftmikroskop synthetisiert wurden. Eine der schönsten Strukturen, die mit dem Rastertunnelmikroskop erzeugt wurden, ist der Quantenpferch (quantum corral) von Eigler und Mitarbeitern (Abb. 28)<sup>[111]</sup>. Mit einem bei niedriger Temperatur (4 K) im Ultrahochvakuum arbeitendem Rastertunnelmikroskop wurden 48 Eisenatome auf einer Cu(111)-Oberfläche zu einem Ring mit einem Durchmesser von 14.3 nm angeordnet. Dieser wirkte gegenüber Elektronen als harte, reflektierende Mauer und fing diese in einem zweidimensionalen Bereich auf dem Kupfersubstrat ein. Die quantenmechanischen Interferenzen zwischen diesen Elektronen erzeugten Gebiete mit hoher und niedriger Elektronendichte (Abb. 28 d). Strukturen wie der Quantenpferch stellen, auch wenn sie derzeit noch auf niedrige Temperaturen und hohes Vakuum beschränkt sind, wichtige Fortschritte auf dem Forschungsgebiet der Quantenelektronik dar.

Wir haben die AFM benutzt, um eine verzahnte, bei Raumtemperatur stabile Nanostruktur zu erzeugen, wobei die Kombination von Nanobearbeitung und gittergesteuertem Gleiten die Grundlagen zur Manipulation von MoO<sub>3</sub>-Nanokristallen auf

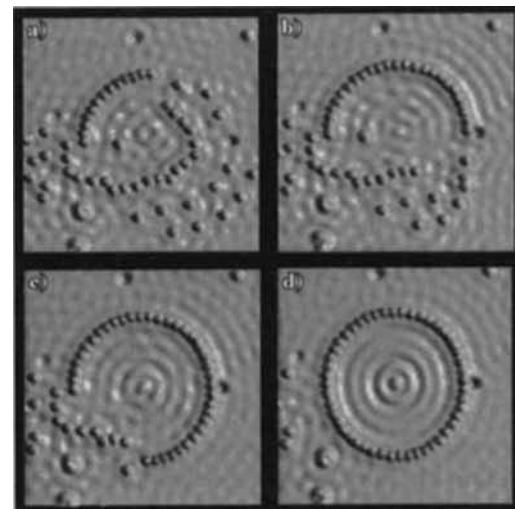


Abb. 28. „Baustadien“ (a–d) des Quantenpferches [111]. Der Pferch hat einen Radius von 14.3 nm und wurde mit Hilfe von parallelen Verschiebungsprozessen mit dem Rastertunnelmikroskop hergestellt. Die Oberflächen-Elektronenwellen werden an den Eisenatomen gestreut und bilden Interferenzmuster.

MoS<sub>2</sub>-Oberflächen bot (Abb. 29)<sup>[113]</sup>. Zunächst wird die Nanobearbeitung genutzt, um im Kristall 2 eine Nut einzuarbeiten (Abb. 29 b) und im Kristall 1 einen rechteckigen Riegel zu erzeugen (Abb. 29 c). Das gittergesteuerte Gleiten wird dann benutzt, um Kristall 2 zu Kristall 1 zu bewegen (Abb. 29 c) und dann den Riegel in die Nut des Kristalls 2 zu schieben (Abb. 29 d). Dies

