

Rastertunnelspektroskopie an Füllstoffrußen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Andreas Weigert
aus
Regensburg

Regensburg 2005

Promotionsgesuch eingereicht am: 11.04.2005
Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2005

Diese Doktorarbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. D. Göritz

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. M. Brack
Erstgutachter:	Prof. Dr. D. Göritz
Zweitgutachter:	Prof. Dr. C. Back
Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. M. Maier

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Motivation	3
1.2	Aufgabenstellung	3
2	Der Füllstoff Ruß	5
2.1	Einführung	5
2.2	Herstellung und Verwendung	5
2.3	Rußmorphologie	7
2.3.1	Agglomerate und Aggregate	8
2.3.2	Primärteilchen	8
2.3.3	Nanokristallite	10
2.4	Modifikationen, Graphitieren	11
2.5	Rußklassifizierung nach ASTM	15
3	Rastertunnelmikroskopie	17
3.1	Einführung	17
3.2	Theoretische Grundlagen	17
3.3	Topographiemessmethoden	19
3.3.1	Der Constant-Current-Mode	20
3.3.2	Der Constant-Height-Mode	21
3.3.3	Abbildungsfehler	24
3.3.3.1	Auflösung.	24
3.3.3.2	Asymmetrie der Spitze.	26
3.3.3.3	Regelcharakteristik.	27
3.3.3.4	Piezodrift und Hysterese.	27

3.4	Tunnelspektroskopie	30
3.4.1	Statische Tunnelspektroskopie	30
3.4.2	Dynamische Tunnelspektroskopie - Der CITS-Modus	32
4	Messapparatur	35
4.1	Einführung	35
4.2	Scan-Einheit	35
4.3	Vakuumrezipient	38
4.4	Prinzipschaltbild und Messmodi	42
4.5	Tunnelspitzenherstellung	44
4.6	Probenherstellung	45
5	Messungen, Interpretation und Auswertung	47
5.1	Differenzstrommessungen	47
5.1.1	HOPG	47
5.1.2	N299 graphitiert	51
5.2	Strommessungen	56
5.2.1	HOPG	56
5.2.2	Interpretation des Effekts	65
5.2.3	Ruße	68
5.2.3.1	N115	69
5.2.3.2	N220	69
5.2.3.3	N660	75
5.2.3.4	N990	75
5.2.3.5	N660 graphitiert	81
5.3	Auswertung	84
5.4	Abschätzung der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur	89
6	Zusammenfassung	91

1 Einleitung

1.1 Motivation

Elastomere wurden für die Industrie schon vor vielen Jahren zu unentbehrlichen Werkstoffen und haben im Laufe der Zeit durch ihre Variabilität und einzigartigen Eigenschaften eine Vielzahl an Produkten geprägt. Um das mechanische Verhalten von Elastomeren beeinflussen zu können und sie damit an den jeweiligen Verwendungszweck anzupassen, werden ihnen in der unvernetzten Phase Füllstoffe zugemischt [2]. Der nach wie vor am meisten verwendete Füllstoff ist industriell hergestellter Ruß [1].

Obgleich die Industrie seit der Einführung elastomerer Werkstoffe aus deren Verarbeitung und ebenso der zielgerichteten Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften umfangreiche empirische Erfahrungen sammeln konnte, bleiben im Gegenzug die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und der Füllstoffoberfläche bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht umfassend verstanden. Man weiß zwar seit längerem, daß die Oberflächenrauigkeit auf Nanometerskala und ebenso die Primärteilchengröße und Struktur des Füllstoffrußes einen Einfluß haben, aber der eigentliche Mechanismus der Verstärkung ist bislang unbekannt. Aus den bisherigen Erkenntnissen erscheinen weitere Untersuchungen der Oberfläche von Füllstoffrußen, insbesondere hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften, sinnvoll und notwendig.

Das Rastertunnelmikroskop [13] vereint als Messinstrument die Möglichkeiten, sowohl die Oberflächentopographie von elektrisch leitfähigem Probenmaterial bis in den Subnanometerbereich auflösen und abbilden zu können, als auch mithilfe raster-tunnelspektroskopischer Messmethoden Erkenntnisse über die elektronische Natur der Probe zu gewinnen. Dies läßt das STM für weitere Oberflächenuntersuchungen auf Füllstoffrußen als geeignet erscheinen.

1.2 Aufgabenstellung

Um mit dem STM nicht nur Topographiemessungen, sondern vor allem reproduzierbare Spektroskopiemessungen durchführen zu können, müssen an die Messbedingungen gewisse Anforderungen gestellt werden.

So sollten im Sinne einer besonders sauberen und wasserfreien Probenoberfläche die Messungen ausschließlich im Vakuum durchgeführt werden. Des weiteren fallen spektroskopische gegenüber rein topographischen Messungen aufgrund der erweiterten Messwertaufnahme mitunter deutlich länger aus. Diese Anforderungen an das

Rastertunnelmikroskop machen die Konstruktion und den Aufbau eines Vakuumrezipienten notwendig und lassen die Verwendung eines positionsgeregelten und dadurch hysteresefreien und driftfreien Positioniertisches für die Scanbewegung wenigstens sinnvoll erscheinen.

Als Probenmaterial steht eine Reihe an sog. Standardrußen zur Verfügung, deren Kenndaten wie Primärteilchendurchmesser, Struktur, spezifische Oberfläche und Oberflächenrauheit bekannt sind. Diese Ruße finden in der Industrie Verwendung. Desweiteren sind für die Untersuchungen als Vergleichsmaterial nachbehandelte Ruße verfügbar, deren Oberfläche durch Einwirkung hoher Temperaturen verändert wurde. Die dadurch ebenso veränderten Eigenschaften als Füllstoff sind aus Laborexperimenten bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen mit einem Rastertunnelmikroskop an den verschiedenen Rußtypen topographische und spektroskopische Messungen durchgeführt werden. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse sollen zum besseren Verständnis der Wechselwirkung zwischen Rußoberfläche und den Molekülen der Polymermatrix beitragen.

2 Der Füllstoff Ruß

2.1 Einführung

Industriell produzierter Ruß wird in der englischen Sprache durch den Begriff "Carbon Black" vom physikalisch nicht definierten Kaminruß "soot" unterschieden. Da diese begriffliche Trennung im Deutschen bisher nicht existiert, beginnt sich in den letzten Jahren auch im deutschsprachigen Raum, in Industrie und Forschung gleichermaßen, der Begriff "Carbon Black" langsam zu etablieren, mit dem Ziel, das hochwertige Industrieprodukt Ruß klar von einfachem Kaminruß abzugrenzen. Aus Gründen der begrifflichen Konsistenz mit aktueller und auch älterer Literatur aus dem Bereich der Füllstoffforschung soll jedoch in der vorliegenden Arbeit weiterhin die Bezeichnung "Ruß" Verwendung finden.

Ruß hat sich in der Herstellung von gummielastischen Polymeren als außerordentlich vielseitiger und effektiver Füllstoff bewährt und wird deshalb nach wie vor am häufigsten verwendet. Im Gegenzug hat sich die rußproduzierende Industrie auf genau diese Verwendung ihres Produktes so eingestellt, daß vorwiegend Herstellungsverfahren zur Anwendung kommen, in denen die für die Gummiindustrie relevanten Rußparameter in weiten Bereichen und trotzdem mit geringer Streubreite und hoher Konstanz eingestellt werden können.

Der dem noch unvernetzten Kautschuk beigemengte Ruß verleiht dem im fertigen Produkt vernetzten Gummi die gewünschten Eigenschaften wie zB. stark erhöhte mechanische Stabilität und Elastizität, Abriebsfestigkeit, aber auch gummiuntypische Eigenschaften wie zB. Leitfähigkeit.

Erst diese Eigenschaften ermöglichten beispielsweise die Entwicklung heutiger, verschleißarmer und trotzdem griffiger Hochleistungsautoreifen genauso wie auch die gezielte Anpassung vieler anderer moderner Gummiprodukte an deren spezifischen Einsatzzweck.

2.2 Herstellung und Verwendung

Nachdem sich um die Wende zum 20. Jahrhundert Ruß als praktikabelster Füllstoff für Gummi durchgesetzt hatte, wurden immer effizientere und auch umweltfreundlichere Herstellungsverfahren entwickelt [1]. Ausgehend von kohlenstoff- bzw. kohlenwasserstoffhaltigen Substanzen wie Erdöl, Erdgas, Teerölprodukten, oder auch Acetylen, werden durch deren unvollständige Verbrennung in speziellen Öfen stark rußhaltige Abgase erzeugt. Als Wichtigstes gilt wohl das Furnace-Verfahren [1].

Dabei wird, wie in der schematischen Abbildung 1 ersichtlich, ein Brennstoff-Luftgemisch in die Brennkammer eingeleitet und unter weiterer Zugabe von Luft und

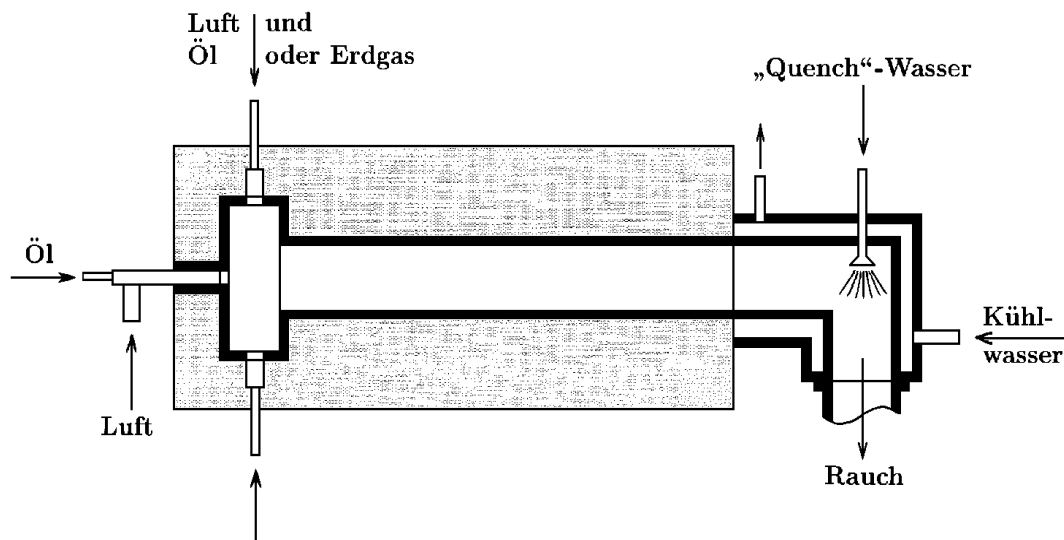


ABBILDUNG 1: Schematische Darstellung eines Furnace-Ofens

Erdgas nur unvollständig verbrannt. Während der noch atomar vorhandene Kohlenstoff zu Rußteilchen kristallisiert, wird durch in den Abgasstrom eingesprühtes „Quench“-Wasser durch rasches Abkühlen die Reaktion gestoppt und zugleich den gewonnenen Ruß erfaßt.

Durch gezieltes Verändern wichtiger Parameter am Ofen wie Mischungsverhältnis der beteiligten Substanzen, Luftzufuhr, Temperatur, Verweildauer der Reaktionsgase in der Brennkammer, Zusatz von Alkalimetall-Ionen oder auch Ändern der Brennkammergeometrie lassen sich die spezifischen Daten und Eigenschaften des gewonnenen Rußes in weiten Bereichen verstellen. So liegt die erreichbare Primärteilchengröße für Furnace-Ruß im Bereich von 10 - 80 nm. Die Verteilung um den Mittelwert entspricht etwa einer logarithmischen Normalverteilung. Der entscheidende Parameter für die erreichte Primärteilchengröße ist die Verweildauer der Reaktionsgase in der Brennkammer, wobei eine Verlängerung dieser Zeit auch eine Vergrößerung der Teilchen bewirkt [2, 1]. Der exakte Verlauf dieser Teilchenbildung ist allerdings noch nicht eindeutig bekannt [5, 2]. Das Furnaceverfahren zeichnet sich durch seinen hohen Wirkungsgrad von 40 - 60%, wie auch durch seine große Mengenkapazität aus. Andere, weniger effiziente Herstellungsarten wie zB. Flammruß- oder Gasrußverfahren wurden zT. vom obig beschriebenen Furnace-Prinzip verdrängt oder spielen nur noch im Farb- und Lackrußbereich eine Rolle. Ruß wird weltweit in einer Größenordnung von ca. 6 Mio. Tonnen/Jahr produziert. Alleine 70% davon laufen in die Reifenherstellung, 20% in andere Gummiprodukte. Der Rest dient als schwarzer Farbstoff in Farben, Lacken, Tinten usw.[1].

2.3 Rußmorphologie

Der Hauptbestandteil von Ruß ist Kohlenstoff (90-99%). Der Rest setzt sich aus organischen und anorganischen Verbindungen zusammen, die von den verwendeten Brennstoffen herrühren. Die Dichte von Ruß liegt je nach Rußart im Bereich zwischen 1.8 g/cm^3 und 1.9 g/cm^3 , kann aber bei Farbrußen oder graphitierten Typen sogar bis auf 2.12 g/cm^3 ansteigen. Die Abbildung 2 zeigt den in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Zusammenhang zwischen Agglomeraten, Aggregaten, Primärteilchen und Nanokristalliten.

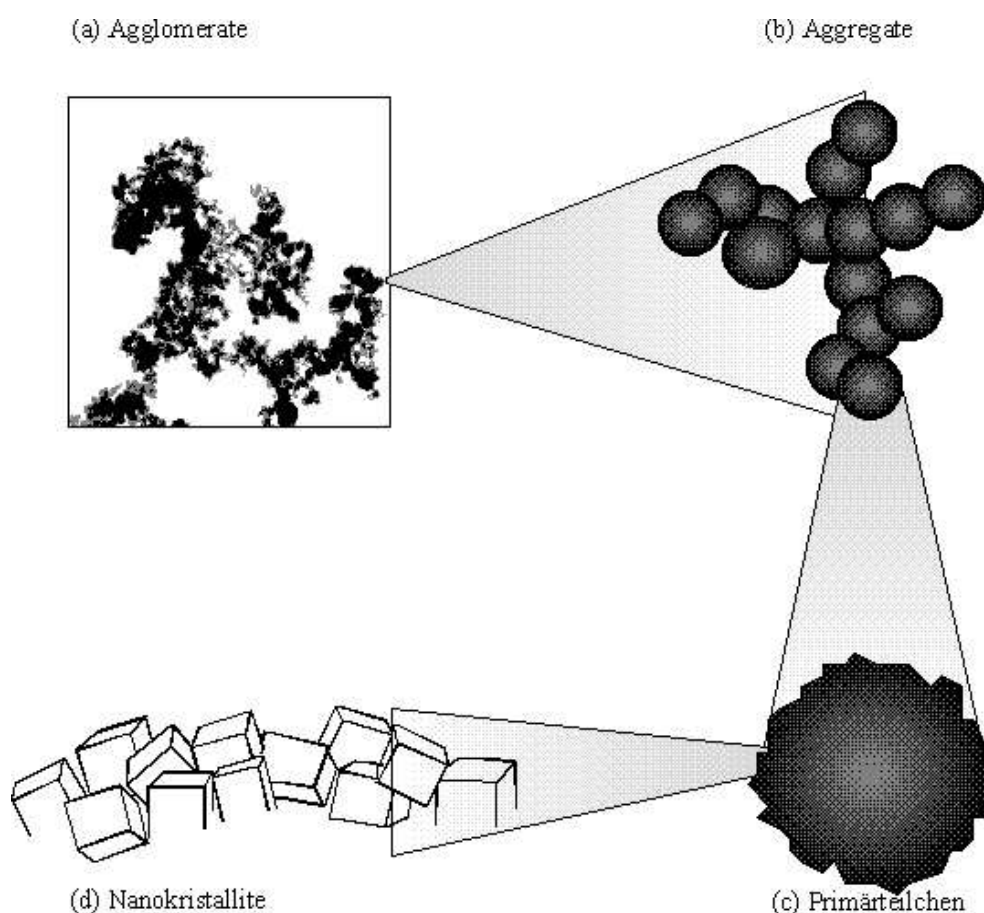


ABBILDUNG 2: Modell der Morphologie von Ruß [4]

2.3.1 Agglomerate und Aggregate

Eine in der Natur vorkommende, fest gebundene Einheit von Ruß ist das Aggregat (Abbildung 2,(b)). Ein Aggregat ist ein Zusammenschluß einiger weniger bis sehr vieler sog. Primärteilchen. Ein weiteres Zerkleinern eines Aggregats oder das Abspalten einzelner Primärteilchen ist nicht möglich, da diese innerhalb des Aggregats eine feste kovalente Bindung eingehen und miteinander verbacken sind. Die äußere Erscheinungsform eines Aggregats legt die Struktur des Rußes fest. Sind die Aggregate vorwiegend weit verzweigt und zerklüftet, ist die Struktur hoch. Beim Auftreten kompakter und wenig verzweigter Aggregate spricht man von niederstrukturiertem Ruß. Eine Möglichkeit für die Bestimmung der Struktur stellt die Messung der Adsorption bestimmter Substanzen auf der Rußoberfläche dar. Die Adsorption dieser Substanzen steigt mit der Struktur an.

Mehrere Aggregate verbinden sich ihrerseits zu Agglomeraten (Abbildung 2,(a)). Diese Verbindung erfolgt aufgrund von Van-der-Waals Kräften, die zwischen den Aggregaten wirken. Diese Van-der-Waals Wechselwirkung ist vergleichsweise schwach, was die Auftrennung der Agglomerate in Aggregate problemlos ermöglicht. Man kann dies dadurch erreichen, daß man den Ruß in einem Lösungsmittel wie z.B. Ethanol oder Toluol dispergiert und wenige Minuten einem Ultraschallbad aussetzt. Die so gewonnene Lösungsmittel-Ruß-Suspension läßt sich für die Herstellung von Probenmaterial weiterverwenden. Die räumliche Ausdehnung von Aggregaten und Agglomeraten liegt je nach Rußtyp und Struktur in der Größenordnung von wenigen hundert Nanometern bis zu Mikrometern.

2.3.2 Primärteilchen

Rußaggregate sind aus den schon mehrfach erwähnten Primärteilchen aufgebaut (Abbildung 2,(c)), die innerhalb des Aggregates eine feste Verbindung eingehen. Sie kommen in isolierter Form nur äußerst selten vor, stellen aber dennoch die kleinste Einheit des Rußes dar. Primärteilchen haben ein sphärisches Erscheinungsbild mit einem Durchmesser, je nach Rußtyp, von 15 bis zu 300 nm (Abbildung 3).

Die Oberfläche der Teilchen ist nicht glatt, sondern es läßt sich je nach Rußtyp eine Rauigkeit erkennen. Diese Rauigkeit konnte mit rastersondenmikroskopischen Methoden [3] auf den Aufbau der Primärteilchen ihrerseits aus Nanokristalliten zurückgeführt werden (Abbildung 2,(d)).

Die Bilder 3 und 4 zeigen Modelle aus der zweiten Hälfte der sechziger Jahre [6, 7], wobei allerdings das von Heidenreich und Hess [7] der heutigen Vorstellung von Primärteilchen näher kommt. Die Nanokristallite, ca. 1-3 nm große, quaderförmige, graphitähnliche Stapel, sind an der Oberfläche vornehmlich turbostratisch orientiert, was bei großen Primärteilchen verständlicherweise zu einer geringen Rauigkeit, also

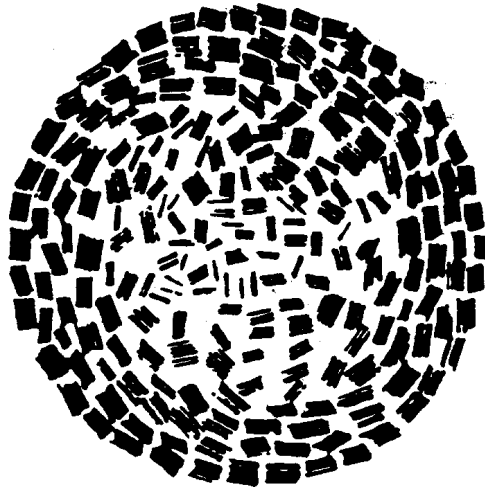


ABBILDUNG 3: Schematische Darstellung eines Primärteilchens nach Heckmann und Harling [6]

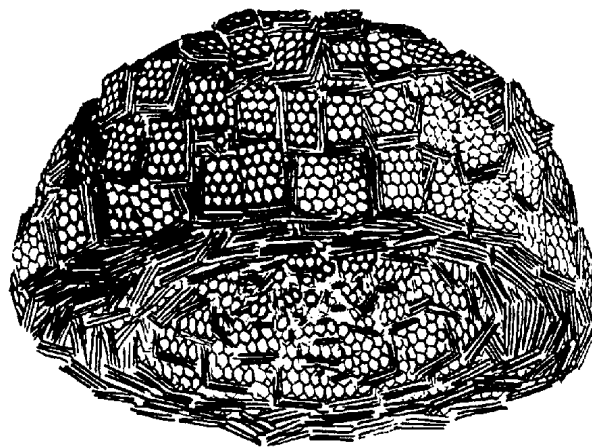


ABBILDUNG 4: Dreidimensionale Darstellung eines Primäreilchens nach Heidenreich und Hess, das Modell stammt aus dem Jahr 1968 [7]

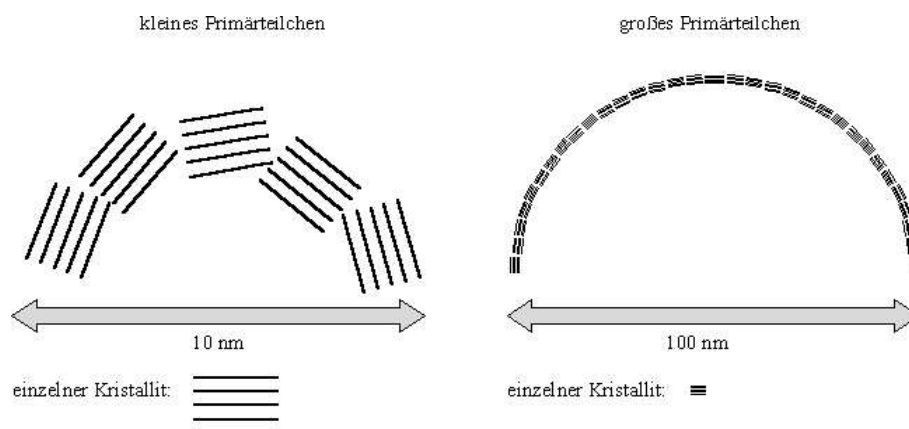


ABBILDUNG 5: Bei kleineren Primärteilchen sind die Stapel deutlich gegeneinander verkippt, was zu einer rauheren Oberfläche führt

zu einer relativ glatten Oberfläche führt. Je kleiner der Durchmesser der Primärteilchen, desto mehr wird dadurch die konzentrische Anordnung der Kristallite an der Oberfläche gestört und die Oberflächenrauigkeit erhöht (Abbildung 5). Zum Mittelpunkt hin nimmt man eine statistische Verteilung der Nanokristallite mit immer geringer werdender Dichte an.