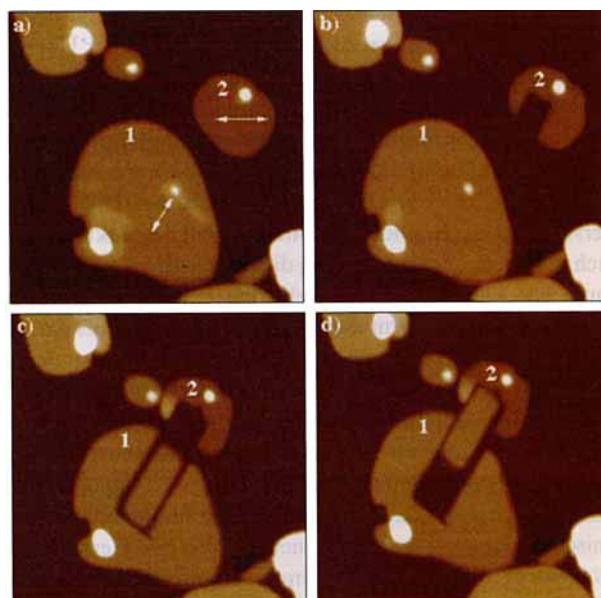


Abb. 29. AFM-Bilder, die die Herstellung und die endgültige Struktur dreier ineinander verzahnter MoO<sub>3</sub>-Nanokristalle zeigen. Näheres siehe Text.

fixiert den kleineren Kristall an seinem Platz. Wegen des Phänomens des gittergesteuerten Gleitens sind die bevorzugten Gleitrichtungen des kleinen Kristallits und des Riegels verschieden, so daß der kleine Kristallit sich nicht bewegen kann. Der Riegel selbst wird durch den großen Kristall an einer Drehung gehindert. Eine interessante Eigenschaft dieses Systems ist die Umkehrbarkeit der einzelnen Schritte. Der kleinere Nanokristall

kann an seinem Platz fixiert, entriegelt, manipuliert und wieder fixiert werden. Dies sind genau die Vorgänge, die in den Abbildungen 29c und d dargestellt sind. Der Fixierungsmechanismus setzt Bewegungen des kleinen Nanokristalls entlang seinen bevorzugten Gleitrichtungen Widerstand entgegen. Somit kann die Riegelstruktur als ein Element benutzt werden, mit dem sich größere, kompliziertere Systeme aufbauen lassen, die zum Beispiel aus Oxidteilchen bestehen könnten, die sich in ihren elektronischen Eigenschaften unterscheiden.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Kombination der Rastersondenmikroskopien mit der chemischen Synthese hat unser Verständnis der Ladungsdichtewellen, der Hochtemperatur-Supraleitung und der Herstellung niederdimensionaler Materialien wesentlich vorangebracht. So ließ sich feststellen, wie sich die Strukturen komplexer Ladungsdichtewellenphasen aufbauen und wie Metallatome als Dotierungen in zweidimensionalen Metalldichalkogeniden mit Ladungsdichtewellen wechselwirken. Die durch die STM ermöglichte gemeinsame Abbildung des Kristallgitters und des CDW-Gitters im realen Raum hat die auf Beugungsmethoden beruhenden, diffusen Vorstellungen in ein klares Bild umgewandelt, das eindeutig das theoretische Konzept des schwachen Pinning bewiesen und zur Entdeckung neuer Phasen geführt hat, die theoretisch bisher noch nicht verstanden werden. Die Kopplung der Rastertunnelmikroskopie mit der Synthese hat komplizierte strukturelle Unordnungsphänomene in zwei verschiedenen Klassen von Kupferoxid-Supraleitern aufgezeigt und somit zum Verständnis der beobachteten Variationen der Übergangstemperatur im Festkörperinneren und der kritischen Stromdichte beigetragen. Die in diesen Studien entwickelten Methoden zur Quantifizierung der strukturellen Unordnung – als lokale Kristallographie bezeichnet – bieten einen Ansatz für die Herstellung reiner und dotierter Kristalle, die auf der Nanometerskala homogen sind, und sollten sich in der Zukunft als nützlich erweisen. Die Anwendung dieses Ansatzes auf die Supraleitung hat Einzelheiten der elektronischen Anregungen aufgedeckt, die für die Formulierung eines Mechanismus der Supraleitung von Bedeutung sind und hat auch die Struktur der Gitter der magnetischen Flußlinien aufgeklärt, die für die meisten technischen Anwendungen entscheidend sind. Solche Untersuchungen aber stehen noch am Anfang und verlangen nach weiterer Arbeit, um ihren Einfluß zu erweitern. Die Kombination rastermikroskopischer Messungen und Manipulationen mit der chemischen Synthese hat einen neuen Weg zur Herstellung von Nanostrukturen, die ja die ultimative Reduktion der Dimensionalität von Materialien darstellen, eröffnet. Die selektive Synthese liefert Nanokristalle, die auf der Basis grundlegender Studien über Reibung und Abnutzung mit dem Kraftmikroskop selektiv modifiziert und manipuliert wurden, um ineinander verzahnte Multikomponenten-Strukturen zu ergeben. Mit dieser Strategie sollte es möglich sein, die Komplexität von Nanostrukturen zu erhöhen und, was von großer Wichtigkeit ist, die physikalischen Eigenschaften einer jeden neu aufgebauten Struktur mit dem Sondenmikroskop abzufragen. Allgemeiner noch weisen die in dieser Übersichtsarbeit dargestellten Untersuchungen einen deutlichen Weg, um die Arbeiten an niederdi-