2.3.3 Nanokristallite

Die Bausteine der Primärteilchen, die Nanokristallite, werden ihrerseits aus mehreren parallel liegenden Kohlenstoffebenen gebildet. Diese pro Kristallit normalerweise ca. 3-5 Ebenen sind aus Kohlenstoffsechseringen aufgebaut und sind in ihrer Struktur mit Graphit vergleichbar. Abbildung 6 zeigt ein Modell dieser Schichtstruktur [8]. Die laterale Ausdehnung L_a der Ebenen beträgt zwischen 1 und 3 nm. Die Ebenen selbst haben einen gegenseitigen Abstand d von ca. 0.35-0.37 nm. Für die Höhe L_c der Stapel ergibt sich demnach etwa 1-2 nm. Diese Maße können mit Meßmethoden der Röntgenbeugung [9, 11] bestimmt werden.

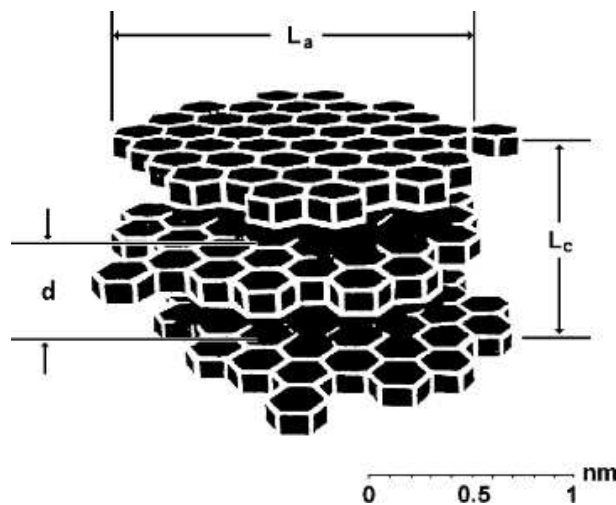


ABBILDUNG 6: Darstellung eines Kristalliten mit drei Graphitschichten [8]

2.4 Modifikationen, Graphitieren

Es bestehen verschiedene Möglichkeiten, Ruß nach seiner Herstellung weiterzubehandeln und ihn in entsprechenden Verfahren nachträglich zu verändern. Um den Aufbau von Ruß besser zu verstehen, kann es sehr aufschlußreich sein, diese Veränderungen zu untersuchen. Eine dieser Modifikationsmethoden ist das Graphitieren [9]. Dabei wird der Ruß über einen festgelegten Zeitraum einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, wobei der Vorgang nicht in Luft, sondern unter dem Schutz einer Inertgasatmosphäre ablaufen muß, um eine Oxidation des Kohlenstoffs zu verhindern. Die Temperaturen für ein solches Graphitieren liegen zwischen wenigen hundert und bis zu $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Höhe der Temperatur ist entscheidend für das Ergebnis dieses Tempervorgangs. Auch spielt der Verlauf der Temperatur beim Abkühlen eine wichtige Rolle; dieser Vorgang sollte nach Möglichkeit äußerst langsam ablaufen. Die Dauer des Graphitierens über etwa 20 Minuten hinaus zu verlängern bringt keinerlei weitere Veränderungen [9].

Bei anderen derartig behandelten, aus Nanokristalliten aufgebauten Kohlenstoffen wurde in erster Linie eine Modifikation im Bereich dieser Kristallite beobachtet. Die Methoden der Röntgenbeugung ermöglichen auch hier ein Vermessen der Veränderungen. Allgemein zeichnen sich mehrstufige Wachstumsprozesse ab, die zum Teil nacheinander ablaufen, sich aber auch zeitlich überschneiden können. Abbildung 7 veranschaulicht diese Vorgänge schematisch [12].

Zuerst ist ab etwa $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine laterale Vergrößerung der Nanokristallite zu beobachten, die auf Kosten der amorphen Bereiche des Kohlenstoffs abläuft. Dabei wachsen bis dahin noch nicht gebundene Kohlenstoffatome seitlich an die graphit-

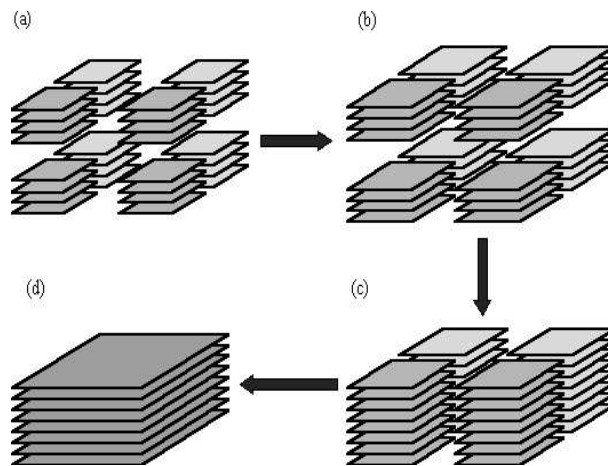


ABBILDUNG 7: Die drei wesentlichen Wachstumsprozesse während des Tempervorganges

artigen Schichten, auch Basalebenen genannt (a→b).

Der nächste Schritt bei ca. 1200 °C ist eine Ausrichtung vertikal übereinanderliegender Kristallite. Das bedeutet eine Zunahme von parallelen Basalebenen, was einem Dickenwachstum der Nanokristallite entspricht (b→c). Die so an Volumen nicht unerheblich zunehmenden Kristallite verbinden sich im weiteren Verlauf gegenseitig in lateraler Richtung und bilden so deutlich größere geordnete Strukturen (c→d). Je besser ausgerichtet die Kristallite nebeneinanderliegen, desto früher kann dieses Lateralwachstum beginnen (zwischen 1400 °C und 2400 °C).

Daß sich beim Vorgang des Graphitierens zusätzlich auch die Abstände der Graphitebenen innerhalb der Kristallite ändern, genauer gesagt verringern, zeigen die Röntgenweitwinkelspektren in den Abbildungen 8 und 9 sehr eindrucksvoll [11]. Beide Aufnahmen wurden mit einer Röntgenwellenlänge von 0,154 nm (CuK_{α} Linie) vom selben Ruß (Rußtyp N660, Rußklassifizierung siehe Kapitel 2.5) gemacht, einmal unbehandelt (Abb. 8), das andere mal graphitiert (Abb. 9). Man kann dabei deutlich erkennen, daß sich bei der behandelten Probe gegenüber der unbehandelten das vom Graphitlagenabstand erzeugte Intensitätsmaximum zu größeren Streuwinkeln verschiebt (2θ von 24,5° nach 25,7°), was eine Verkleinerung des Abstandes der Schichten von 0,36 nm auf 0,35 nm bedeutet. Die Streukurve nähert sich qualitativ derjenigen eines Graphit Einkristalls an, welche in Abbildung 10 dargestellt ist. Bei einem solchen Einkristall (HOPG) findet sich ein Graphitebenenabstand von 0,33 nm.

In den Streukurven erkennt man außerdem deutlich die Abnahme der Halbwertsbreite der Intensitätsmaximas. Diese Abnahme korrespondiert klar mit der oben beschriebenen vertikalen Vergrößerung der Kristallitstapel.

Läuft bei Rußen der Graphitierungsvorgang vollständig ab, d.h. bis keine weiteren

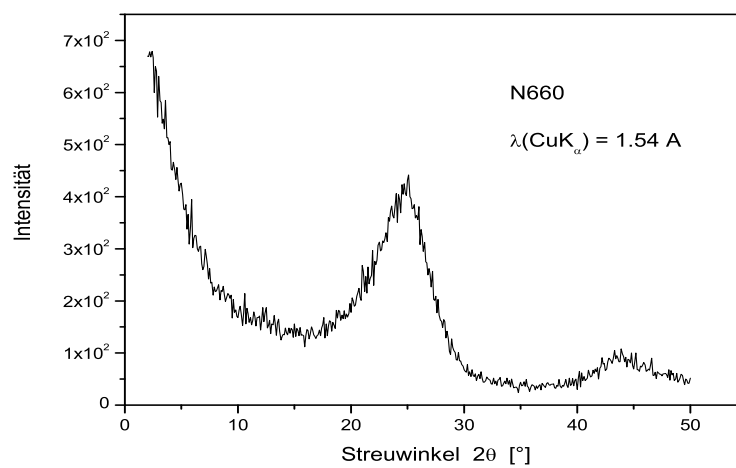


ABBILDUNG 8: Röntgenweitwinkelaufnahme des Rußes N660

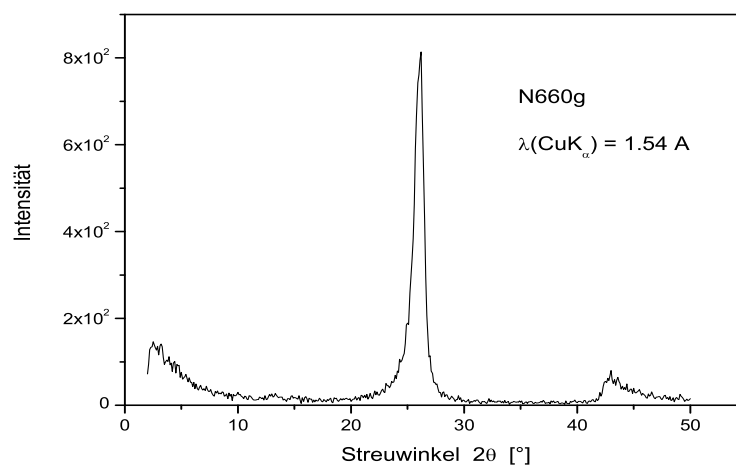


ABBILDUNG 9: Röntgenweitwinkelaufnahme des Rußes N660 graphitiert

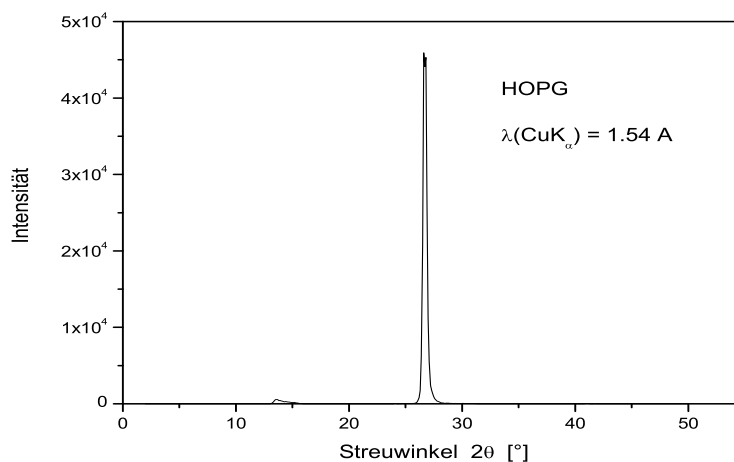


ABBILDUNG 10: Röntgenweitwinkelaufnahme eines Graphit Einkristalls (HOPG)

Veränderungen mehr beobachtbar sind, erwartet man die Neuordnung der Kristallite bis auf die Größenskala der Primärteilchen hinauf. Abbildung 11 stellt ein Modell eines vollständig graphitierten Primärteilchens dar [7]. Vergleichbare Strukturen lassen sich mit dem Elektronenmikroskop an durchgraphitierten Rußproben erkennen [10].

Graphitieren glättet in erheblichem Maße die Oberfläche des Rußes, bzw. verringert damit die spezifische Oberfläche. Die damit einhergehenden, dramatisch veränderten Eigenschaften als Füllstoff lassen den ersten Schluß zu, daß die von der Anordnung der Kristallite erzeugte Rauigkeit und die spezifische Oberfläche eines Rußes für seine Füllstoffwirksamkeit mitunter sehr wichtige oder sogar maßgebliche Parameter sind.

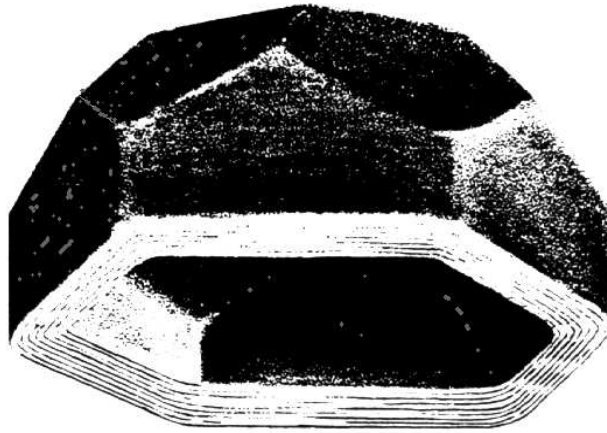


ABBILDUNG 11: Modell eine graphitierten Primärteilchens. Die hexagonale Struktur findet sich auf vielen TEM-Aufnahmen von graphitierten Rußproben wieder

2.5 Rußklassifizierung nach ASTM

Um die Vielzahl von Rußtypen in ein allgemein verständliches Raster einordnen zu können, wurde von der "American Society for Testing Materials" im Jahr 1967 die sog. ASTM-Klassifizierung eingeführt. Die Bezeichnung der Ruße erfolgt dabei mithilfe einer Kombination aus einem Buchstaben und drei Ziffern. Ein Beispiel dafür ist N660. Der Buchstabe N steht dabei allgemein für die Reihe der Furnace-Ruße. In der Ziffernfolge gibt die erste Zahl einen Schlüssel für den mittleren Primärteildurchmesser an. Zu dem Beispiel N660 läßt sich demnach für die Zahl 6 aus der anschließenden Tabelle [2] die Größe der Primärteilchen auf einen Wert zwischen 49 und 60 nm festlegen. Die nächsten Ziffern definieren die sog. Struktur des Rußes, womit der Grad der Verzweigungen eines Rußaggregates gemeint ist.

Ist die Zweite Ziffer die gleiche wie die erste, so wie im Beispiel N660, dann handelt es sich um einen "normal" strukturierten Ruß. Ist die Zahl größer, ist auch der Strukturwert größer und umgekehrt. Die letzte Ziffer ist lediglich eine weitere Stelle zur zweiten Ziffer, um verschiedene Strukturwerte feiner differenzieren zu können.

Eine Möglichkeit für die Bestimmung der Struktur stellt die Messung der Adsorption von bestimmten Substanzen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) oder Dibutylphtalat (DBP), auf der Rußoberfläche dar. Die Adsorption steigt mit der Aggregatstruktur an. Die ermittelten Größen werden CTAB- und DBP-Zahl genannt.

Gruppe	Primärteilchendurchmesser	Spezifische Oberfläche [m^2/g]
1	11 - 19	125 - 155
2	20 - 25	110 - 140
3	26 - 30	70 - 155
4	31 - 39	43 - 69
5	40 - 48	36 - 52
6	49 - 60	26 - 42
7	61 - 100	17 - 33

3 Rastertunnelmikroskopie

3.1 Einführung

G. Binnig und H. Rohrer [13] haben mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops im Jahre 1981 die Grundlage für eine Reihe verschiedenster Rastersondenmikroskope geschaffen. Diese sind in der Folgezeit durch ihre vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten zu einem unverzichtbaren Hilfsmittel für die Material- und Oberflächenforschung geworden.

Allen Rastersondenmikroskopen gemeinsam ist das Prinzip, mit einer feinen Sonde über die zu untersuchende Probenoberfläche zu rastern und so je nach Meßverfahren unterschiedliche Informationen über diese Oberfläche zu sammeln. Diese Sonde kann dabei entweder mit der Oberfläche in Kontakt stehen oder berührungslos und damit ohne Beeinflussung der Probe selbst arbeiten.

Das Rastertunnelmikroskop gehört aufgrund seiner Arbeitsweise auf der Basis des quantenmechanischen Tunneleffektes zu den berührungslosen Vertretern der Rastersondenmikroskope.

Durch die Verwendung der Piezotechnik und die dadurch mögliche Feinstpositionierung wurde eine Auflösung bis hinunter auf atomare Dimensionen realisierbar [14, 15]. Diese besondere Eigenschaft ist es, die die Rastersondenmikroskopie gegenüber anderen Mikroskopen auszeichnet.

3.2 Theoretische Grundlagen

Das Rastertunnelmikroskop basiert auf dem seit 1920 bekannten quantenmechanischen Tunneleffekt.

Im Widerspruch zur klassischen Theorie ist es bei quantenmechanischer Betrachtungsweise einem Ladungsträger möglich, unter bestimmten Umständen durch eine Potentialbarriere zu gelangen, für deren Überwindung seine Gesamtenergie eigentlich nicht ausreichen dürfte.

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion, die in quantenmechanischer Betrachtungsweise den Zustand eines Teilchens oder Systems beschreibt, ist für den jeweiligen Ort ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens. Da diese Wellenfunktion auch in nach klassischer Theorie verbotenen Bereichen nicht abrupt null wird, sondern exponentiell abklingt, ist für ein Elektron die Wahrscheinlichkeit, sich beispielsweise ein wenig außerhalb der Oberfläche eines Leiters aufzuhalten, nicht null. Abbildung 12 zeigt den Fall, daß zwei metallische Leiter sich in einem so geringen Abstand zueinander befinden, daß die Wellenfunktionen der Ladungsträger innerhalb der räumlichen Lücke überlappen. Dieser Abstand liegt in der Größenordnung von weniger als 1nm. Innerhalb dieses Überlappbereiches können die Ladungsträger von

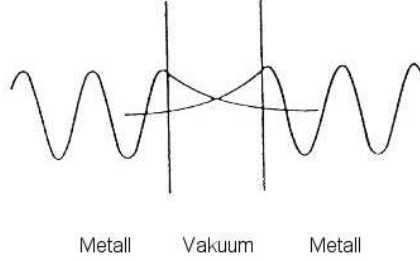


ABBILDUNG 12: Die Wellenfunktionen der Ladungsträger können bei genügend kleinem Abstand der Leiter überlappen

einem Leiter in den anderen übergehen. "Tunneln" ist ebendieses Hindurchtreten durch die Potentialbarriere.

Wenn beide Leiter auf gleichem Spannungspotential liegen, ist die Zahl der übertretenden Ladungsträger für beide Richtungen statistisch gleich groß. Man kann keinen resultierenden Strom feststellen.

Besteht allerdings zwischen beiden Tunnelkontakten ein Potentialunterschied, überwiegt für eine Richtung die Zahl der tunnelnden Ladungsträger. Der nun meßbare Tunnelstrom fließt erwartungsgemäß vom elektrisch negativen zum elektrisch positiven Kontakt. In Abbildung 13 ist schematisch die Lage der einzelnen Energieniveaus an einem Tunnelkontakt dargestellt.

E_F^S und E_F^P sind die Fermienergieniveaus von Spitze und Probe. E_{Vac}^S und E_{Vac}^P sind die Vakuumniveaus und Φ_S und Φ_P die jeweiligen Auslösearbeiten. Das Fermienergieniveau der Spitze ist durch das Anlegen der Spannung U_{bias} um den Energiebetrag eU_{bias} gegenüber der Probe angehoben. Spitze und Probe befinden sich zueinander im Abstand d .

Der Tunnelstrom bildet sich dabei aus Ladungsträgern, die aus besetzten Zuständen des positiveren Kontaktes in unbesetzten Zustände des negativeren Kontaktes übergehen.