mensionalen Festkörpern und unser Verständnis dieser Materialien und Nanostrukturen zu vereinheitlichen. Die gewonnenen Erkenntnisse bergen das Versprechen, unser Wissen und unsere Fähigkeit zu schulen, in der Zukunft neuartige Materialien zu erkennen.

Eingegangen am 18. August 1995 [A 132]  
Übersetzt von Dipl.-Chem. Sabine Behrens, München

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–60.
- [2] Zur Einführung: a) *Scanning Tunneling Microscopy* (Hrsg.: J. A. Stroscio, W. J. Kaiser), Academic Press, New York, 1993; b) *Scanning Tunneling Microscopy I* (Hrsg.: H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger), Springer, New York, 1992; c) *Scanning Tunneling Microscopy II* (Hrsg.: R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt), Springer, New York, 1992; d) *Scanning Tunneling Microscopy III* (Hrsg.: R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt), Springer, New York, 1993; e) C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, *Sci. Am.* **1985**, *256*, 50–56; C. F. Quate, *Phys. Today* **1986**, *39*, 26–33; G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 622–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 606–614; P. K. Hansma, J. Tersoff, *J. Appl. Phys.* **1987**, *61*, R1–R23; Y. Kuk, P. J. Silverman, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 165–180; J. E. Griffith, G. P. Kochanski, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1990**, *20*, 219–244; Ph. Avouris, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2246–2256.
- [4] J. Frommer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1325–1357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1298–1328.
- [5] P. K. Hansma, V. B. Elings, O. Marti, C. E. Bracker, *Science* **1988**, *242*, 209–242.
- [6] S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 355–371.
- [7] C. M. Lieber, *Chem. Eng. News* **1994**, *72*, 28–41; X. L. Wu, C. M. Lieber, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 431–510; C. M. Lieber, X. L. Wu, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 170–177.
- [8] H. Dai, C. M. Lieber, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *44*, 237–263.
- [9] J. A. Golovchenko, *Science* **1986**, *232*, 48–53; R. M. Tromp, R. J. Hamers, J. E. Demuth, *Science* **1986**, *234*, 304–309.
- [10] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933.
- [11] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, New York, 1994.
- [12] B. Drake, C. B. Prater, A. L. Weisenhorn, S. A. C. Gould, T. R. Albrecht, C. F. Quate, D. S. Cannell, H. G. Hansma, P. K. Hansma, *Science* **1989**, *243*, 1586–1589; D. Ruger, P. Hansma, *Phys. Today* **1990**, *October*, 23–30; S. M. Hues, R. J. Colton, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, *MRS Bull.* **1993**, *18*, 41–49; C. F. Quate, *Surf. Sci.* **1994**, *299/300*, 980–995.
- [13] *Technology of Proximal Probe Lithography* (Hrsg.: C. R. K. Marrian), SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA, 1993; *Atomic and Nanometer-Scale Modification of Materials: Fundamentals and Applications* (Hrsg.: Ph. Avouris), Kluwer, Boston, 1993.
- [14] a) J. A. Stroscio, D. M. Eigler, *Science* **1991**, *254*, 1319–1326; Ph. Avouris, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 159–165; b) Ph. Avouris, *ibid.* **1995**, *28*, 95–102.
- [15] J. C. Patrin, J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 17913–17921; D. Rioux, R. J. Pechman, M. Chander, J. H. Weaver, *ibid.* **1994**, *50*, 4430–4438.
- [16] K. Koguchi, T. Matsumoto, T. Kawai, *Science* **1995**, *267*, 71–73.
- [17] M. Kanai, T. Kanai, K. Motui, X. D. Wang, T. Hashizume, T. Sakurai, *Surf. Sci.* **1995**, *329*, L619–623; X. D. Wang, T. Hashizume, T. Sakurai, *Mod. Phys. Lett. B* **1994**, *8*, 1597–1626.
- [18] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1998–2001; J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805–813; J. Tersoff, N. D. Lang in Lit. [2a], 1–29.
- [19] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *6*, 57–59.
- [20] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 1235–1238.
- [21] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 11990–11993.
- [22] N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 1164–1167; H. J. Unger, *Comput. Mater. Sci.* **1994**, *2*, 357–365.
- [23] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, A. P. Fein, *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 295–306.
- [24] E. Meyer, H. Heimzelmann in Lit. [2c], 99–149.
- [25] E. C. Teague, G. E. Scire, S. M. Baker, S. W. Jensen, *Wear* **1982**, *83*, 1.
- [26] J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **1969**, *18*, 193–335; R. M. A. Lieth, J. C. J. M. Terhell in *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures* (Hrsg.: R. M. A. Lieth), D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1977, S. 141.
- [27] J. A. Wilson, F. J. DiSalvo, S. Mahajan, *Adv. Phys.* **1975**, *24*, 117–201.
- [28] F. J. DiSalvo in *Electron-Phonon Interactions and Phase Transitions* (Hrsg.: T. Riste), New York, 1977.
- [29] R. L. Withers, J. A. Wilson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1986**, *19*, 4809–4845.
- [30] K. Nakanishi, H. Takatera, Y. Yamada, H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1977**, *43*, 1509–1517; K. Nakanishi, H. Shiba, *ibid.* **1977**, *43*, 1839–1847.

- [31] C. B. Scruby, P. M. Williams, G. S. Parry, *Philos. Mag.* **1975**, *31*, 255–275; G. Brusdeylins, C. Heimlich, J. P. Toennies, *Surf. Sci.* **1989**, *211/212*, 98–105.
- [32] R. V. Coleman, B. Drake, P. K. Hansma, G. Slough, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 394–397.
- [33] R. V. Coleman, B. Giambattista, P. K. Hansma, A. Johnson, W. W. McNairy, C. G. Slough, *Adv. Phys.* **1988**, *37*, 559–644.
- [34] X. L. Wu, C. M. Lieber, *Science* **1989**, *243*, 1703–1705.
- [35] X. L. Wu, C. M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 1150–1153.
- [36] R. E. Thomson, U. Walter, E. Ganz, J. Clarke, A. Zettl, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 10734–10743.
- [37] B. Giambattista, C. G. Slough, W. W. McNairy, R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 10082–10103; C. G. Slough, W. W. McNairy, R. V. Coleman, J. Garnaes, C. B. Prater, P. K. Hansma, *ibid.* **1990**, *42*, 9255–9258.
- [38] B. Burk, R. E. Thomson, A. Zettl, J. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 3040–3043.
- [39] G. Gruner, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, *60*, 1129–1181; G. Grunner, A. Zettl, *Phys. Rep.* **1985**, *119*, 117–232.
- [40] F. J. DiSalvo, J. A. Wilson, B. G. Bagley, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 2220–2235.
- [41] H. Fukuyama, P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **1978**, *17*, 535–548.
- [42] P. A. Lee, T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 3970–3980.
- [43] S. N. Coppersmith, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 1044–1047.
- [44] J. R. Tucker, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 5447–5459.
- [45] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 2297–2299.
- [46] E. Sweetland, C.-Y. Tsai, B. A. Wintner, J. D. Brocketer, R. E. Thorne, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3165–3168.
- [47] J. R. Tucker, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 270–273.
- [48] J. C. Gill, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 271–272.
- [49] R. E. Thorne, J. McCarten, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 273.
- [50] X. L. Wu, P. Zou, C. M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 2604–2607.
- [51] H. Chen, X. L. Wu, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3326–3332.
- [52] X. L. Wu, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2731–2733.
- [53] H. Dai, H. Chen, C. M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 3183–3186.
- [54] X. L. Wu, C. M. Lieber, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 1239–1242.
- [55] H. Dai, C. M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 1576–1579.
- [56] X. Wu, P. Zhou, C. M. Lieber, *Nature* **1988**, *335*, 55–57.
- [57] H. Dai, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2362–2367.
- [58] F. R. N. Nabarro, *Theory of Dislocations*, Dover, New York, **1967**.
- [59] D. R. Nelson, M. Rubinstein, F. Spaepen, *Philos. Mag. A* **1982**, *46*, 105–126.
- [60] B. I. Halperin, D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *41*, 121–124; D. R. Nelson, B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 2457–2484.
- [61] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, D. Groult, *Crystal Chemistry of High-Tc Superconducting Copper Oxides*, Springer, Berlin, **1991**; *Chemistry of Superconductor Materials* (Hrsg.: T. A. Vanderah), Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, **1991**.
- [62] A. W. Sleight, *Science* **1988**, *242*, 1519–1527; I. K. Schuller, J. D. Jorgensen, *Mater. Res. Soc. Bull.* **1989**, *14*, 27–30.
- [63] C. N. R. Rao, B. Raveau, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 106–113; B. Raveau, C. Michel, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1989**, *19*, 319–339; H. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1503–1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1472–1493; R. J. Cava, *Science* **1990**, *247*, 656–662.
- [64] Y. Gao, P. Lee, P. Cappens, M. A. Subramanian, A. W. Sleight, *Science* **1988**, *241*, 954–956; C. Patterson, P. D. Hatton, R. J. Nelmes, X. Chu, Y. F. Yan, Z. X. Zhao, *Supercond. Sci. Technol.* **1990**, *3*, 297–301.
- [65] P. Lee, Y. Gao, H. S. Sheu, V. Petricek, R. Restori, P. Cappens, A. Darovskikh, J. C. Phillips, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *Science* **1989**, *244*, 62–63.