In erster Näherung zeigt der Tunnelstrom I_T eine vom Tunnelabstand d exponentielle Abhängigkeit, die in Formel 1 für den Fall eindimensional planarer Tunnelkontakte mit trapezförmigem Verlauf der Potentialbarriere beschrieben wird [27, 28].

$$I_T \sim \frac{U_{bias}}{d} e^{-2\kappa d} \quad (1)$$

dabei sind:

$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e \phi}$ Inverse Abklinglänge der Elektronenwellenfunktion in den Tunnelspalt

$\phi = \frac{\phi_S + \phi_P}{2}$ Mittlere Auslösearbeit von Spitze und Probe

$m_e =$ Elektronenmasse

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ mit Planckschem Wirkungsquantum h

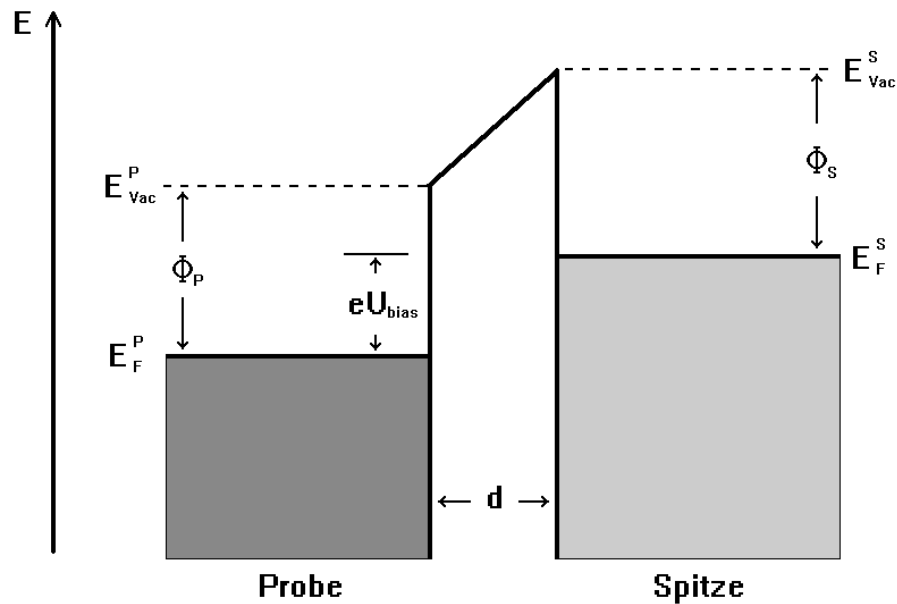


ABBILDUNG 13: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines Tunnelkontaktes

Diese exponentielle Abhängigkeit macht man sich beim Betrieb eines Rastertunnelmikroskopes zunutze.

3.3 Topographiemessmethoden

Ein Rastertunnelmikroskop macht es möglich, die Oberfläche einer elektrisch leitfähigen Probe mit einer Auflösung bis in den Subnanometerbereich räumlich abzubilden.

Dabei bildet die Probe selbst einen der beiden in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Tunnelkontakte. Als Sonde, dem elektrischen Gegenpol, verwendet man üblicherweise eine Metalldrahtspitze, die am äußersten Ende einen Rundungsradius von nur noch wenigen nm aufweist. Als Material finden oftmals Wolfram oder Platinverbindungen Verwendung. Zwischen beiden Kontakten liegt die Tunnelspannung U_{bias} , die dann bei genügend kleinem Abstand von Spitze und Probe die Ausbildung eines Tunnelstromes ermöglicht. Diese Tunnelspannung liegt typischerweise im Bereich von wenigen mV bis zu einigen Volt. Die erreichbaren Tunnelströme betragen nA bis μA . Der elektrische Widerstand eines solchen Tunnelkontaktes liegt demnach im Bereich von k Ω bis M Ω .

Ein wesentliches Element eines Rastertunnelmikroskopes ist ein Regelkreis, der den Tunnelstrom I_T bei sich verändernden Randbedingungen möglichst konstant halten soll. Der Tunnelstrom wird dabei gemessen und mit einem vorher gewählten Sollwert verglichen. Aus einer Abweichung resultiert ein Steuersignal an eine mechanische Stellvorrichtung, die durch eine Abstandsänderung der beiden Elektroden den Tunnelstrom in Richtung Sollwert korrigiert. Für solche Verstellmechanismen haben sich fast gänzlich Systeme durchgesetzt, die auf der Basis des Piezoeffektes [17, 18] arbeiten. Damit ist die für die Verstellbewegung notwendige Auflösung bis in den Subnanometerbereich möglich.

Der eigentliche Scanvorgang besteht darin, daß die Sonde in einer zeilenförmigen Rasterbewegung systematisch den zu untersuchenden Teil der Probenoberfläche abfährt. Die Zahl der Rasterpunkte (x,y) liegt dabei typischerweise im Bereich von wenigen hundert im Quadrat.

Es gibt zwei verschiedene Messmethoden, die zur topographischen Abbildung der Oberfläche herangezogen werden können.

3.3.1 Der Constant-Current-Mode

Wenn beim Constant-Current-Mode (Konstantstrommethode, Abbildung 14) die Sondenspitze dem Scanverlauf folgend in seitlicher Richtung über die Probe bewegt wird, reagiert der Regler und mit ihm die Abstandsregelung auf topographische Unebenheiten und läßt die Spitze unter der Vorgabe konstanten Tunnelstroms der Oberflächenkontur der Probe folgen. Bei einer gerasterten Bewegung der Spitze kann so jedem Punkt (x,y) der Probenoberfläche aus dem Stellwert des Reglers eine Höheninformation in z-Richtung zugeordnet werden. Diese Raumkoordinaten (x,y,z) ergeben eine Fläche konstanten Tunnelstromes, welche näherungsweise als topographische Abbildung der Oberfläche angesehen werden kann.

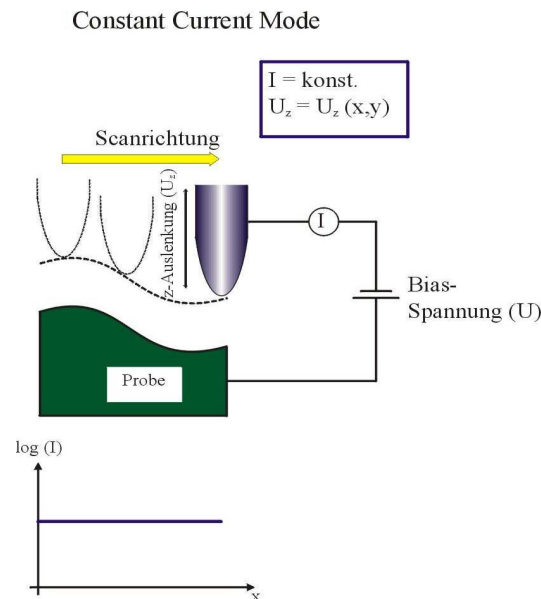


ABBILDUNG 14: Prinzipdarstellung des "Constant-Current-Mode"

Die Regelparameter (Proportional- und Integralteil) der Stromregelung müssen dabei den topographischen Gegebenheiten derart angepasst werden, daß einerseits der Regler schnell genug ist, allen Oberflächenkonturen zu folgen, andererseits auch genug bedämpft ist, um Schwingen (Mitkopplung) und Überspringen an topographischen Kanten nach Möglichkeit zu unterdrücken. Die Regelparameter beeinflussen auch maßgeblich die maximal mögliche Geschwindigkeit, mit der die Sondennadel über die Probe geführt werden kann.

Der Constant-Current-Mode ist besonders dann notwendig, wenn topographische Strukturen auf der Oberfläche schon wenige nm übersteigen.

Ein Beispiel dafür sind die in Abbildung 15 dargestellten Primärteilchen einer Russprobe (N990). Die Scangröße beträgt 2450x2450nm, die maximale Auslenkung in z-Richtung liegt bei etwa 500nm. Derartige Oberflächen lassen sich nur im Constant-Current-Mode abtasten.

3.3.2 Der Constant-Height-Mode

Beim Constant-Height-Mode (Konstanthöhenmethode, Abbildung 16) werden die Regelparameter so angepaßt, daß der Regler nur äußerst träge auf Änderungen im Tunnelstrom reagiert. Als Höheninformation kann dabei allerdings der sich mit dem

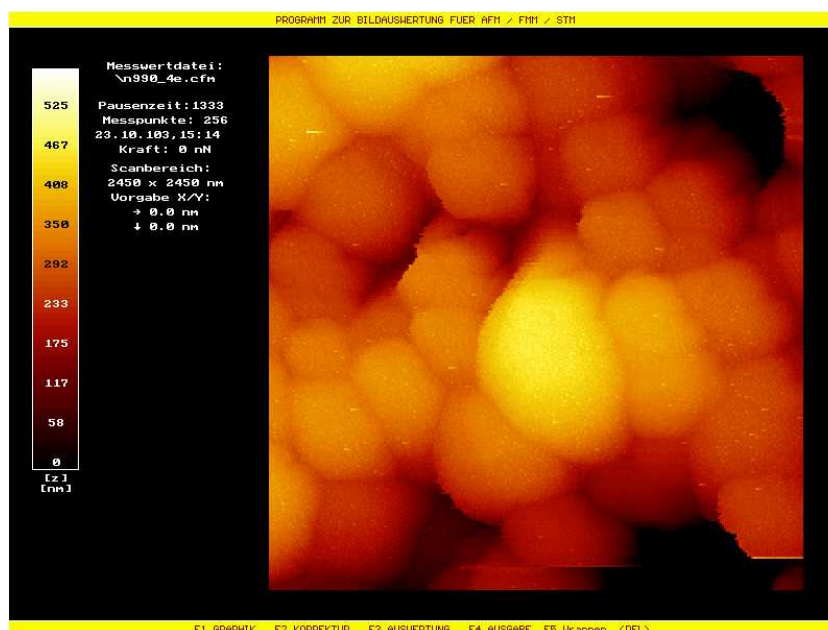


ABBILDUNG 15: Russprobe N990 in Draufsicht (2450nm x 2450nm), die Primärteilchen sind deutlich zu erkennen.

Abstand Spitze-Probe augenblicklich ändernde Tunnelstrom verwendet werden. Um die in Kapitel 3.2.1 erwähnte exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Spitze-Proben-Abstand näherungsweise auszuschalten, kann bei der Tunnelstrommessung ein Verstärker mit logarithmischer Kennlinie Verwendung finden, der damit einen linearen Zusammenhang zwischen Abstand und Strom herstellt.

Aufgrund des trägen Regelverhaltens in z-Richtung ist der Constant-Height-Mode nur für Oberflächen mit äußerst wenig topographischer Bewegung geeignet, da es sonst leicht zum mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Probe kommt.

Die Vorteile dieser Methode liegen dagegen in der ungleich höheren möglichen Scangeschwindigkeit, da von einem Meßpunkt auf den anderen nie auf ein Regelgleichgewicht in z-Richtung gewartet werden muß, der Tunnelstrom hingegen ohne jede Zeitverzögerung ein Maß für den Abstand und damit die Höhe ist. Damit können durch eine sehr hohe Scangeschwindigkeit und dadurch sehr schnellen Bildaufbau mechanische Störgrößen wirkungsvoll reduziert werden. Dazu zählen beispielsweise thermische Drift des ganzen Aufbaus oder auch temporäre Drift der auf dem Piezoeffekt basierenden Stillelemente.

Mittlerweile sind technisch so hohe Scangeschwindigkeiten erreichbar, daß Bildwiederholfrequenzen von bis zu 200/sec möglich werden [50]. Damit lassen sich z.B. Veränderungen der Oberfläche in Echtzeit in der Art eines Videofilmes betrachten.

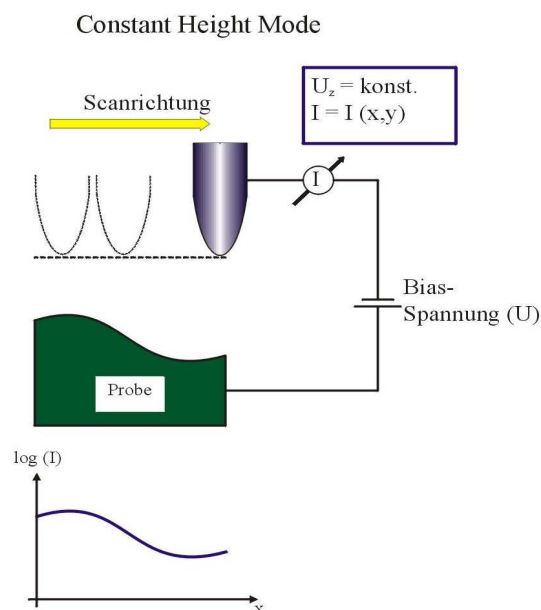


ABBILDUNG 16: Prinzipdarstellung des "Constant-Height-Mode"

Abbildung 17 zeigt eine Aufnahme im Constant-Height-Mode. Abgebildet ist ein quadratischer Scan einer frisch gespaltene HOPG-Oberfläche mit einer Seitenlänge von 6nm (in z-Richtung ungeeichte Farbskala). Die vor allem im unteren Bildbereich sichtbare periodische Struktur lässt sich als sog. Übergitter [46, 47, 48, 49] deuten.

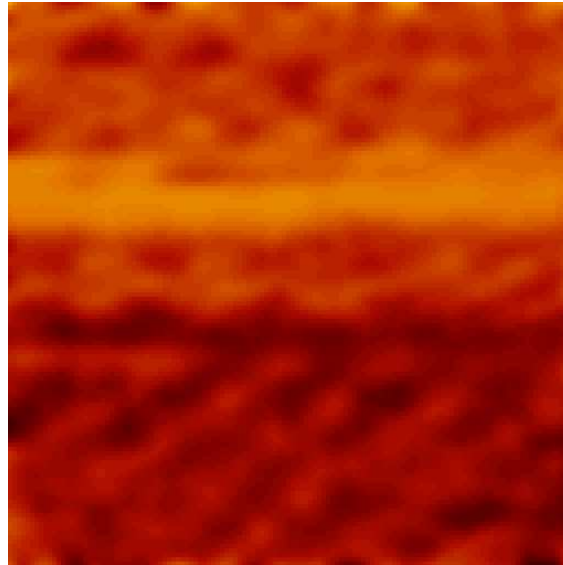


ABBILDUNG 17: Graphitoberfläche (HOPG, 6x6nm), die eine Übergitterstruktur zeigt

3.3.3 Abbildungsfehler

Bei der Abbildung der Topographie einer Probe beeinträchtigt einer Reihe möglicher systematischer Fehler den Abtastvorgang:

3.3.3.1 Auflösung. Vertikal ist die räumliche Auflösung bei topographischen Abbildungen im Wesentlichen von der Vibrationsdämpfung der Apparatur begrenzt. Weitere, aber gegenüber der mechanischen Anfälligkeit eher untergeordnete Limitierungen finden sich in der Qualität der analogen Signalverarbeitung aller im Tunnelstrom-Regelkreis eingebundenen elektronischen Komponenten (Verstärker und Filter) und der Genauigkeit der Übertragung der elektrischen Daten auf den zur Steuerung und Speicherung verwendeten Computer (Quantisierung der DA-Wandlung).

Lateral wird die Auflösung zum einen von der erreichbaren Positioniergenauigkeit der Sondennadel beeinflusst, zum anderen aber deutlich von der Geometrie der Tunnelspitze bestimmt. Binnig und Rohrer [14] haben in erster Näherung die Auflösung δ mit

$$\delta \sim 3\sqrt{R} \quad (2)$$

abgeschätzt, wobei R den Rundungsradius der Tunnelspitze darstellt. Tersoff und

Hamann [51, 52] haben ausser der Geometrie der Spitze ebenso die Austrittsarbeit ϕ der Probe miteinbezogen und für die laterale Auflösung l

$$l \sim 3\sqrt{r + d/2\chi} \quad (3)$$

mit

$$\chi = \sqrt{2m_e\phi/\hbar} \quad (4)$$

angegeben. r ist der Rundungsradius der als spärtsch angenommenen Spitze, d der Abstand zwischen Spitze und Probe.

Wie sich der Radius der Spitzenrundung und die Änderungen der Austrittsarbeit der Probe auf das Abbildungsvermögen auswirken, ist in Abildung 18 schematisch dargestellt.

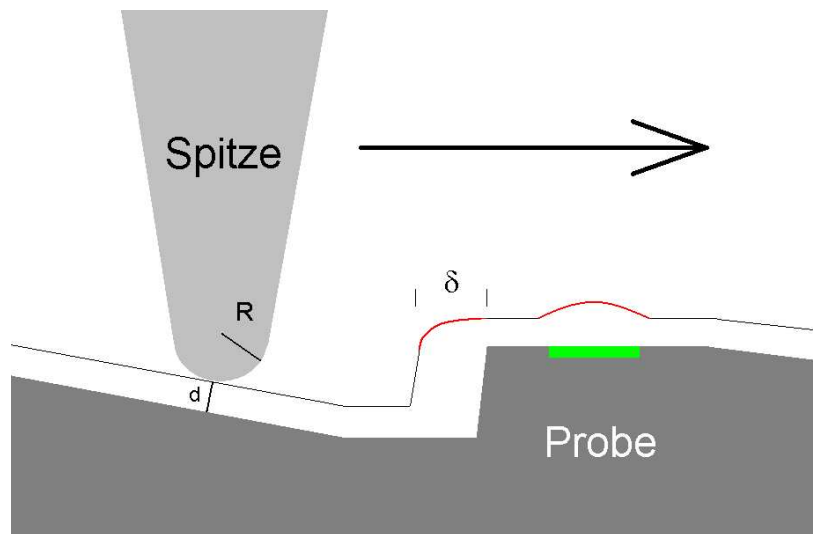


ABBILDUNG 18: Der Radius R der Spitze bestimmt die Auflösung δ . Ebenso tragen Unterschiede in der mittleren Auslösearbeit ϕ zu einer unsauberen Abtastung bei.

Man erkennt, wie eine scharfkantige Struktur der Oberfläche durch die halbkugelförmige Sondenspitze ähnlich rund wiedergegeben wird. Die Auflösung δ ist ein Maß dafür, wie scharf die Kante abgebildet werden kann.

Ebenso ist dargestellt, wie sich auf einem Bereich der Probe mit geringerer Austrittsarbeit (grün markiert) der Abstand von Spitze und Probe vergrößert. Damit wird

im Constant-Current-Mode der an dieser Stelle stärkere Stromfluss kompensiert. Im Constant-Height-Mode ist die Verfälschung der Abtastung qualitativ dieselbe. Durch den trotz gleichen Abstands verstärkten Tunnelstrom wird irrtümlich ein kleinerer Abstand von Spitze und Probe angenommen. Dies wiederum wird als Erhöhung der Topographie fehlgedeutet.

Im Sinne einer maximalen lateralen Auflösung ist die Verwendung von Sondenspitzen mit möglichst kleinem Rundungsradius anzustreben.

3.3.3.2 Asymmetrie der Spitze. In dem Maß, wie der Rundungsradius der Spitze die Auflösung beeinträchtigt, ist ebenso eine eventuelle Unsymmetrie der Spitze eine Ursache für Abbildungsfehler. Wie man in Bild 19 erkennen kann, wird die Erhebung auf der Probe aufgrund der asymmetrischen Form der Spitze an beiden Seiten entsprechend unterschiedlich abgebildet (rot). Die Kontur der Spitze faltet sich auf die Kontur der Probe.

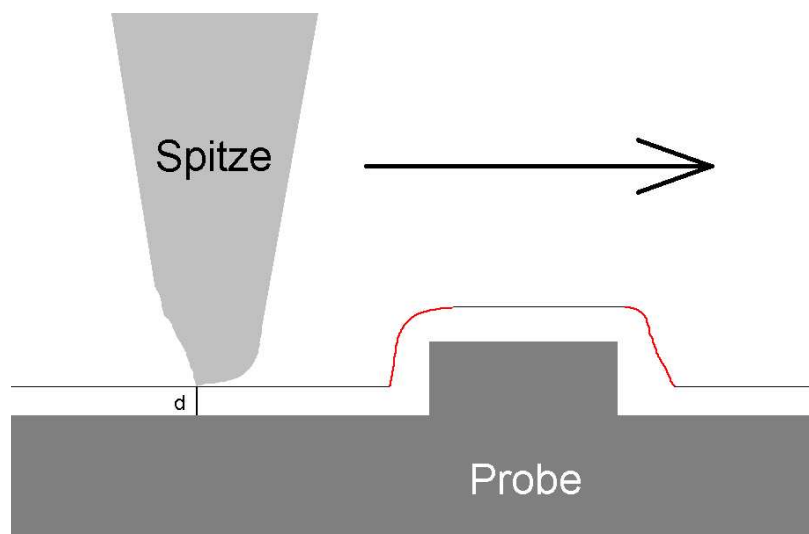


ABBILDUNG 19: Durch eine asymmetrische Spitze werden Konturen unsauber abgebildet.

Diese Art von Fehler wirkt sich besonders stark bei Proben mit extremen topographischen Erhebungen aus und läßt sich leider nie ganz ausschließen. In aller Regel lassen sich aber diesbezüglich vollkommen unbrauchbare Sondenspitzen aufgrund typischer Merkmale in den Topographieabbildungen erkennen und entsprechend aussondern.

Es gibt sogar erfolgreiche Bemühungen, aus den gemessenen Bilddaten die Spitzenkontur zu errechnen und die Bilder mithilfe der gewonnenen Daten zu korrigieren [53].

3.3.3.3 Regelcharakteristik. Da die vertikale Bewegung der Sondenspitze ausschließlich von der Konstantstromregelung gesteuert wird, geht die Charakteristik dieses Regelkreises direkt in die Abbildungsgenauigkeit ein.

Grundlegendes Problem eines jeden Regelkreises ist, daß immer erst nach einer Abweichung des Istwertes vom Sollwert der Messgröße (hier Tunnelstrom) durch eine Änderung der Stellgröße (hier mechanische Z-Verstellung) korrigierend eingegriffen werden kann. Das Maß der Korrektur wird im allgemeinen von zwei Regelparametern, dem Proportional- und dem Integralanteil des Reglers bestimmt. Der Proportionalanteil reagiert direkt (und somit proportional) auf die Differenz von Ist und Soll und führt zu einem der Differenz entgegengesetzten Korrektursignal. Um nicht unkontrolliert auf jede Winzigkeit zu reagieren und somit u.U. überzureagieren, summiert der Integralanteil des Reglers das Steuersignal innerhalb eines bestimmten vergangenen Zeitabschnittes auf und fügt dieses quasi zeitverschmierte Signal dem Ausgang hinzu, wodurch sich ein dämpfendes Moment im Regelprozeß ergibt. Dies bedeutet in der Praxis ein zeitlich verzögertes Ansprechen des Reglers, was durch geeignete Wahl der Parameter minimiert, aber nicht vollkommen ausgeschaltet werden kann. Die Verzögerung ist umso geringer, je schneller das langsamste Glied in der gesamten Regelschleife arbeitet.

Im Fall des Regelkreises für den Tunnelstrom ist das langsamste Element die mechanische Verstellung in z-Richtung.

Abbildung 20 zeigt, wie sich qualitativ die Regelverzögerung und der damit verbundene Ein- und Auswingsvorgang auf die Abtastung einer Oberfläche auswirkt.

Man kann erkennen, daß die vertikale Bewegung der Sondennadel jeweils beim Hinauf- und Hinunterfahren einer Oberflächenstruktur, hier einer Stufe, eine Verzögerung erfährt, an die sich ein bedämpftes Ausschwingen anschließt (rot). Die oben beschriebenen Regelparameter müssen auf die Scangeschwindigkeit und auf die zu erwartende Oberflächentopographie abgestimmt werden, um das Maß der Abtastverfälschung zu minimieren.

Da sowohl die Scangeschwindigkeit nicht beliebig gesenkt, und im Gegenzug die Regelempfindlichkeit nicht beliebig erhöht werden kann, ist das Zusammenspiel beider Größen ein Kompromiss, der die maximal erzielbare Abbildungstreue bestimmt.

3.3.3.4 Piezodrift und Hysterese. Im Bereich der Rastersondenmikroskopie werden nahezu ausschließlich Stellelemente verwendet, die auf dem Prinzip des Pie-

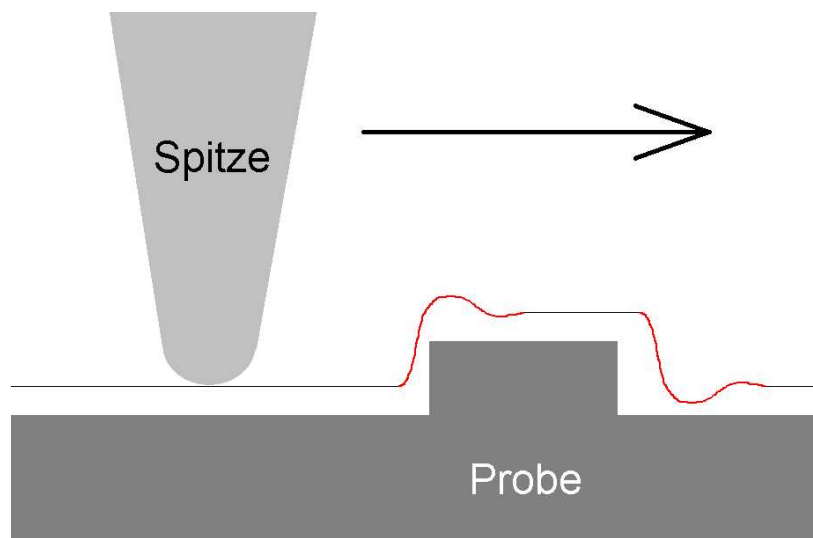


ABBILDUNG 20: Durch die Bedämpfung des Reglers werden Kanten unsauber abgebildet.

zoeffektes [17, 18] basieren. Man nutzt dabei die Längenänderung aus, die sich unter einer an das Element angelegten elektrischen Spannung einstellt. Die relative Änderung der Länge liegt bei den üblichen Spannungen bis einige hundert Volt im Bereich weniger Promille, wodurch sich absolute Bewegungen bis deutlich unter die Nanometergrenze ermöglichen lassen. Die eigentliche Auflösung wird letztendlich nur von der Signal/Rausch-Qualität der verwendeten Spannungsverstärker bestimmt.

Unübersehbare Nachteile von Piezoelementen sind sowohl das zur angelegten Spannung nichtlineare Dehnungsverhalten, als auch die Hysterese, die sich bei zyklischen Bewegungen beobachten läßt [29, 30]. Zusätzlich überlagert sich diesen Fehlern noch eine Kriechbewegung [31], die mit einer vergleichsweise langsamen Materialrelaxation vergleichbar ist.

Man kann diesen nachteiligen Materialeigenschaften damit begegnen, daß man entweder die Steuerspannungen der Piezos dem Hystereseverhalten entgegengesetzt vorentzerzt [32], oder daß man mithilfe entsprechend empfindlicher Positionsaufnehmer die wahre Auslenkung mißt und diese über eine Regelschleife auf die gewünschte Position einstellt.

Die Methode der Vorentzerrung hat einerseits den Vorteil, daß man keine Auflösungs- und Geschwindigkeitsnachteile in Kauf nehmen muß, man andererseits aber die wahren Auslenkungen nicht nachprüft und somit letzte Reste von Nichtlinearitäten nie auszuschließen sind. Die Langzeitdrift des Piezoelementes ist ebenso nicht korrigierbar. Demgegenüber ermöglicht die positionsgeregelte Variante durch die Regelschleifenverzögerung nur vergleichsweise geringere Scangeschwindigkeiten, die Linearität

und Hysteresefreiheit ist allerdings deutlich höher. Zudem sind solche Systeme praktisch driftfrei.

Die beschriebene Auswahl an möglichen systematischen Abtastfehlern macht deutlich, daß man vorliegende Topographiemessungen nie als identischen Oberflächenabbildung verstehen darf. Dies macht grundsätzlich eine Interpretation der Messergebnisse notwendig.

3.4 Tunnelspektroskopie

Neben der Abtastung der Topographie kann man bei einem Rastertunnelmikroskop auch den Tunneleffekt selbst dazu verwenden, zusätzliche Informationen über die untersuchte Oberfläche zu erhalten.

Der einfachste Fall ist dabei die Verwendung unterschiedlicher Tunnelspannungen beim Scanvorgang. Schon relativ früh wurde erkannt, daß es bei der Abbildung z.B. einer Si(7x7)-Oberfläche zu spannungsabhängigen Unterschieden im Kontrast kommt [15]. Diese und weitere Arbeiten [33, 34, 35, 36] zeigten schließlich, daß Strukturen in sehr hochauflösenden Rastertunnelaufnahmen nicht ohne weiteres z.B. Atomen zugeordnet werden können. Um die enthaltenen Informationen richtig zu interpretieren, ist es notwendig, nicht nur den Tunnelmechanismus, sondern auch die elektronische Struktur der Oberfläche und der Tunnelspitze genau zu kennen. Für den einfachsten Fall geht man zunächst von einer konstanten Zustandsdichte der Tunnelspitze aus.

3.4.1 Statische Tunnelspektroskopie

Will man die lokale Zustandsdichte $\rho(\vec{r}, E)$ (LDOS) der Probenoberfläche bestimmen, ist dazu die Messung des Tunnelstromes in Abhängigkeit der Tunnelspannung (Energie) notwendig. Diese Messung wird ohne Scanbewegung, dh. bei stehender Spitze durchgeführt. Dabei muß zusätzlich der Konstantstromregelkreis deaktiviert werden, um den Abstand Spitze-Probe während der Messung konstant zu halten. Folgende Beziehung [37]

$$I_T \sim \int_{E_F}^{E_F + U_{bias}} \rho(\vec{r}, E) T(E, U_{bias}) dE, \quad (5)$$

mit

$\rho(\vec{r}, E) =$ Zustandsdichte der Probe am Ort \vec{r} , und

$E_F =$ Fermienergie des Kontaktes mit niedrigerem Potential,

beschreibt die Abhängigkeit des Tunnelstromes I von der lokalen Zustandsdichte ρ , wobei die Transmissionswahrscheinlichkeit T [38] durch

$$T(E, V) = \exp \left\{ -\frac{4\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m_e(V(x) - E(x))} dx \right\} \quad (6)$$

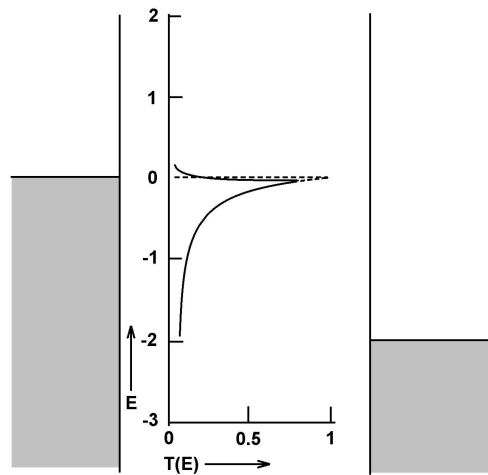


ABBILDUNG 21: Transmissionswahrscheinlichkeit qualitativ, nach [44]. Gepunktet für $T=0$. Der durchgezogene Graph zeigt die thermische Verbreiterung.

beschrieben wird, qualitativ illustriert in Abbildung 21 [44]. Die Grenzen x_1 und x_2 markieren dabei die effektive Breite der Tunnelbarriere [42]. Die lokale Zustandsdichte ist dann zugänglich, indem man anstelle der gemessenen I-U-Kennlinie dI/dU gegen U aufträgt [39, 40, 41].

Direkt meßbar wird LDOS, wenn man dI/dU unter Durchfahren des gesamten gewünschten Spannungsbereiches (Energiebereiches) bestimmt. Dabei wird mit hoher Frequenz die Tunnelspannung um einen kleinen Wert dU , typisch wenige mV moduliert, und dabei per Lock-In-Technik direkt die Stromänderung dI gemessen. Die Modulationsfrequenz muß dabei ausreichend hoch gewählt werden, damit die Stromschwankungen vom Konstantstromregler nicht ausgeglichen werden können. Je kleiner die Amplitude der Spannungsmodulation ist, desto genauer kann die LDOS bestimmt werden. Dennoch wird die LDOS nicht exakt abgebildet, da z.B. Faktoren wie die LDOS-Verteilung der Sondenspitze und die endliche Breite der Transmissionswahrscheinlichkeit nicht ausgeschaltet werden können.

Mit dieser Methode der Tunnelspektroskopie läßt sich punktuell die LDOS der Probenoberfläche bestimmen. Hat man über den gesamten Bildbereich das gleiche Material, kann diese Messmethode, an einem oder mehreren Punkten auf der Probe angewandt, u.U. schon die gewünschten Informationen über die gesamte Probe liefern. Wenn sich topographisch mehrere Zonen auf der Probenoberfläche unterscheiden lassen, kann in den jeweiligen Bereichen gezielt gemessen werden, wodurch evtl.

Unterschiede in der elektronischen Struktur erkannt werden können.

Erwartet man auf der Probe allerdings lokal unterschiedliche elektrische Eigenschaften ohne eine zugehörige topographische Unterscheidbarkeit, müßte man, um alle notwendigen Informationen zu sammeln, an jedem Bildpunkt einen vollen Messzyklus durchführen und alle Werte bzw. Messkurven aufzeichnen. Ein solches Vorgehen würde allerdings bei der typischen Zahl an Messpunkten pro Bild den vertretbaren Rahmen an Messzeit und vor allem an benötigtem Speicherplatz sprengen.

Man benötigt deshalb ein Verfahren, das es ermöglicht, während des Scans mit nur sehr wenig zusätzlichem Zeitaufwand auf jedem Scanpunkt Informationen über die elektrische Eigenschaften der gesamten Probe zu gewinnen.

3.4.2 Dynamische Tunnelspektroskopie - Der CITS-Modus

Wie im vorausgegangenen Kapitel beschrieben, ist es praktisch unmöglich, an allen Scanpunkten eine vollständige I-U-Kennlinie aufzunehmen. Dagegen würde es für viele Problemstellungen schon genügen, zB. zwei oder drei einzelne Werte aus der I-U-Kennlinie zu kennen. Die Tunnelstromstärken für verschiedenen diskrete Spannungswerte lassen sich mithilfe der sog. CITS-Messmethode bestimmen.

Die "Current-Imaging-Tunneling-Spektroskopie" Betriebsart, kurz CITS-Modus [43, 45], ist ein Oberbegriff für jegliche Messverfahren, bei denen entweder der Tunnelstrom oder beliebige aus dem Tunnelstrom ableitbare Messgrößen für eine zusätzliche Bilderzeugung neben der Topographie herangezogen werden. Man erhält, je nach Vorgehensweise bei der Messung, zeitgleich mit der Topographie eine oder mehrere weitere Abbildungen, die räumlich (x,y) denselben Probenbereich zeigen, allerdings aus der "Sicht" der zusätzlichen, in z-Richtung aufgetragenen Meßgröße.

Beim CITS-Modus wird die Verweildauer der Sondennadel über jedem Rasterpunkt dazu verwendet, nacheinander mehrere, u.U. voneinander vollkommen unabhängige Messungen durchzuführen.

Abbildung 22 stellt die zeitliche Struktur eines im CITS-Modus möglichen Messzyklusses schematisch dar.

In der Grafik ist durch den Pfeil der zeitliche Ablauf angedeutet. Zuerst bewegt sich die Sondennadel vom vorherigen auf den aktuellen Messpunkt (1). Während der sich darauf anschließenden notwendigen Wartezeit (2) wird der Abstandsregelung die Gelegenheit gegeben, den Ist-Wert des Tunnelstromes an den Soll-Wert anzugleichen und zu stabilisieren. Dies stellt sicher, daß die Ausgangsbedingungen für die nachfolgenden Messungen für alle Scanpunkte nach Möglichkeit gleich sind. Diese Phase ist natürlich auch bei reinen Topographiemessungen einzuhalten und entscheidet über die Genauigkeit, mit der die Topographie abgebildet wird.

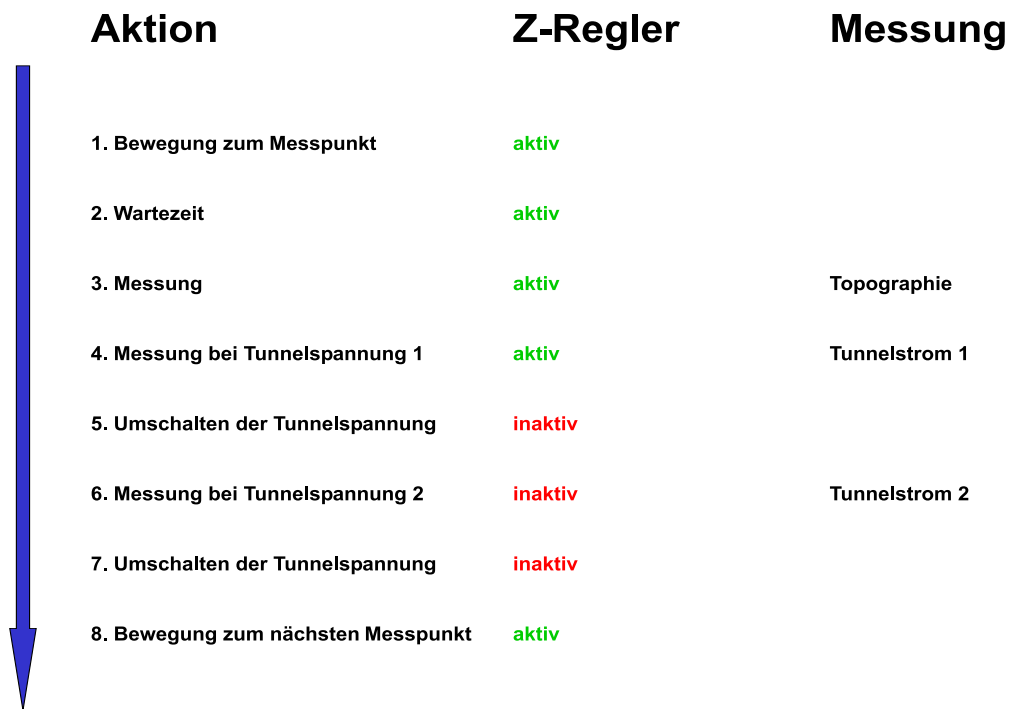


ABBILDUNG 22: Möglicher Verlauf einer CITS-Messung

Im nächsten Schritt (3) wird die Stellung des Abstandsreglers ausgelesen und dieser Wert als Höheninformation der Ortskoordinate zugeordnet. Darauf folgend kann z.B. der Tunnelstrom bei der voreingestellten Tunnelspannung 1 gemessen werden (4). Dies dient allerdings mehr einer zusätzlichen Kontrolle als einem echtem Informationsgewinn, denn solange die Tunnelstromregelung korrekt arbeitet, wird an dieser Stelle lediglich der vorgewählte Soll-Tunnelstrom ermittelt.

Nun besteht die Möglichkeit, den Tunnelstrom bei einer zweiten Spannung zu messen. Um dabei allerdings die Bedingungen der ersten Messung beizubehalten, muß für die weiteren Schritte die Stromregelung deaktiviert werden (im Diagramm "inaktiv"). Das stellt sicher, daß sich während des folgenden Messzyklusses der Abstand der Sondennadel zur Oberfläche gegenüber der ersten Messung nicht ändert. Dazu wird die Verbindung des Regelgliedes zur mechanischen Z-Verstellung aufgetrennt, und erst danach die Tunnelspannung umgeschaltet (5). Der sich jetzt einstellende Tunnelstrom bei der Spannung 2 kann wie zuvor bei Spannung 1 gemessen werden (6). Die Messwerte für Strom 1 und Strom 2 können anschließend je nach gewünschter Information weiterverarbeitet werden.

Bevor der Z-Regelkreis wieder aktiviert werden kann, muß zuerst auf die ursprüng-

liche Tunnelspannung 1 zurückgeschaltet werden (7). Danach wird der nächste Messpunkt angefahren (8).

Prinzipiell kann die Zahl unterschiedlicher Tunnelspannungen und damit Strom-Spannungs-Messwertpaare beliebig erhöht werden. Damit verlängert sich aber auch das Zeitfenster, in dem die Abstandsregelung deaktiviert bleiben muss (5 bis 7). Im Hinblick auf einen während der gesamten Messdauer möglichst konstanten Tunnelabstand darf der Regler aber nur so lange wie unbedingt nötig abgeschaltet bleiben. Deshalb sollten, abhängig von mechanischer Stabilität des Aufbaus und Abschirmung gegen äußere Einflüsse, nicht mehr als zwei Wertepaare auf einmal aufgenommen werden. Andernfalls muß man auf eine zwischenzeitliche Nachregelphase zurückgreifen.

Der oben beschriebene Ablauf stellt nur ein Beispiel für ein mögliches Messprozedere dar. In diesem Ablauf können weitere Punkte hinzugefügt oder weggelassen werden. Beispielsweise kann zugunsten einer noch kürzeren Verweildauer der Sondennadel über jedem einzelnen Messpunkt auch auf die Messung des Tunnelstromes 1 verzichtet werden. Das reduziert insgesamt die Dauer eines Scans und so wiederum den Einfluß äußerer Störgrößen auf das System.

Ein Punkt, der auf keinen Fall vernachlässigt werden darf ist der, daß tunnelspektroskopische Meßmethoden grundsätzlich keine nennenswerte Tiefensensibilität in die Probe hinein aufweisen. Die ermittelten Messdaten hängen vollkommen von der obersten Schicht des Probenmaterials ab, ja sogar einzelne adsorbierte Fremdatome können tunnelspektroskopische Messungen lokal verfälschen.

Um die Probe möglichst keinen Verunreinigungen auszusetzen, muß sowohl bei der Präparation der Proben, als auch weiterführend im Messbetrieb auf größtmögliche Sauberkeit geachtet werden.

Während topographische Messungen unter Beachtung obiger Punkte noch unter normalen atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden können, müssen spektroskopischen Messungen wenigstens im Hochvakuum stattfinden, um Wasser oder andere Adsorbate auf der Probe sicher ausschließen zu können.

4 Messapparatur

4.1 Einführung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das verwendete Rastertunnelmikroskop in Teilen neu entworfen und aufgebaut. So wurde im Wesentlichen eine neue Scan-einheit unter Verwendung eines kommerziellen Nanopositioniertisches konstruiert und ein Vakuumrezipient entworfen, der die gesamte Einheit aufnimmt und es so ermöglicht, Messungen unter Hochvakuumbedingungen durchzuführen. Des weiteren wurde die für die Messungen verwendete Software an die einzelnen Messmodi angepasst und Veränderungen an der Elektronikhardware durchgeführt, die auch zusätzlich um einige Komponenten ergänzt werden mußte.

4.2 Scan-Einheit

Kernstück des Rastertunnelmikroskops ist ein kommerzieller Nanopositioniertisch (Abbildung 23), der in der Lage ist, die für den Scanbetrieb notwendigen Bewegungen in alle drei Raumrichtungen auszuführen. Der maximale Verstellweg für alle Achsen beträgt $10\text{ }\mu\text{m}$, wobei eine Auflösung von $0,1\text{ nm}$ erreicht wird [54]. Die Stellpositionen für die drei Raumachsen werden dabei durch das Anlegen einer Steuerspannung an den zugehörigen Kanal des Spannungsverstärkers vorgegeben. Mit 0 bis 10 Volt läßt sich dabei der gesamte Verfahrensweg abdecken.