- [66] M. D. Kirk, J. Nogami, A. A. Baski, D. B. Mitzi, A. Kapitulnik, T. H. Geballe, C. F. Quate, *Science* **1988**, *242*, 1673–1675.
- [67] X. L. Wu, Z. Zhang, Y. L. Wang, C. M. Lieber, *Science* **1990**, *248*, 1211–1214.
- [68] C. K. Shih, R. M. Feenstra, G. V. Chandrashekhar, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 7913–7922; A. Chang, Y. M. Ivanchenko, Z. Y. Rong, E. L. Wolf, *Surf. Sci.* **1992**, *274*, L504–L508; K. Ikeda, K. Takamuku, K. Yamaguchi, R. Itti, N. Koshizuka, *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 1060–1062.
- [69] Y. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 4228–4239; V. Petricek, Y. Gao, P. Lee, P. Cappens, *ibid.* **1990**, *42*, 387–392.
- [70] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijlhoff, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, *Physica C* **1988**, *156*, 325–354; H. W. Zandbergen, W. T. Fu, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, *J. Cryst. Growth* **1989**, *96*, 716–725; O. Eibl, *Physica C* **1991**, *175*, 419–434.
- [71] X.-L. Wu, C. M. Lieber, D. S. Ginley, R. J. Baughman, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2129–2131; Z. Zhang, C. M. Lieber, D. S. Ginley, R. J. Baughman, B. Morosin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 1009–1012.
- [72] Z. Zhang, C.-C. Chen, C. M. Lieber, B. Morosin, D. S. Ginley, E. L. Venturini, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 987–992.
- [73] D. E. Cox, C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 6624–6630; C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippin, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Science* **1988**, *240*, 631–634.
- [74] D. S. Ginley, B. Morosin, R. J. Baughman, E. L. Venturini, J. E. Schirber, J. F. Kwak, *J. Crystal Growth* **1988**, *91*, 456–462; B. Morosin, R. J. Baughman, D. S. Ginley, J. E. Schirber, E. L. Venturini, *Physica C* **1990**, *161*, 115–124; B. Morosin, D. S. Ginley, E. L. Venturini, R. J. Baughman, C. P. Tigges, *ibid.* **1991**, *172*, 413–422.
- [75] Z. Zhang, Y. L. Wang, X. L. Wu, J.-L. Huang, C. M. Lieber, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 1082–1085.
- [76] J. Liu, C. M. Lieber, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [77] C. H. Chen, D. J. Werder, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 4686–4689; J. Schnell, L. Pierre, J. C. Toledano, C. Daguet, *ibid.* **1989**, *39*, 9624–9627.
- [78] Y. L. Wang, X. L. Wu, C.-C. Chen, C. M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1990**, *87*, 7058–7061.
- [79] C. C. Torardi, E. M. McCarron, P. L. Gai, J. B. Parise, J. Ghoroghchian, D. B. Kang, M.-H. Whangbo, J. C. Barry, *Physica C* **1991**, *176*, 347–356; K. Yanagisawa, Y. Matsui, K. Shoda, E. Takayama-Muromachi, S. Horiuchi, *ibid.* **1992**, *196*, 34–42.
- [80] B. O. Wells, Z.-X. Shen, D. S. Dessau, W. E. Spicer, C. G. Olson, D. B. Mitzi, A. Kapitulnik, R. S. List, A. Arko, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3056–3059; b) Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Well, C. G. Olson, D. B. Mitzi, L. Lombardo, R. S. List, A. J. Arko, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 12098–12101.
- [81] X. L. Wu, Y. L. Wang, Z. Zhang, C. M. Lieber, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 8729–8732.
- [82] Z. Zhang, C. M. Lieber, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 5845–5848.
- [83] Z. Zhang, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2030–2038.
- [84] J. R. Kirtley, *Int. J. Mod. Phys. B* **1990**, *4*, 201–237; T. Haegawa, H. Ikuta, K. Kitazawa in *Physical Properties of High Temperature Superconductors III* (Hrsg.: D. M. Ginsberg), World Scientific Publishing, River Edge, NJ, **1992**, S. 525.
- [85] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 1175–1204.
- [86] I. Giaever, K. Megerle, *Phys. Rev.* **1961**, *122*, 1101–1111.
- [87] Z. Zhang, C. M. Lieber, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 3423–3426; Y. Li, J. Liu, C. M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 3494–3497.
- [88] E. L. Wolf, A. Chang, Z. Y. Rong, Y. M. Ivanchenko, F. Lu, *J. Supercond.* **1994**, *7*, 355–360.