Die Besonderheit des verwendeten Systems besteht darin, daß die Raumposition des beweglichen Teiles des Positioniertisches (dunkelgrau) für alle drei Achsen durch kapazitive Sensoren erfaßt wird. Die Signale werden an den Spannungsverstärker zurückgeführt, in dem dann kanalunabhängige Regeleinheiten die an die Piezoaktoren anliegenden Spannungen korrigieren. Damit erreicht man sowohl eine Linearisierung der Bewegung zum vorgegebenen Stellsignal, als auch ein Auskorrigieren der Piezodrift, also ein Konstanthalten der Position für praktisch beliebig lange Zeiträume.

Abbildung 24 zeigt den Einfluß der Positionsregelung auf die Bewegung des Stellelementes. In der Grafik aufgetragen ist stellvertretend für alle Achsen die Position in x-Richtung gegen die am Spannungsverstärker angelegte Steuerspannung. Die rote und die grüne Kurve stellen das Hin- und Rückfahren ohne eingeschaltetes Regelsystem dar. Deutlich sichtbar ist, wie vom Piezoantrieb eine Hysterese durchlaufen wird. Im Gegensatz dazu zeigt für das geregelte System die blaue Gerade den linearen Zusammenhang von Steuersignal und angefahrener Position, der zudem unabhängig von der Bewegungsrichtung ist.

Die Regelung der Position ist dabei so genau, daß bei einer Auflösung von $0,1\text{ nm}$ eine Reproduzierbarkeit von besser 1 nm erreicht wird [54].

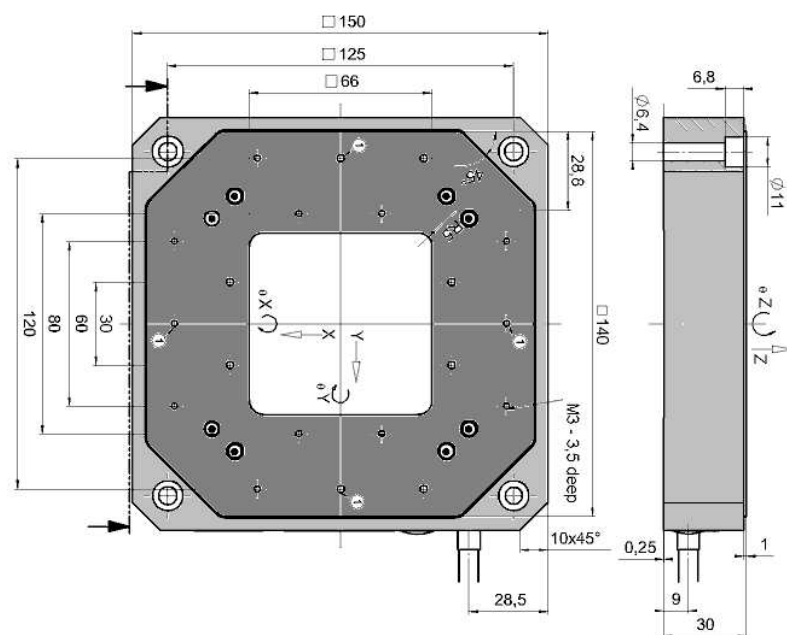


ABBILDUNG 23: Draufsicht und Seitenansicht des im Mikroskop verwendeten Nanopositioniertisches

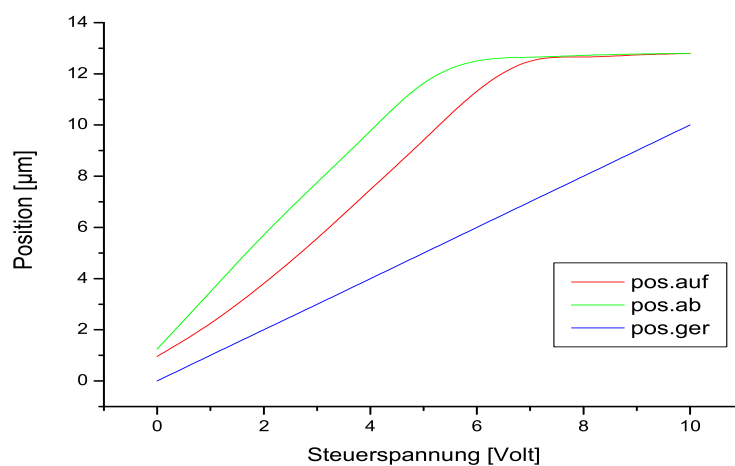


ABBILDUNG 24: x-Position des Stelltisches gegen die angelegte Steuerspannung, sowohl ungeregelt (rot, grün), als auch positionsgeregelt (blau)

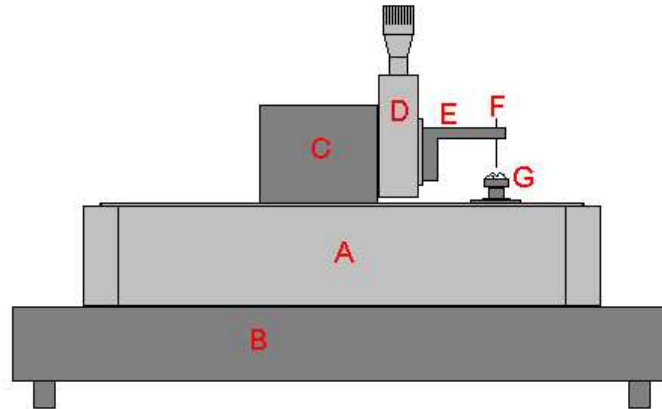


ABBILDUNG 25: Seitenansicht der Scaneinheit des Rastertunnelmikroskops

Abbildung 25 stellt eine Seitenansicht der Scaneinheit dar. Innerhalb dieser ist der beschriebene Nanopositioniertisch (A) auf einer Basisplatte (B) montiert. Diese trägt außerdem einen durch die mittlere Aussparung des Positioniertisches ragenden, massiven Metallblock (C), an dem ein mechanischer Verstellschlitten mit Mikrometergenauigkeit (D) befestigt ist. Mit dieser vertikalen Verstellung läßt sich der Nadelhalter (E) und damit die Sondennadel (F) auf die Probe (G) absenken. Diese wird von einem auf dem inneren Verstellrahmen des Positioniertisches montierten magnetischen Probenträger festgehalten. Die Basisplatte ruht kippelfrei auf drei Standfüßen.

Im Scanbetrieb ist die Sondennadel räumlich fest, während sich unter ihr die Probe der Rasterbewegung folgend sowohl horizontal, als auch im Rahmen der Abstandsregelung vertikal bewegt.

Diese Anordnung hat den Vorteil, daß die Sondennadel für einen Wechsel sehr gut zugänglich ist, ohne dabei die Probe zu beeinträchtigen. Zudem bleibt auch die Probe während des Scanbetriebes und zum Zeitpunkt der Nadelannäherung gut einsehbar. Die Rändelschraube der vertikalen Mikrometerverstellung (D) ist ungehindert von oben zugänglich, was den manuellen Annäherungsprozeß der Nadel an die Probe wesentlich erleichtert.

Abbildung 26 zeigt eine Nahaufnahme der Scaneinheit. Man sieht den Mikrometerschlitten und den L-förmigen Nadelhalter (schwarz) mit der Nadelklemme am vorderen Ende (Aluklötzchen). Darunter befindet sich eine Probe (goldfarben). Der weiße und der rote Draht sind Teil des Tunnelstromkreises. Die schwarze Zuleitung erdet ein Metallplättchen unterhalb der Probe, um diese gegen elektrische Felder

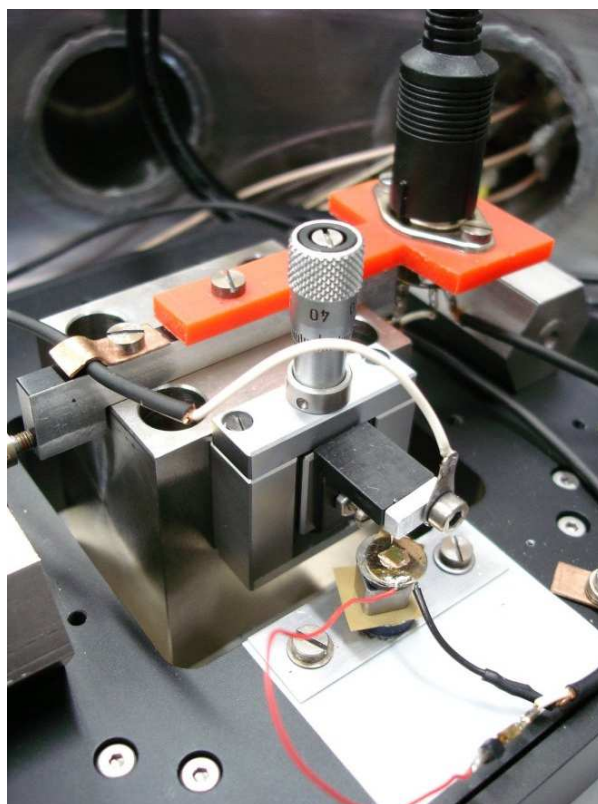


ABBILDUNG 26: Die Scaneinheit in Nahaufnahme.

des Scantisches abzuschirmen.

4.3 Vakuumrezipient

Tunnelspektroskopische Messungen sollten angesichts der dafür notwendigen Sauberkeit der Probenoberfläche ausschließlich unter Hochvakuumbedingungen durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde für das Rastertunnelmikroskop ein Vakuumrezipient entworfen.

Diese Komponente besteht im wesentlichen aus einem oben offenen Stahltopf, in dessen Innenraum die Scaneinheit eingesetzt werden kann. Abbildung 27 zeigt einen Querschnitt durch den Rezipienten mit darin befindlicher Scaneinheit (A). Am oberen Rand des Gefäßes liegt in einer Ringnut ein Vitondichtring (B), der zusammen mit dem abnehmbaren Glasdeckel (C) den Rezipienten abdichtet. Das Innere bleibt durch den Deckel weiterhin einsehbar.

Rings um den Zylinder befinden sich mehrere kurze Rohrstücke mit Anschlußflan-

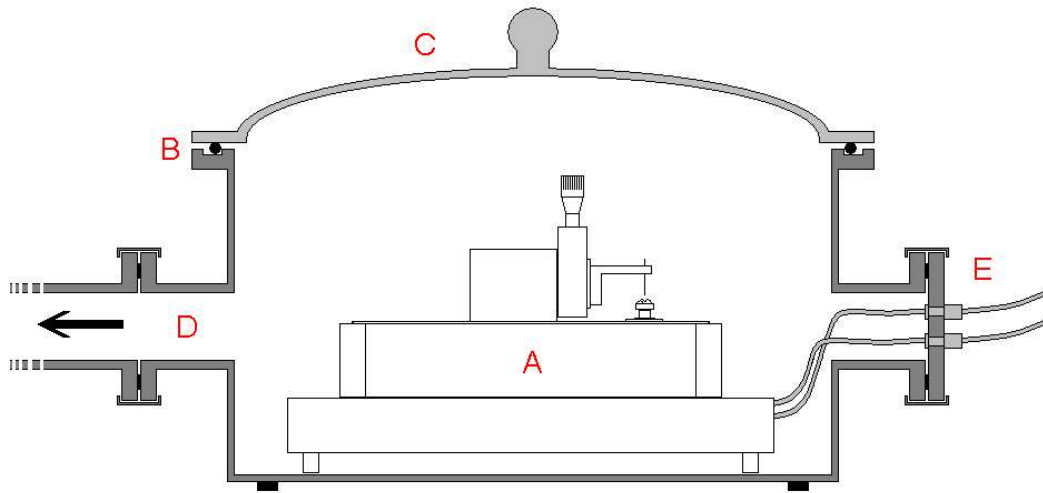


ABBILDUNG 27: Schnitt durch den Vakuumrezipienten

schen, an die sowohl Vakuumpumpe und Druckmeßgeräte (D), als auch luftdichte elektrische Versorgungen (E) angeschlossen werden können. Die Beschaltung des Nanopositioniertisches erfordert neun Zuleitungen, außerdem müssen die Tunnelstromverkabelung und eine Masseleitung vakuumdicht in den Rezipienten hineingeführt werden. Abbildung 28 zeigt eine Fotografie des Rezipienten mit der Scaneinheit im Inneren.

Besonderes Augenmerk mußte bei der Konstruktion auf das Abmildern der mechanischen Schwingungen gelegt werden, die die laufende Vakuumpumpe ohne entsprechende Massnahmen auf den Rezipienten überträgt. Abbildung 29 zeigt schematisch die Anordnung von Pumpe und Rezipient zueinander.

Der Rezipient (A) befindet sich auf einem stabilen Unterbau (B), der wiederum direkt auf dem Fundament des Gebäudes ruht. Gebäudeschwingungen, die üblicherweise in der Rastersondenmikroskopie eine unerwünschte Fehlerquelle darstellen, können dadurch nahezu ausgeschlossen werden.

Der verwendete Turbomolekularpumpstand (C) kann jedoch nicht direkt mit dem Rezipienten verbunden werden, da sowohl die hochfrequenten Vibrationen des Turboläufers, als auch die niederfrequenten Schwingungen der Drehschiebervorpumpe den störungsfreien Betrieb eines Rastertunnelmikroskopes verhindern.

Aus diesem Grund besteht die Verbindung zwischen Pumpe und Rezipient aus einem 2m langen, flexiblen Metallschlauch (D), der an mehreren Stellen fest mit einer

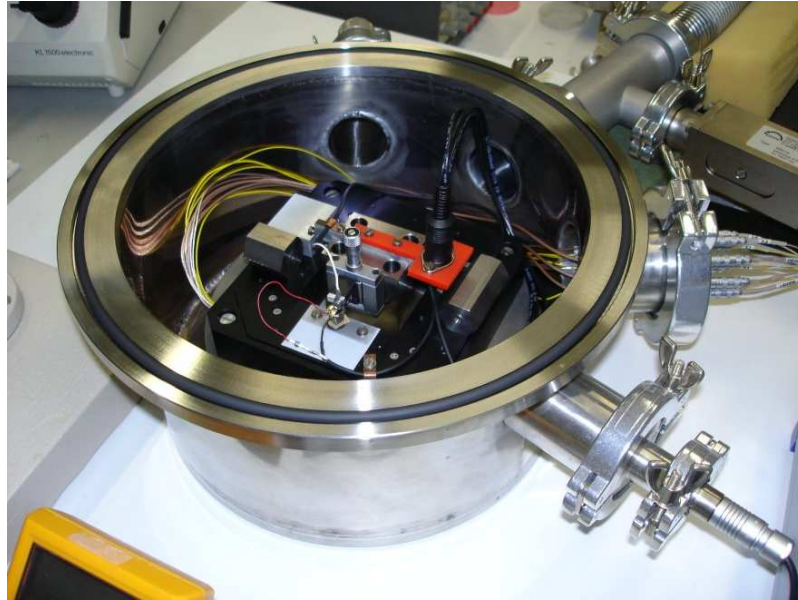


ABBILDUNG 28: Foto des geöffneten Rezipienten. Innen ist die Scaneinheit zu sehen.

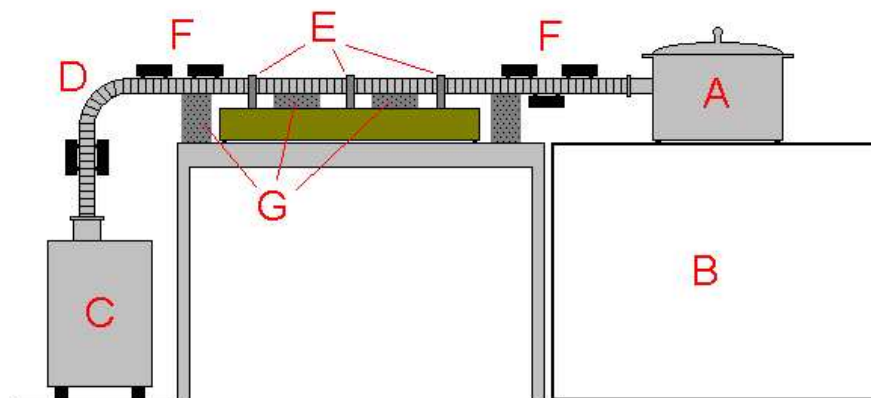


ABBILDUNG 29: Anordnung von Rezipient und Pumpe zur Abschwächung der von der Pumpe verursachten Schwingungen

Steinplatte verbunden ist (E). Die Platte hat eine Masse von ca. 40kg, was eine Bewegung des Vakuumschlauches an den Verbindungsstellen wirkungsvoll verhindert. Zusätzlich sind an mehreren Stellen Metallstücke am Schlauch befestigt (F), die durch ihre zusätzliche Masse die Ausbildung von Vibrationen auf der gesamten Schlauchlänge erschweren. Die restliche Schwingungsenergie wird dem System mit Stücken aus viskoelastischem Schaumstoff entzogen, die zwischen dem Schlauch und der Steinplatte eingeklemmt sind (G). In der Gesamtheit sind diese Maßnahmen so effektiv, daß am Rezipienten keine nennenswerten Vibrationen mehr festgestellt werden können.

Der Schlauch als Verbindungsstück zwischen Pumpe und Rezipient ist zwar hinsichtlich der Vibrationsdämpfung notwendig, stellt aber für die Vakuumerzeugung ein Hindernis dar. Insbesondere im molekularen Druckbereich ist die innere Geometrie des gesamten Vakuumgefäßes für die Pumpleistung von entscheidender Bedeutung. Aufgrund des ungünstig langen Schlauches kann innerhalb der Messkammer erst nach ca. 2-3 Stunden mit einem Restdruck von kleiner 10^{-4} mbar gearbeitet werden. Das Erreichen dieses Wertes sollte abgewartet werden, da im Druckbereich zwischen etwa 1 mbar und 10^{-3} mbar die Piezoelemente bei Anlegen einer elektrischen Spannung Schaden nehmen können und somit der Nanopositioniertisch nicht betrieben werden kann.

Die Abbildung 30 zeigt den Druckverlauf während des Abpumpens über der Zeit.

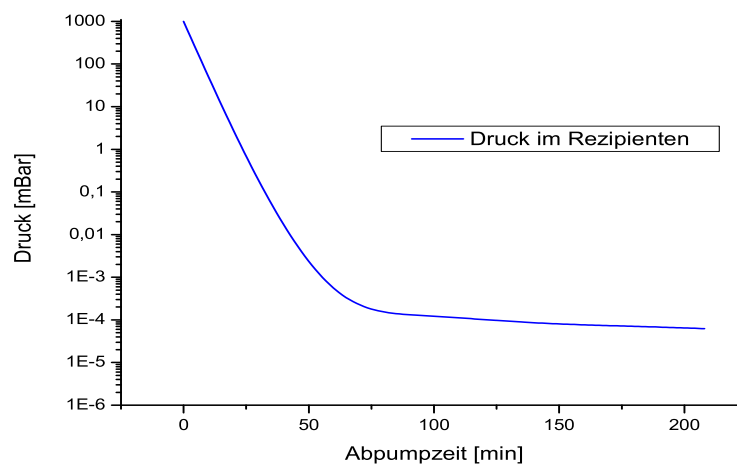


ABBILDUNG 30: Druck im Rezipienten während des Abpumpens. Nach ca. 2-3h ist der Druck klein genug, um mit den Messungen beginnen zu können.

Für die Druckmessung wird sowohl eine Pirani-, als auch eine Penning-Röhre verwendet. So kann der gesamte Bereich von Atmosphärendruck bis 10^{-8} mbar messtechnisch abgedeckt werden.

4.4 Prinzipschaltbild und Messmodi

Das verwendete Rastertunnelmikroskop ist aus einer größeren Zahl von Einzelkomponenten aufgebaut. Abbildung 31 soll einen Überblick geben über die wichtigsten Baugruppen und deren logische Verknüpfungen.

Die roten Verbindungen stellen den Tunnelstromkreis dar. In diesen eingefasst

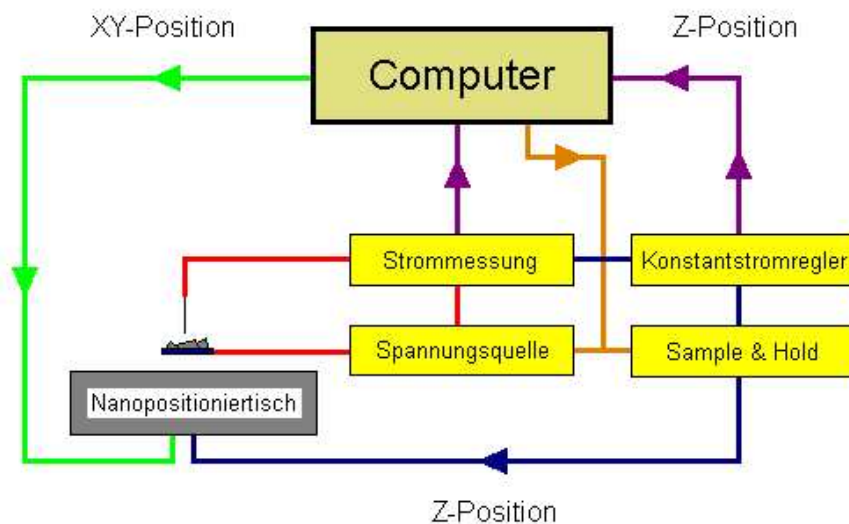


ABBILDUNG 31: Schematische Darstellung des elektrischen Schaltbildes

sind die Spannungsquelle und die Messung des Tunnelstromes. Der Wert für die Stromstärke wird an den Konstantstromregler übermittelt, dessen Ausgangssignal den Nanopositioniertisch in der Z-Koordinate steuert (blau). Dabei durchläuft das Signal allerdings eine Sample&Hold-Stufe, die es ermöglicht, den Ausgang unabhängig vom Eingang konstant zu halten. Damit kann der Tunnelabstand für Spektroskopiemessungen quasi eingefroren werden, obwohl sich während einer solchen Messung die Stromstärke ändert und der Konstantstromregler darauf reagiert.

Der Messablauf wird von einem Computer gesteuert, der mithilfe von Analog-Digital-Schnittstellen auf mehreren Kanälen gleichzeitig analoge Signale einlesen und ausgeben kann.

Während des Scanbetriebes werden die X-Y-Position an den Nanopositioniertisch übermittelt (grün) und Logiksignale ausgegeben (orange), mit denen sich sowohl die angelegte Tunnelspannung schalten, als auch die Sample&Hold-Stufe steuern lassen. Eingelesen werden die Werte für den Tunnelstrom und die Z-Position des Scantisches (lila).

Über die oben beschriebenen Grundkomponenten hinaus sind im realen Messaufbau noch diverse Filterstufen und Spannungsverstärker integriert, die aber nur für den praktischen Messvorgang wichtig sind. Auch können während der Messungen sämtliche Spannungswerte an Oszilloskopen mitverfolgt werden.

Die im Steuercomputer verwendete Software bietet die Möglichkeit, das Rastertunnelmikroskop in mehreren verschiedenen Messmodi zu betreiben.

Topographie:

Sowohl der Constant-Current, als auch der Constant-Height-Mode sind am verwendeten STM als Betriebsart zu Erfassung der Proben topographie möglich. Um im Constant-Height-Mode eine lineare Beziehung zwischen gemessenem Tunnelstrom und Topographieform zu erhalten, steht dafür ein Tunnelstromverstärker mit logarithmischer Kennlinie zur Verfügung.

Topographie und Spektroskopie:

Simultan zur Topographie kann über einen zweiten Eingangskanal am Computer die Stärke des Tunnelstromes aufgezeichnet werden. Es besteht dabei die Wahl zwischen der Aufzeichnung des Tunnelstromwertes bei einer vorgewählten Spannung, und einer Differenzmessung zweier Stromstärken bei zwei Spannungswerten. Um in dieser Betriebsart einen linearen Zusammenhang zwischen Stromstärke und aufgezeichnetem Signal zu erhalten, wird hierzu ein linearer Tunnelstromverstärker verwendet.

Strom-Spannungs-Messwerte:

Es können auch in eingeschränkter Form für einen konstanten Tunnelabstand Strom-Spannungs Wertepaare für verschiedene Tunnelspannungen aufgezeichnet bzw. bestimmt werden. Da diese Messungen nicht vom Computer gesteuert werden können, also quasi "manuell" durchzuführen sind, lassen sich entlang einer I-U-Kennlinie nur wenige diskrete Messwerte erfassen. Für reproduzierbare Aussagen über die lokale Zustandsdichte ($\sim dI/dU$) stehen damit zu wenige verwertbare Datenpunkte zur Verfügung.

Die Messwerte dienen somit im weitesten Sinne nur zur Orientierung bzw. lassen lediglich grobe qualitative Unterschiede zwischen verschiedenen Proben erkennen.

4.5 Tunnelspitzenherstellung

Da das schräge Abzwicken eines Drahtes, die vielerorts gebräuchliche Methode Sondenspitzen für Rastertunnelmikroskope herzustellen, nur für insgesamt sehr glatte Proben geeignete Spitzen liefert, müssen die für Rußproben verwendeten Spitzen in einem elektrochemischen Verfahren selbst hergestellt [19, 20, 23] werden. So wird eine nahezu konische Kontur der Spitzen erreicht. Abbildung 32 zeigt schematisch den Vorgang der Herstellung.

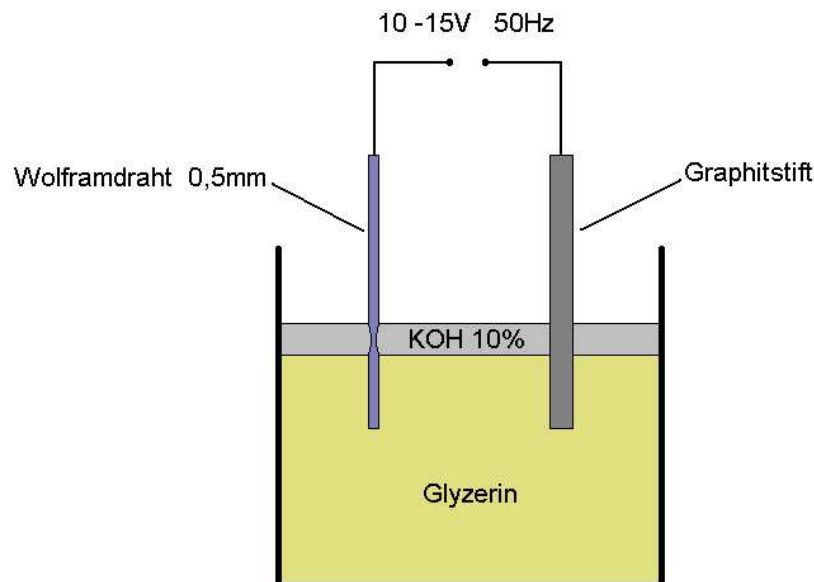


ABBILDUNG 32: Herstellung der Sondenspitzen aus Wolframdraht mithilfe eines elektrochemischen Verfahrens

Als Ausgangsmaterial dient Wolframdraht mit einem Durchmesser von 0,5mm, der in ein Glasgefäß mit Glyzerin und 10%iger KOH-Lösung gehängt wird. Die vorsichtig auf Glyzerin aufgebrachte KOH-Lösung kann aufgrund ihrer geringeren Dichte auf dem Glyzerin eine dünne Schicht (3-4mm) ausbilden.

Unter Verwendung eines Graphitstiftes als zweite Elektrode wird der Wolframdraht im Bereich der KOH-Lösung elektrolytisch unter Anlegen einer Wechselspannung von ca. 15 Volt abgeätzt. Dabei schnürt sich das Wolfram unter Bläschenbildung ein, bis die Schwerkraft den unteren Teil des Drahtes nach wenigen Minuten abreißt und im höherviskosen Glyzerin langsam und unbeschädigt zu Boden fallen

läßt. Sowohl diese untere, als auch die oben verbliebene Spitze sind prinzipiell als Tunnelspitze geeignet, sodaß auf diese Weise bei einem Ätzvorgang zwei Spitzen gewonnen werden.

Diese so erzeugten Spitzen weisen i.d.R. zwar außerordentlich kleine Krümmungsradien von wenigen nm auf, wären also zum Scannen gut geeignet, sind aber durch ihre sich stark verjüngende Form [21] äußerst empfindlich und werden zumeist schon beim Reinigen unbrauchbar. Durch sehr kurzes Nachätzen (wenige Sekunden in der Position des oberen Drahtstückes) bei stark reduzierter Spannung (unter 1V~) läßt sich eine konischere und damit unempfindlichere Form erzielen, während aber die geringen Rundungsradien praktisch erhalten bleiben. Die während des Ätzens erzeugten Gasbläschen bilden eine schwache Strömung des Elektrolytes gegen die Spitze, die für einen erfolgreichen Ätzvorgang wichtig ist [22], da ständig frische KOH-Lösung nachtransportiert wird.

Die Spitzen werden nach erfolgtem Ätzen in Reinwasser und Ethanol gespült und können nach dem Trocknen verwendet werden.

Obwohl eine jede Spitze vor dem Einsetzen in das Rastertunnelmikroskop zuerst mithilfe eines Lichtmikroskopes beurteilt wird, kann die endgültige Qualität und die erreichbare Auflösung erst während des Scanvorganges abgeschätzt werden. Nur lediglich ca. 10% aller hergestellten Spitzen bieten die gewünschten Eigenschaften.

4.6 Probenherstellung

Damit Ruß mit einem Rastertunnelmikroskop abgescannt werden kann, muß er zuerst auf einen elektrisch leitfähigen Probenträger aufgebracht werden.

Zu diesem Zweck wird eine kleine Menge (wenige mg) der zu untersuchenden Rußprobe in einem geeigneten Lösungsmittel wie zB. Toluol oder Ethanol (ca. 10ml) dispergiert und für etwa 30 Minuten einem Ultraschallbad ausgesetzt. Damit werden möglichst alle Agglomerate in der Suspension zertrümmert und der Ruß in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt.

Anschließend werden wenige Tropfen dieser Lösungsmittel-Ruß-Suspension auf ein Probenträgerplättchen aus HOPG (high oriented pyrolytic graphite) [55] (Größe typischerweise ca. 5x5mm) aufgebracht und dieses unter Vakuum für mehrere Stunden ausgeheizt, wobei sich das Lösungsmittel verflüchtigt und nur der Ruß zurückbleibt. Das HOPG-Plättchen, das seinerseits elektrisch kontaktiert ist, kann dann in die Scaneinheit des Tunnelmikroskopes eingebracht werden.

Die Graphitschichtung des HOPG bietet eine in großen Bereichen atomar glatte Oberfläche, weshalb sich beim Scanvorgang die aufgebrachten Rußteilchen sehr gut vom Probenträger unterscheiden lassen. Des weiteren ist die elektrische Leitfähigkeit

des HOPG-Materials für die Funktion des STM eine notwendige Eigenschaft.

Um das HOPG-Plättchen für eine neue Rußprobe vorzubereiten, kann mit einem Klebestreifen der schon vermessene Ruß abgezogen werden. Dabei werden allerdings viele hundert bis tausend Graphitlagen mitabgezogen. So steht danach zur Neupräparation wieder eine saubere und überwiegend atomar glatte Oberfläche zur Verfügung.

5 Messungen, Interpretation und Auswertung

Ziel der Arbeit war es, anhand verschiedener topographischer und tunnelspektroskopischer Messungen auf verschiedenen Rußtypen Informationen zu gewinnen, die zur Aufklärung der Wechselwirkung von Rußoberfläche mit Kautschukmakromolekülen und damit der Wirkung von Ruß als aktivem Füllstoff in Kautschuk beitragen.

So wurden Messungen auf insgesamt sechs verschiedenen Rußtypen und auf HOPG als Referenzsystem durchgeführt. Die Ruße bildeten dabei mit den Standardrußtypen N115, N220, N660 und N990 eine Reihe mit auf die Masse bezogen stetig schwächer werdenden Füllstoffeigenschaften. Zusätzlich wurden die graphitierten Varianten der Rußtypen N660 und N299 gemessen.

Alle nachfolgend angeführten Messungen wurden im Hochvakuum, dh. bei einem Druck von kleiner 10^{-4} mbar gemacht. So konnten durchgehend konstante Bedingungen und die Wasserfreiheit der Probenoberfläche garantiert werden.

5.1 Differenzstrommessungen

5.1.1 HOPG

Zuerst diente HOPG mit allgemein bekanntem Erscheinungsbild auf μm - und nm -Skala [56, 46] als Referenzsystem, um sowohl die grundsätzliche Funktion des neu aufgebauten Rastertunnelmikroskopes sicherzustellen, als auch Testmessungen im Differenzstrommodus durchführen zu können und dessen Funktionsweise kennenzulernen.

Grundidee der Anwendung der Differenzstrommethode auf Kohlenstoffvariationen ist, anhand eines signifikanten Unterschiedes in der differentiellen Leitfähigkeit von Kohlenstoff an einer bestimmten Stelle des Spannungsspektrums Orte zu unterscheiden, deren Bindungsstruktur entweder von sp^2 oder sp^3 Hybridisierung der Kohlenstoffatome dominiert wird.

Wie man anhand der Abbildung 33 [57] sehen kann, hat die differentielle Leitfähigkeit von HOPG bei einer Spannung von etwa 1,7V eine signifikante Erhöhung, die von delokalisierten π -Zuständen herrührt [37]. Diese Zustände sind charakteristisch für die ausschließlich in sp^2 -Hybridisierung gebundenen C-Atome innerhalb einer Graphitanordnung als C-Sechseringe. Drei der vier Valenzelektronen gehen mit den jeweils drei C-Nachbaratomen in einen Bindungszustand, während sich das vierte Elektron in einem delokalisierten Zustand befindet und so für die elektrische Leitfähigkeit von Graphit entlang der Basalflächen verantwortlich ist.

Wenn Kohlenstoffatome überwiegend oder ausschließlich in sp^3 -Hybridisierung gebunden sind, beispielsweise im Diamantgitter, fehlen diese delokalisierten Elektronen

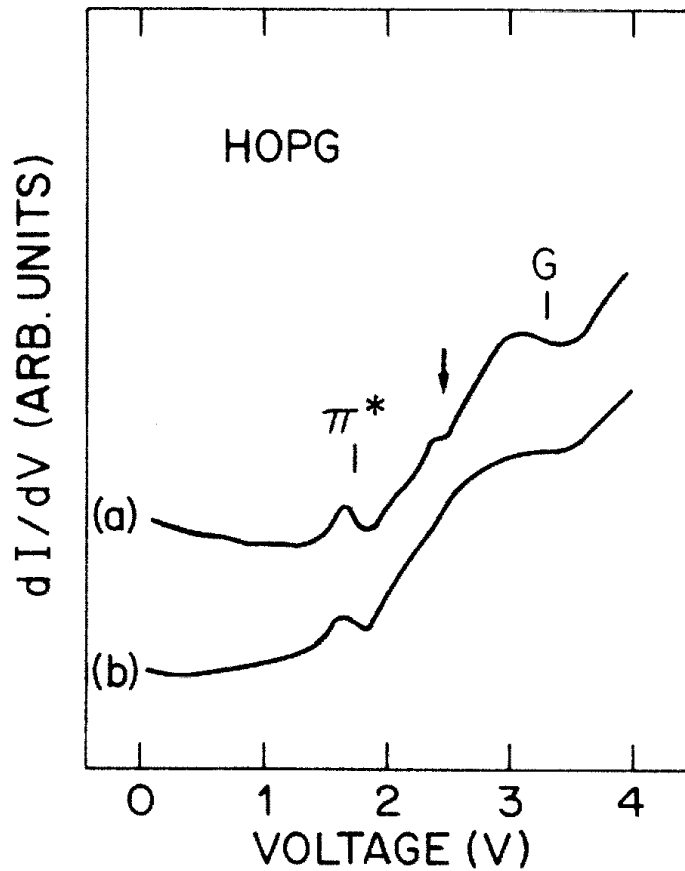


ABBILDUNG 33: Differentielle Leitfähigkeit der Oberfläche von HOPG, wobei die Kurven a) und b) auf unterschiedlichen Orten der Probe gemessen wurden. [57]

durch Einbindung als weiteres, kovalentes Bindungselektron zum vierten angrenzenden C-Atom. Die Erhöhung der Leitfähigkeit bei einer Energie von 1,7 eV wird somit nicht erwartet.

Wenn man die Leitfähigkeit der HOPG-Probe im Bereich einer Tunnelspannung zwischen 1,6 und 1,8 Volt untersucht, sollten sich sp²- und sp³-Hybridisierung anhand einer sich unterscheidenden Leitfähigkeit differenzieren lassen. Während man die sp²-Zustände sicher den glatten und atomar ungestörten Basalflächen zuordnen kann, erwartet man an gestörten Kanten oder Gitterfehlern einem maßgeblichen sp³-Anteil. Der Vorteil von HOPG als Probenmaterial für diese Messung besteht zudem darin, daß sich Basalflächen und Störungen in der Gitterstruktur schon in der Topographie sehr gut unterscheiden lassen und dadurch eine Zuordnung der spektroskopischen zu den topographischen Messdaten deutlich vereinfacht werden sollte.

Um den Spannungsbereich um 1,7V messtechnisch zu erfassen, muß aufgrund des sich aus der Spannungsabhängigkeit der Transmissionswahrscheinlichkeit (Gleichung 6) für Tunnelelektronen ergebenden Energiefensters eine Tunnelspannung von etwa 1,8 Volt gewählt werden.

Üblicherweise ermittelt man den Messwert einer Stromdifferenzmessung aus der Differenz von zwei Tunnelströmen bei zwei verschiedenen Tunnelspannungen. Im vorliegenden Fall ist die eine der beiden Stromstärken diejenige, bei der die Topographiemessung stattfindet. Durch die Randbedingung der Messung im Constant-Current-Mode wird dieser Stromwert durch die Abstandsregelung konstant gehalten, wodurch auf dessen Erfassung als Messwert zugunsten einer schnelleren Messung verzichtet werden kann. Aufgezeichnet wird somit lediglich die Stromstärke bei der zweiten Tunnelspannung (1,8V) bei festgehaltenem Tunnelabstand.

Die Abbildungen 34 und 35 zeigen den Verlauf einer topographische Stufe auf frisch abgezogenem HOPG. Die Seitenlänge des Scans beträgt 3990nm, sowohl topographische, als auch spektroskopische Abbildung sind nicht geglättet.

Die Topographie (Abbildung 34) wurde gemessen bei einer Tunnelspannung von 300mV und einem Tunnelstrom von 5nA. Die Höhe der Stufe im HOPG beträgt etwa 30nm, was etwa 85 Graphitlagen entspricht. Man erkennt durch die massive Vergrößerung des Tunnelabstandes auf der Stufe eine bei der Messspannung von 300mV lokal erhöhte Tunnelleitfähigkeit (Constant-Current-Mode). Dadurch erscheint die Stufe als aufgesetzter Wulst. Im mittleren Bereich des Bildes deutet sich eine Doppelstufe an.

Bei festgehaltenem Tunnelabstand und dem Wechsel zu 1,8 Volt ist allerdings der Tunnelstrom (Abbildung 35) genau im Bereich der Kante im Vergleich zur Basalebene signifikant geringer, was sich im Strombild als Graben im Plateau konstanten Stromes abzeichnet. Die Messung der Stromstärke ist willkürlichen Einheiten aufgetragen, die Falschfarbenscala nicht geeicht.

Auffällig ist dabei die schmale Erhebung in der Mitte des Grabens, was die aus der Topographie zu erahnende Doppelstufe bestätigt.

Der nach der Umschaltung auf 1,8 Volt vergleichsweise hohe Tunnelstrom und die damit verbundene sehr ausgeprägte Reglerantwort auf jedem Messpunkt bedingt nach dem Zurückschalten der Spannung ein besonders langes Wartezeitfenster zwischen den einzelnen Scanpunkten, in dem sich das Regelgleichgewicht wieder einstellen kann. Die Vorwahl der Tunnelspannung für die Topographiemessung auf vergleichsweise hohe 300mV und des Sollstromes auf niedrige 5nA erscheint geeignet, die Situation zu entschärfen, da sich dadurch das Verhältnis der beiden Stromstärken bei 300mV und 1,8V verkleinert und das Stromniveau insgesamt gesenkt wird. Dies

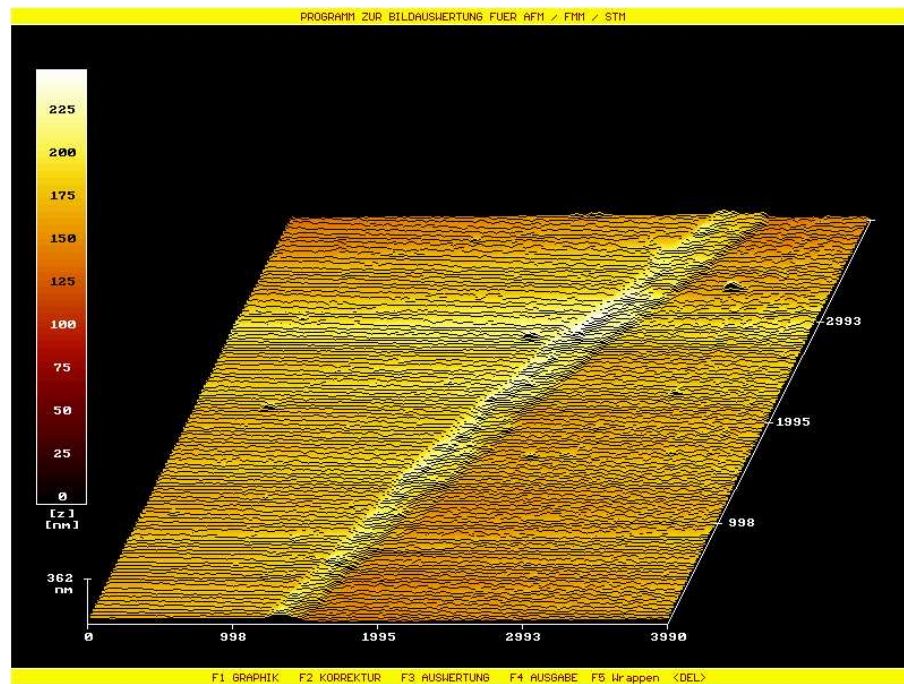


ABBILDUNG 34: Stufe auf HOPG mit einer Höhe von etwa 30nm.