- [89] C. Renner, O. Fischer, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 9208–9218.
- [90] J. Liu, Y. Li, C. M. Lieber, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 6234–6238.
- [91] J.-X. Liu, J.-C. Wan, A. M. Goldman, Y. C. Chang, P. Z. Jiang, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2195–2198; H. J. Tao, A. Chang, F. Lu, E. L. Wolf, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 10622–10632.
- [92] K. Maki in *Superconductivity* (Hrsg.: R. D. Parks), Dekker, New York, **1969**, S. 1035.
- [93] P. Monthoux, A. V. Balatsky, D. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 3448–3451; P. Monthoux, A. V. Balatsky, D. Pines, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 14803–14817.
- [94] C. Jiang, J. P. Carbotte, R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 5325–5331.
- [95] D. J. Bishop, P. L. Gammel, D. A. Huse, C. A. Murray, *Science* **1992**, *255*, 165–172; D. A. Huse, M. P. A. Fisher, D. S. Fisher, *Nature* **1992**, *358*, 553–559.
- [96] R. P. Huebener, *Magnetic Flux Structures in Superconductors*, Springer, New York, **1979**.
- [97] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 214–216; H. F. Hess, C. A. Murray, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 16528–16540.
- [98] H. Dai, J. Liu, C. M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 748–751.
- [99] H. Dai, S. Yoon, J. Liu, R. C. Budhani, C. M. Lieber, *Science* **1994**, *265*, 1552–1556; S. Behler, P. Jess, A. Baratoff, H. J. Guntherodt, *Physica C* **1994**, *235*–*240*, 2703–2704.
- [100] S. Yoon, H. Dai, J. Liu, C. M. Lieber, *Science* **1994**, *265*, 215–218.
- [101] F. Grey, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 704–710.
- [102] P. Bedrossian, D. M. Chen, K. Mortensen, J. A. Golovchenko, *Nature* **1989**, *342*, 258–260.
- [103] Y. Utsugi, *Nature* **1990**, *347*, 747–749; H. J. Mamin, D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 1003–1005; A. Sato, Y. Tsukamoto, *Nature* **1993**, *363*, 431–432.
- [104] E. Garfunkel, G. Rudd, D. Novak, S. Wang, G. Ebert, M. Greenblatt, T. Gustafsson, S. H. Garofalini, *Science* **1989**, *246*, 99–100; S. Miyake, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 980–982.
- [105] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, *344*, 524–526; D. M. Eigler, P. S. Weiss, E. K. Schweizer, N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1189–1192.
- [106] I.-W. Lyo, Ph. Avouris, *Science* **1991**, *253*, 173–176; C. T. Salling, M. G. Lagally, *ibid.* **1994**, *265*, 502–506; A. Kobayashi, F. Grey, R. S. Williams, M. Aono, *ibid.* **1993**, *259*, 1724–1726.
- [107] L. J. Whitman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset, R. J. Celotta, *ibid.* **1991**, *251*, 1206–1210.
- [108] C. M. Lieber, Y. Kim, *Thin Solid Films* **1991**, *206*, 355–359; Y. Kim, J.-L. Huang, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 3404–3406; E. Delawski, B. A. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1661–1667.
- [109] J.-L. Huang, Y.-E. Sung, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 1528–1530; S. Akari, R. Moller, K. Dransfeld, *ibid.* **1991**, *59*, 243–245.
- [110] Y. Kim, C. M. Lieber, *Science* **1992**, *257*, 375–377; C. M. Lieber, Y. Kim, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 392–394.

- [111] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **1993**, *262*, 218–220.  
[112] R. Lüthi, E. Meyer, H. Haefke, L. Howald, W. Gutmannsbauer, H.-J. Güntherodt, *Science* **1994**, *266*, 1979–1982.  
[113] P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science*, eingereicht.  
[114] C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton, C. M. Lieber, *Science* **1994**, *265*, 2071–2073; A. Noy, C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, M. S. Wrighton, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7943–7951.  
[115] W. T. Muller, D. L. Klein, T. Lee, J. Clarke, P. L. McEuen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268*, 272–273; S. J. O'Shea, R. M. Atta, M. E. Welland, *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*, 2508–2512.  
[116] J. Hu, X.-D. Xiao, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *Surf. Sci.* **1995**, *327*, 358–370.  
[117] U. Landman, W. D. Luedtke, N. Burnham, R. J. Colton, *Science* **1990**, *248*, 454–461.