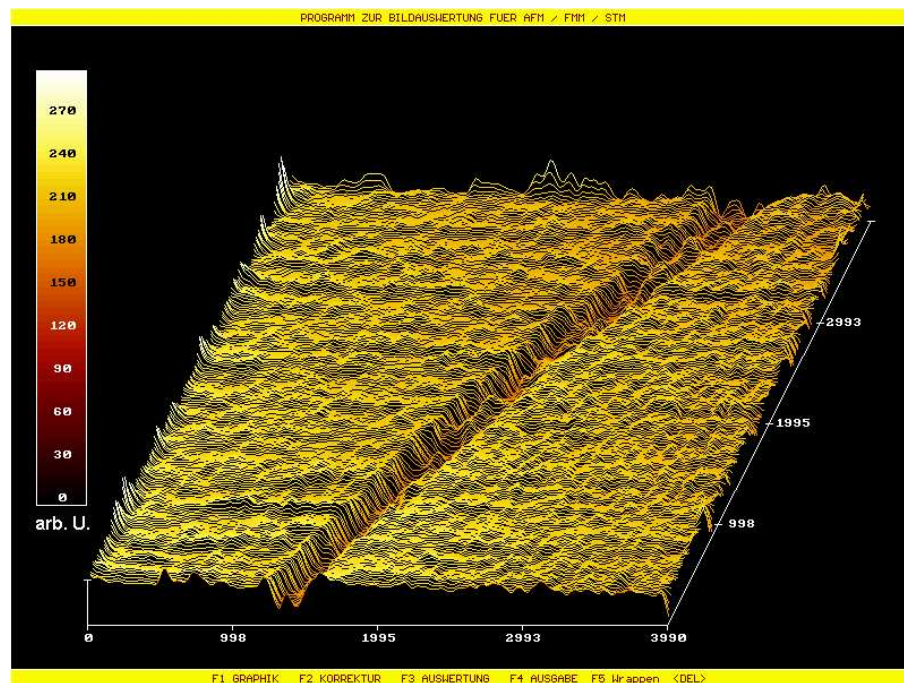


ABBILDUNG 35: Stromstärke (arb.U.) bei 1,8V Tunnelspannung und konstantem Tunnelabstand.

trägt allerdings aufgrund des vergrößerten Tunnelabstandes zu einer unnatürlichen Abbildung der Oberfläche bei, was an dem besonders stark ausgeprägten Wulst auf der Stufe zu sehen ist. Die insgesamt sehr glatte Topographie von HOPG ermöglicht in einem weiten Bereich eine unkritische Wahl der Regelparameter für die Abstandsregelung.

Aus den notwendigen sehr langen Wartezeitfenstern zwischen den Bildpunkten resultiert dennoch eine Messzeit von mehr als 40min für eine Aufnahme.

Aus der CITS-Messung auf HOPG geht hervor, daß der Stufe gegenüber der ungestörten Basalfläche eine Verringerung des Anteils an sp²-Bindungszuständen und eine Erhöhung an sp³-Zuständen zugesprochen werden kann. Dies wird von Ergebnissen auf der Basis anderer Messmethoden bestätigt [58].

Die vorliegende Messung stellt außerdem die Funktion des Rastertunnelmikroskopes unter Beweis.

5.1.2 N299 graphitiert

Als nächstes Probenmaterial wurde der Rußtyp N299 in vollständig graphitierter Form verwendet. Der Ruß N299 hat mit 20-25 nm dieselbe Primärteilchengröße wie der Standardtyp N220, ist aber deutlich höher strukturiert, d.h. auf der Größenordnung der Aggregate stärker verzweigt. Durch die Graphitierung (Kapitel 2.4) hat die Kristallitstruktur die Möglichkeit auszuheilen und zu sehr viel größeren Bereichen ohne Gitterstörungen zusammenzuwachsen. Dadurch ist, wenigstens auf der Längenskala einiger nm, eine gewisse Ähnlichkeit zur Oberfläche von HOPG gegeben. Dieser Umstand soll den Übergang von HOPG zu einer Rußprobe und die Interpretation der Messergebnisse erleichtern. Zusätzlich ist die Oberflächenbeschaffenheit von graphitierten Rußen, insbesondere von N299-graphitiert, aus vorangegangenen Arbeiten bekannt [3, 59, 60].

Die Abbildungen 36 bis 39 zeigen topographische Abbildungen (35nm) des Rußes N299-graphitiert und die entsprechenden Aufzeichnungen des Tunnelstromes bei einer Tunnelspannung von 1,8V und festgehaltenem Tunnelabstand. Alle Bilder sind einmal geglättet.

In den Topographiebildern (36 und 38) fällt die für einen graphitierten Ruß typische Oberflächenstruktur auf. Es sind sehr glatte Stellen mit Ausdehnungen im Bereich mehrerer nm zu erkennen, unterbrochen von Stufen, ebenso einige nm hoch. Diese glatten Oberflächen deuten auf, durch den Tempervorgang erzeugte, durchgehende Graphitebenen hin (siehe Kapitel 2.4). Die ebenen Zonen sind auch über die Stufen hinweg klar zueinander orientiert, was darauf schließen läßt, daß die kristalli-

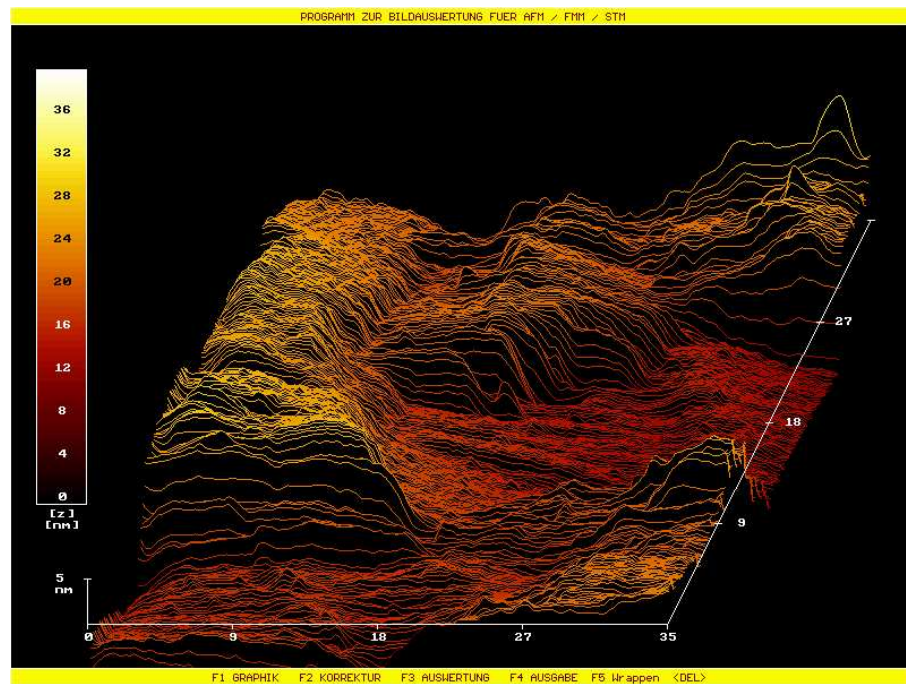


ABBILDUNG 36: Topographische Abbildung von N299-graphitisiert, Seitenlänge 35nm

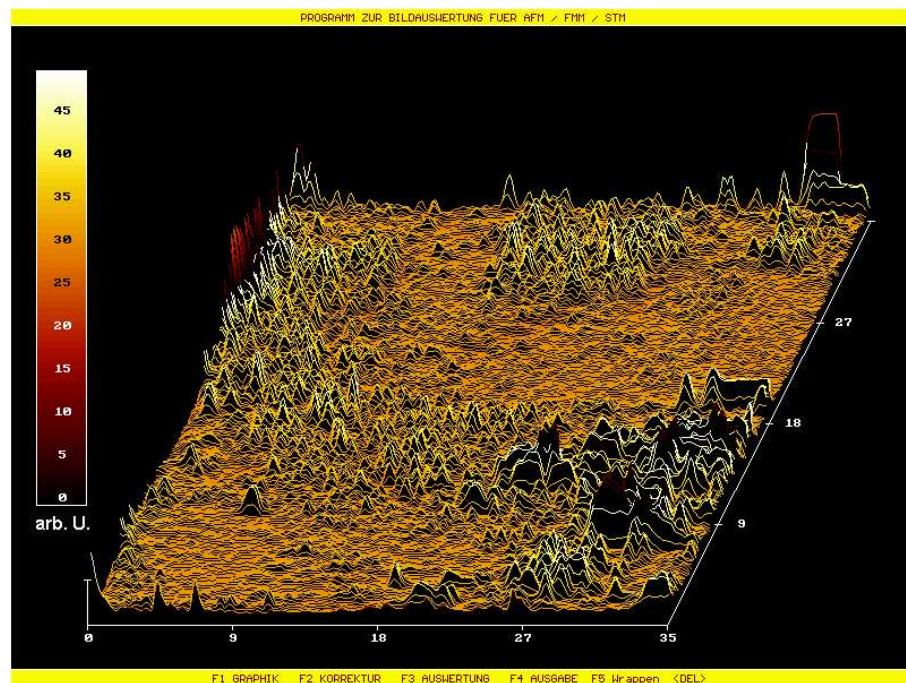


ABBILDUNG 37: Stromstärke (arb.U.) bei 1,8V Tunnelspannung und konstantem Tunnelabstand.

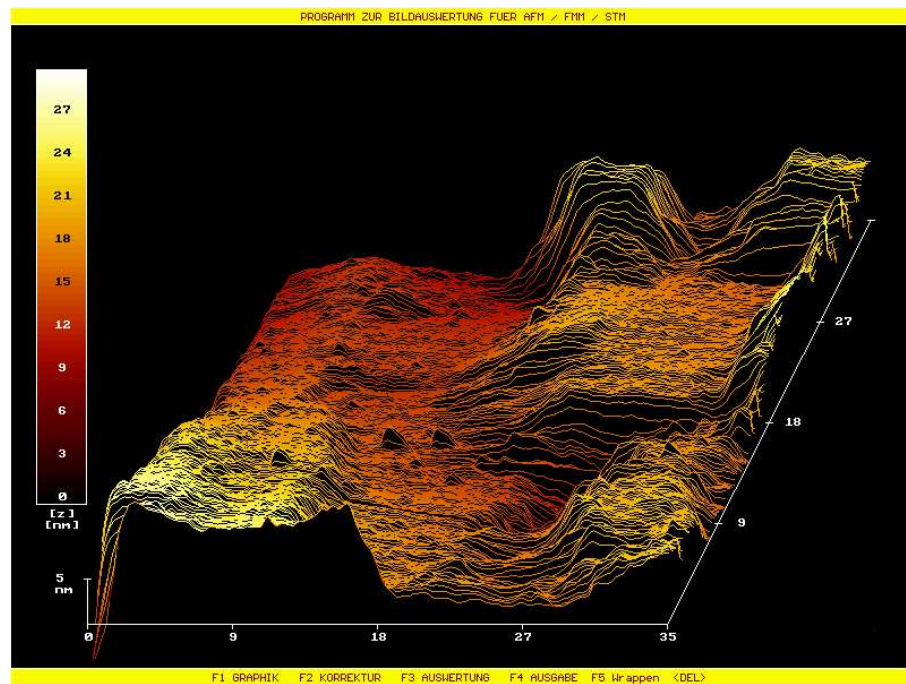


ABBILDUNG 38: Topographische Abbildung von N299-graphitisiert, Seitenlänge 35nm

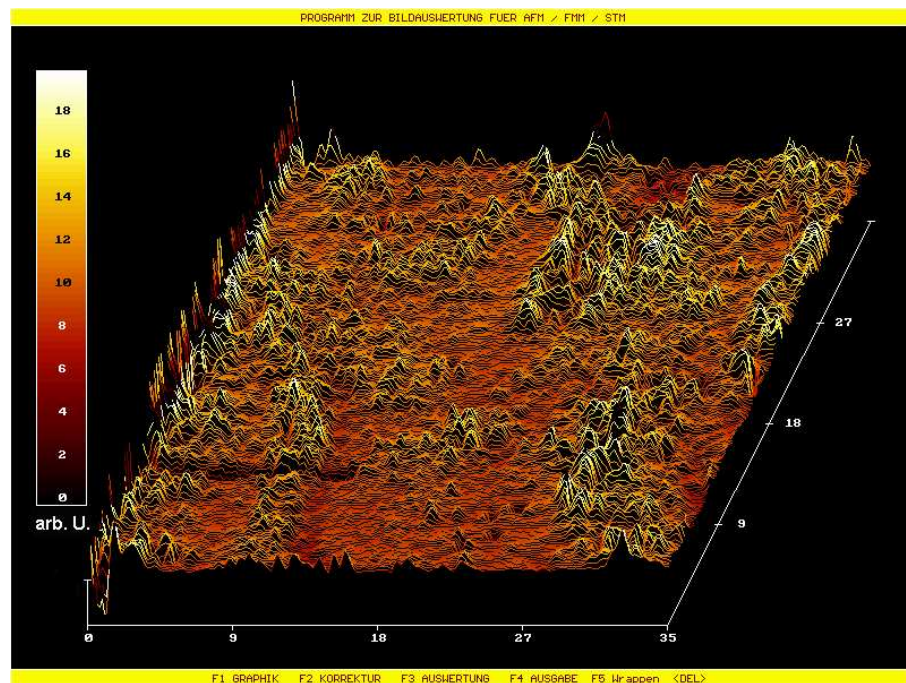


ABBILDUNG 39: Stromstärke (arb.U.) bei 1,8V Tunnelspannung und konstantem Tunnelabstand.

ne Ordnung sich über einen weitaus größeren Bereich als nur die Bildmaße erstreckt.

Da Ruß auf der Substratoberfläche nicht fest gebunden ist und die Oberfläche von Kohlenstoffproben schon auf leichte Krafteinwirkungen [61, 62, 63, 64] sehr empfindlich reagiert, muß zugunsten einer nur minimalen mechanischen Belastung der Probe die Dauer eines kompletten Scans so kurz wie möglich gewählt werden. Aus diesem Grund darf sowohl die Scangeschwindigkeit nicht zu niedrig sein, als auch sollte ein mehrmaliges Abscannen derselben Probenstelle vermieden werden. Sich ablösende Rußpartikel können ansonsten die Sondenspitze verunreinigen und so entweder für ungewollte Artefakte in den Messdaten sorgen oder eine höher aufgelöste Abbildung der Oberfläche gänzlich verhindern. Als Erfahrungswert sollte ein einzelner Scan auf einer Rußprobe die Zeitdauer von wenigen Minuten nicht überschreiten.

Diese im Gegensatz zu HOPG deutlich kürzere mögliche Scandauer kann wirkungsvoll nur durch Einkürzen der Wartezeitfenster erreicht werden, die nach dem Umschalten der Tunnelspannung zur Stabilisierung des Z-Regelkreises abgewartet werden. Diese Zeitfenster, jedes für sich nur einige ms lang, bestimmen maßgeblich die Gesamtdauer eines Scans.

Um trotz der gegenüber HOPG deutlich rauheren Rußtopographie eine höhere Abtastgeschwindigkeit zu ermöglichen, muß die Charakteristik der Z-Regelung beschleunigt werden (Kapitel 3.3.1). Die Parameter des Reglers werden im Allgemeinen dadurch angepasst, daß der Proportionalteil höher und der Integralteil niedriger gewählt werden. Um den ungewollten Reglerauschlag beim Umschalten auf eine höhere Tunnelspannung dann nicht zu groß werden zu lassen, sind den Parameterwerten jedoch Grenzen gesetzt. Die Einstellung der Regelparameter bedeutet somit immer einen Kompromiß aus Schnelligkeit zugunsten einer zufriedenstellenden Topographieabtastung und Dämpfung für eine kontrollierte spektroskopische Messung. Zusätzlich muß über die Wartezeitfenster die Scangeschwindigkeit und damit die Dauer eines Scans an die Empfindlichkeit der Probenoberfläche angepasst werden.

Um auf der im Vergleich zu HOPG rauhen Rußoberfläche eine zufriedenstellende topographische Auflösung zu erreichen, darf für die Topographiemessung eine nicht zu große Spannung verwendet werden, da sonst aufgrund des sehr klein vorgewählten Sollstromes der Tunnelabstand zu stark anwächst und so topographische Details nicht erfasst werden.

Die Randbedingungen auf Ruß als Probenmaterial sind demnach für spektroskopische Messungen erheblich ungünstiger als auf HOPG.

Die Abbildungen 37 und 39 des Tunnelstromes wurden wie Abbildung 35 bei einer Tunnelspannung von 1,8V mit dabei abgekoppeltem Regelkreis aufgenommen und einmal geglättet. Die Gesamtdauer eines Scans liegt bei ca 6min.

Während in der Messung auf HOPG sich offenbar kristallin gestörte Zonen durch einen verminderten Stromfluß bei einer Spannung von 1,8V unterscheiden, sind in

der Abbildung auf Ruß Bereiche erkennbar, in denen sich der Tunnelstrom unkontrolliert stark ändert. Diese unruhigen Bereiche erscheinen in Abbildung 37 nicht an eindeutigen Merkmalen der Topographie wie Kanten oder Stufen, sondern ziehen sich unabhängig davon durch den Bildbereich und treten sowohl auf ebenen Flächen, als auch auf nicht glatten Bereichen auf. Aus der Tatsache, daß es zusammenhängende und zur Scanbewegung nichtorientierte Bereiche sind, die diese Störung zeigen, kann ein zufällig auftretendes oder durch den Scan selbst hervorgerufenen Artefakt ausgeschlossen werden.

In Abbildung 39 läßt sich erkennen, daß sich unruhige Bereiche außer auf glatten Stellen mitunter ebenso an Stufenkanten lokalisieren lassen. Dabei tritt der Effekt gleichermaßen an ansteigenden und abfallenden Stufen auf. Im Bildvordergrund links ist der Effekt noch vor Erreichen der abfallenden Stufe erkennbar, weshalb eine fehlangepasste Regelung dafür nicht die Ursache sein kann.

Eine Erklärung für diese Stromschwankungen findet sich im Messablauf.

Aufgrund der reduzierten Verweildauer der Sondennadel auf jedem Bildpunkt bleibt weniger Zeit dafür, nach der Spannungsumschaltung ein Regelgleichgewicht für die Strom-Abstands-Regelung abzuwarten. Dies führt dazu, daß z.B. bei einer Erhöhung der Leitfähigkeit der Regler den dadurch erhöhten Strom in der verfügbaren Zeit u.U. nicht wieder auf den Sollwert korrigieren kann. Der im 1,8V Messfenster dazu nochmals deutlich erhöhte Strom ist demzufolge gegenüber dem im ausgeglichenen Zustand gemessenen Wert weiter erhöht und zeigt sich im Strombild als Peak. Die sich anschließende, verkürzte Regelphase ist danach nicht ausreichend, um bis zum nächsten Scanpunkt wieder den korrekten Tunnelstrom und Tunnelabstand herzustellen. In der Folge sind die Ausgangsbedingungen für den jeweils nächsten Scanpunkt anders. Bisweilen wird der Abstand zwischen Sonde und Oberfläche sogar für das Aufrechterhalten eines Tunnelstroms zu groß. Der fehlende Stromfluß erzeugt dann eine starken Reglerantwort nach unten auf die Oberfläche zu, für deren Ausregelung wiederum keine Wartezeit zur Verfügung steht.

Obwohl die Sondenspitze insgesamt der Probenoberfläche derart folgen kann, daß eine Topographieabbildung weiterhin möglich ist, läßt sich das Verhalten der Z-Regelung auf jedem einzelnen Scanpunkt unter den beschriebenen Umständen nicht vorhersagen und kann als chaotisch bezeichnet werden. Dieser andauernde Regelprozeß pflanzt sich fort und beeinflußt entscheidend die Strommessung bei 1,8V, bei der sich durch die beschriebenen Umstände keine stabilen Messbedingungen ergeben. Dies führt dazu, daß in diesem Messfenster nur sich zufällig ergebende Werte für die Stromstärke gemessen werden.

Einzig ein deutliches Verlangsamen des Scanvorganges durch ein gezieltes Verlängern der Wartezeitfenster vermag die Abtastung zu stabilisieren, erzeugt im Gegenzug jedoch die oben beschriebenen Probleme aufgrund der labilen Rußoberfläche.

Mit den vorliegenden Informationen über die Randbedingungen während der Messungen kann gefolgert werden, daß die auffälligen Störungen in den Strombildern zwar aus einzeln betrachtet zufälligen Messwerten resultieren, aber gleichsam ein durch eine Oberflächeneigenschaft selbst hervorgerufenes Artefakt sind. Der beobachtete Effekt läßt sich durch eine an diesen Stellen deutlich erhöhte Leitfähigkeit erklären.

Auf der HOPG-Probe kann man erhöhte Leitfähigkeit an den Störungen bzw. Stufen im Kristallgefüge erkennen, was den Schluß zuläßt, daß ebenso auf Ruß Störungen im Kristallgitter für die erhöhte Leitfähigkeit verantwortlich sein können.

Die Messmethode der Differenzstrommessung bzw. der Tunnelstrommessung bei einer zweiten, mitunter deutlich höheren als die Topographiemessspannung, hat sich auf Ruß als nicht praktikabel gezeigt. Die notwendigen Voraussetzungen für eine sichere Spektroskopiemessung sind mit der von den labilen Rußoberfläche geforderten geringen mechanischen Belastung der Probe nicht vereinbar. Die auf HOPG mögliche sehr geringe Scangeschwindigkeit kann auf Ruß nicht aufrechterhalten werden, ohne die Probe zu beschädigen.

5.2 Strommessungen

Differenzstrommessungen, wie oben beschrieben, sind aufgrund der notwendigerweise sehr geringen Scangeschwindigkeit auf den mechanisch empfindlichen Rußproben nicht durchführbar. Um auf Ruß trotzdem aussagekräftige Informationen über systematische Zusammenhänge zwischen topographischen und spektroskopischen Messdaten zu erlangen, muß die Messmethode derart abgeändert werden, daß eine deutlich höhere Abtastgeschwindigkeit möglich wird.

5.2.1 HOPG

Um von den selben Bedingungen wie bei den Differenzstrommessungen auszugehen, wurde wiederum HOPG als Referenzprobenmaterial verwendet. Diesmal wurde versucht, bei vertretbar höheren Scangeschwindigkeiten ohne den störenden Einfluß einer Spannungsumschaltung durch vielfältige Variation der sonstigen Messparameter einen Zusammenhang zwischen topographischen Gegebenheiten und dem Aufgezeichneten Strombild zu finden. Mögliche Scanartefakte, wie z.B. Kapitel 3.3.3.3 beschrieben, müssen dabei allerdings unter allen Umständen ausgeschlossen werden können.

Abbildung 40 zeigt eine Aufnahme einer HOPG-Oberfläche mit einer Seitenlänge von $4,9\ \mu\text{m}$. Die Tunnelspannung der Topographiemessung beträgt 31mV , der Strom ist

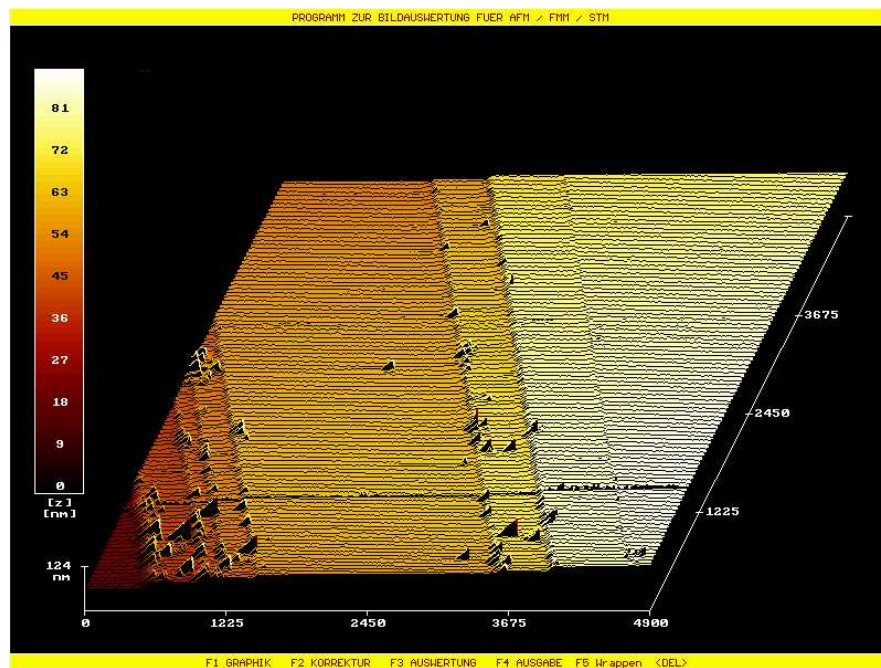


ABBILDUNG 40: Topographische Abbildung von HOPG, Seitenlänge $4,9\mu\text{m}$

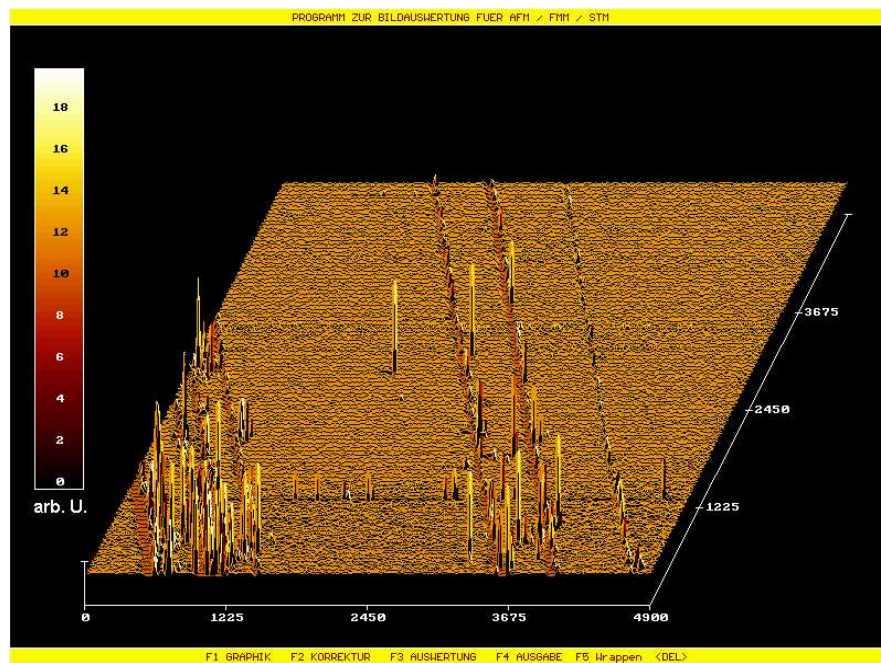


ABBILDUNG 41: Stromstärke (arb.U., Ebene 30nA) bei 31mV Tunnelspannung.

30nA. Dieses und das zugehörige Strombild sind nicht geglättet.

Zu sehen sind mehrere aufeinanderfolgende Stufen in der Topographie, alle auffallend stark zueinander, fast parallel orientiert. Die Stufenhöhen variieren von wenigen nm bis etwa 30nm. Der Scan verläuft in diesem Bild vom erhöhten Bildteil auf der rechten Seite die Stufen hinunter nach links.

Erkennbar werden in der ansonsten nahezu störungsfreien Abbildung der Topographie kleine dreieckige Erhebungen, vornehmlich konzentriert im Bereich um die Stufen im HOPG. Diese Strukturen sind real in der Topographie nicht enthalten, sondern entstehen im Topographiebild durch einen an dieser Stelle starken Reglerausschlag nach oben aufgrund eines erhöhten Tunnelstromes, da nicht die reale Z-Position der Sondennadel, sondern die Reglerstellung in Z-Richtung aufgezeichnet wird. Auf die senkrechte Anstiegsflanke des Reglersignals folgt bei allen dieser Artefakte eine abfallende Flanke mit derselben Steigung, die die maximale Annäherungsgeschwindigkeit wiedergibt. Unter einem solchen Dreieck hat die Sondennadel entlang der Scanlinie keinen Tunnelkontakt. Die reale Bewegung der Sondennadel ist aber aufgrund der mechanischen Trägheit deutlich weniger ausgeprägt. Des weiteren ist der durch derartige Artefakte nicht abgetastete Oberflächenanteil vernachlässigbar gering.

Abbildung 41 ist eine direkte Abbildung des Tunnelstromes während der Topographiemessung.

Auf den Basalebene des HOPG kann man eine ideal konstante Stromstärke feststellen. Im Bereich der Kanten, insbesondere dort, wo sich im Topographiebild vermehrt die beschriebenen Artefakte zeigen, sieht man sprunghaft ansteigende Werte des Tunnelstromes. Diese zeigen sich fast ausschließlich auf der rechten Seite der jeweiligen Stufe, also bevor die Sondennadel die Stufe erreicht hat. Dies schließt aus, daß der Stromanstieg durch das Auflaufen auf die Stufenstruktur erzeugt wird und so ein Artefakt einer unzureichenden Regelcharakteristik sind. Ebenso ist erkennbar, daß die Strompeaks nicht auf der vollen Länge der Kanten beobachtbar sind, sondern nur an einigen Stellen. Dies schließt ebenso einen zufälligen Messfehler aus.

Die maximal darstellbare Höhe der Stromimpulse wird durch die Grenze des Messbereichs vorgegeben, weshalb die starken Peaks alle gleich hoch erscheinen.

Links von den Kanten erkennt man jeweils einen schmalen Streifen mit leicht abgesenkter Stromstärke (dunkler). Dies sind die Bereiche, in denen die Sondennadel nach der Stufe nach unten geführt wird, wobei die Differenz von Istwert und Sollwert der Stromstärke das Regelsignal bewirkt. Dies ist ebenso ein Anzeichen für die korrekte Funktion der Regelung.

Abbildung 42 zeigt eine weitere Aufnahme einer HOPG-Oberfläche mit einer Seitenlänge von knapp $8,6\text{ }\mu\text{m}$. Abbildung 43 ist die Aufnahme des Tunnelstroms. Die Messparameter entsprechen den Aufnahmen 40 und 41.

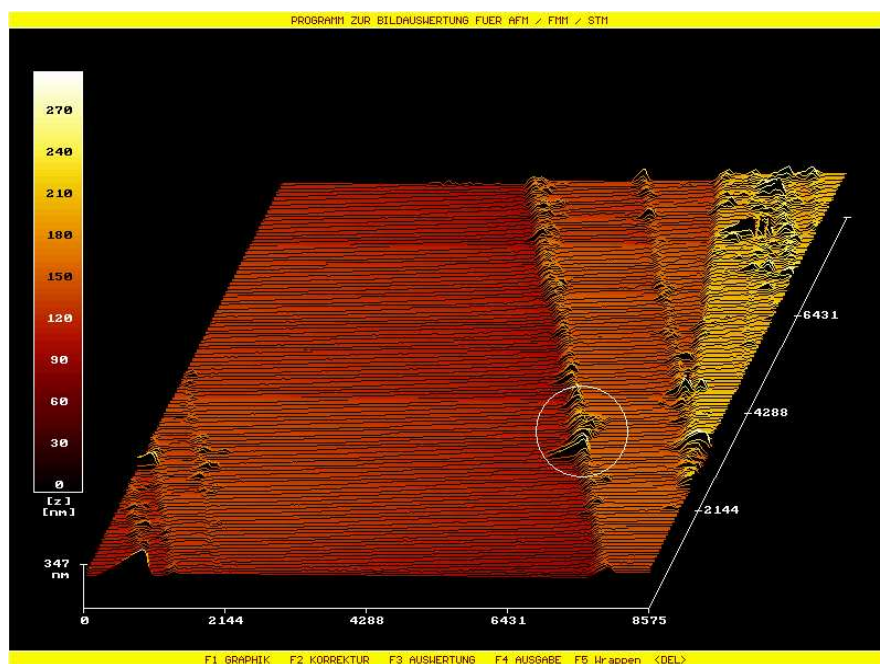


ABBILDUNG 42: Topographische Abbildung von HOPG, Seitenlänge $8,6\mu\text{m}$

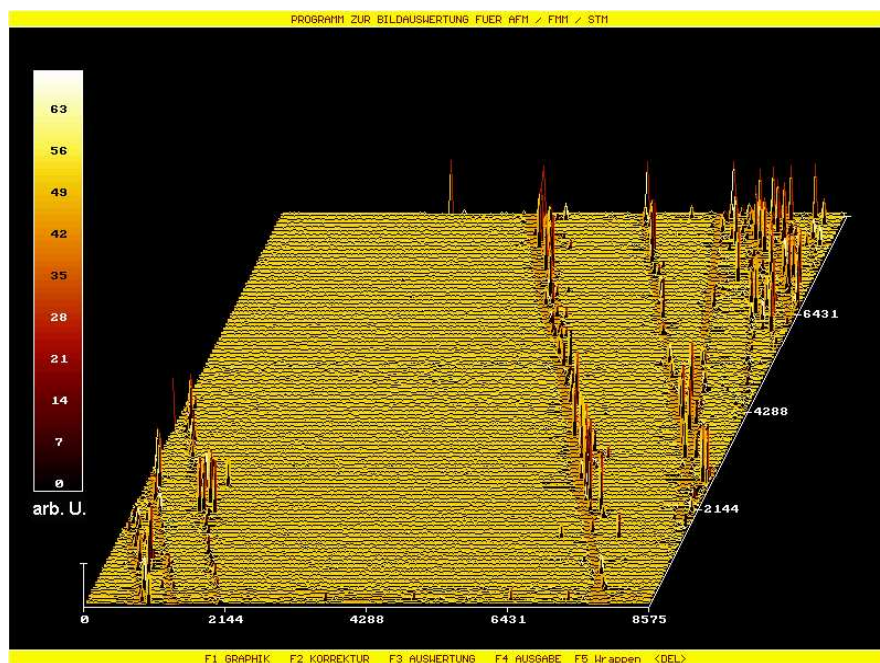


ABBILDUNG 43: Stromstärke (arb.U., Ebene 30nA) bei 31mV Tunnelspannung.

Zu sehen ist wiederum eine Schar von Stufen auf dem HOPG, die bis auf die äußerst rechte Stufe alle nahezu parallel orientiert sind. Die Stufenhöhen betragen bis ca. 60nm. Der Scan verläuft wie in Abbildung 40 von rechts nach links.

Der allgemeine Eindruck ist ähnlich dem vorherigen Bildpaar. Es zeigen sich zwar weniger der dreiecksförmigen Artefakte, diese sind aber dennoch vorhanden, vornehmlich konzentriert im oberen rechten Bildeck noch auf dem höchsten Plateau.

Abbildung 43 zeigt die entsprechende Messung des Tunnelstromes bei der Messspannung von 31mV. Das Stromniveau der Ebene entspricht 30nA.

Wiederum sind hier wie in Abb. 41 die Stromspitzen unmittelbar vor den Stufenkanten erkennbar, die auch hier nicht entlang deren gesamten Länge auftauchen.

Um detailliertere Informationen über den gemessenen Effekt in Zusammenhang mit der Topographie zu erlangen, sind höher aufgelöste Bilder der Oberfläche nötig. Dafür scheint eine Stelle nahe an einer Stufenkante geeignet, die eine markante Topographie aufweist und an der sich Stromspitzen feststellen lassen. Im Bild 42 ist eine solche Stelle mit einem weißen Kreis markiert.

Abbildung 44 zeigt die markierte Stelle, aufgenommen mit einer Seitenlänge von 656nm. Die Stufenhöhe beträgt 60nm. Die Scanrichtung verläuft von rechts nach links.

Aufgrund der deutlich höheren Auflösung werden vor der Stufe weitere Strukturen sichtbar. Man erkennt, daß auf der rechten Seite das Plateau nicht ohne Störungen bis zur Stufe verläuft, sondern vielfältige topographische Abweichungen zeigt. Man sieht verhältnismässig dünne Streifen und Bereiche, die wie auf die Oberfläche gelegt zu sein scheinen. Dadurch zeichnen sich viele weitere Stufen und Kanten ab, die Höhen von etwa 5 bis 10nm erreichen. Die Ränder dieser Streifen verlaufen perfekt geradlinig, was mit der Kristallinität des Materials erklärt werden kann.

Die Strukturen erscheinen wie durch Um- und Aufklappen der obersten Graphitlagen des HOPG gebildet worden zu sein. Beispielsweise sieht man im Bildvordergrund eine zur großen Stufe parallele, kleinere Stufe im Abstand von ca. 150nm zur Kante, etwa 10-15nm hoch. An dieser Stelle wurden offenbar beim Präparieren der Probe ein etwa 150nm breiter Streifen aus den obersten Lagen des Materials von der Kante nach hinten umgelegt.

Es besteht auch die Möglichkeit, daß beim Präparieren des HOPG, bei dem man die Oberfläche mit einem Klebestreifen abzieht, an manchen Stellen, insbesondere an den entstehenden Stufen, eine größere Zahl von Oberflächenschichten des Graphit mit hochgezogen werden, die sich sofort, aber eventuell mit vielfältigen Gitterstörungen wieder ablegen. Dies könnte zur Bildung einer solchen Topographie wie der beschriebenen führen.

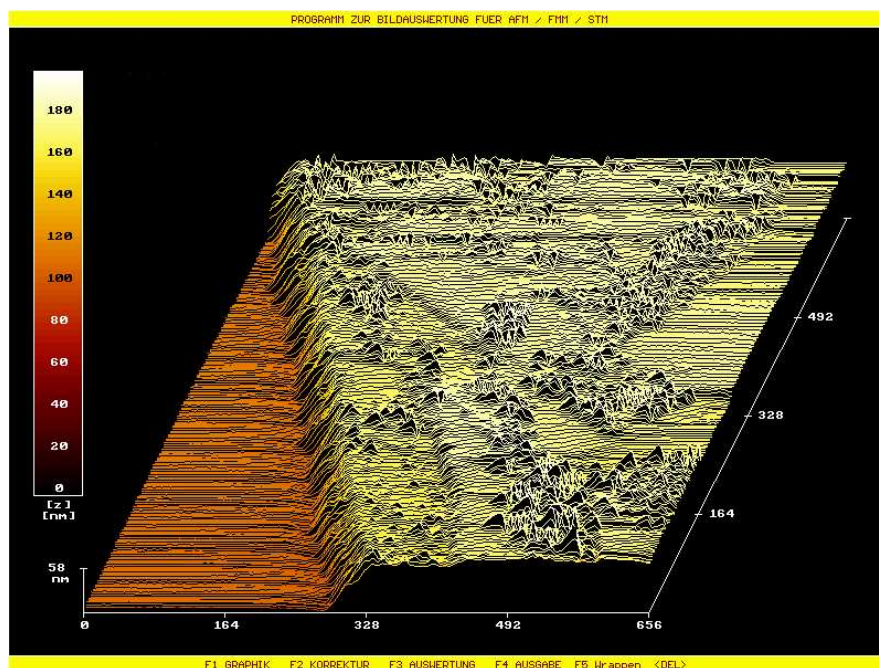


ABBILDUNG 44: Topographische Abbildung von HOPG, Seitenlänge 656nm

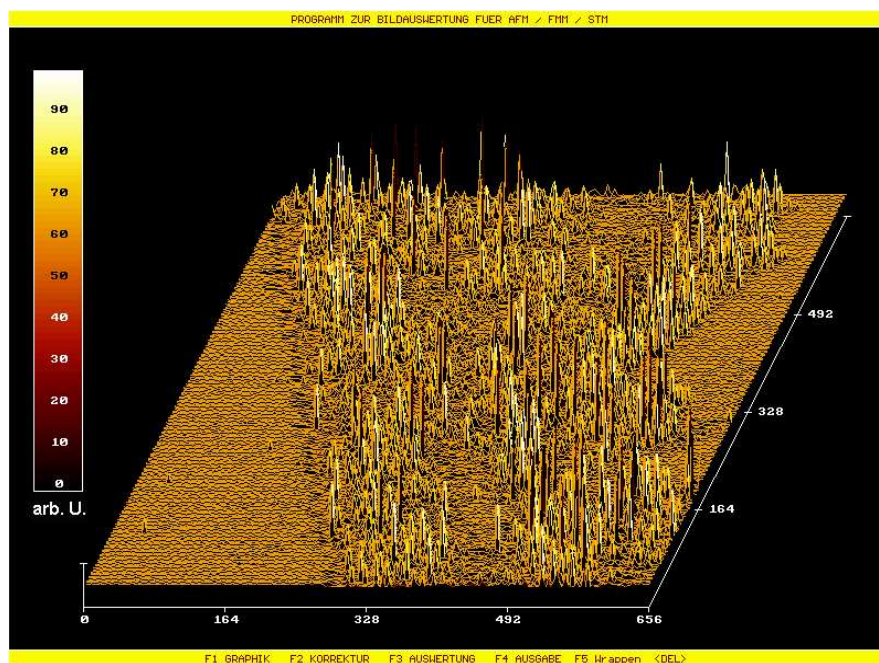


ABBILDUNG 45: Stromstärke (arb.U., Ebene 30nA) bei 31mV Tunnelspannung.

Auch in dieser Abbildung zeigt sich eine größere Anzahl der dreiecksförmigen Artefakte, hervorgerufen von Ausschlägen des Regelkreises für den Tunnelstrom. Diese Strukturen sind auch hier, wie oben beschrieben, in der Topographie nicht enthalten.

Sehr schön sichtbar ist die abfallende Flanke der Stufe, die aufgrund der endlichen Regelgeschwindigkeit und der Spitzegeometrie unter einem bestimmten Winkel abgebildet wird. Der flache Graben nach der Flanke zeigt, wie weit das Regelsignal der realen Position der Sondennadel in Z-Richtung vorseilt, was wiederum ein Maß für die Trägheit des Systems ist.

Abbildung 45 zeigt den Tunnelstrom. Die in den vorherigen Bildern sichtbaren Stromspitzen tauchen hier in der gleichen Weise auf und können aufgrund der höheren Auflösung besser der Topographie zugeordnet werden.

So sieht man an der rechten Seite, wie die Störungen des Tunnelstromes scharfkantig mit der Störung in der Topographie beginnen und exakt auf diese beschränkt sind. Ebenso begrenzt die Stufe des HOPG das Auftreten der Artefakte nach links. Man kann links am Rand des gestörten Zone noch einen schmalen Streifen mit geringfügig abgesenkter Stromstärke erkennen, der zur abfallenden Flanke der Stufe gehört. Die sich anschließende Ebene des HOPG zeigt wiederum keinerlei Störungen.

Innerhalb der Störungen lassen sich kleine Bereiche ausmachen, die ungestört sind. Diese decken sich mit glatten Oberflächen in der Topographie.

Reproduzierbarkeit und Einfluß der Tunnelparameter:

Die Abbildungen 46, 47 und 48 zeigen nacheinander aufgenommene Bilder derselben Stelle an einer Stufenkante. Links ist jeweils die Topographie, rechts das Bild des Tunnelstromes zu sehen. Die Scanrichtung verläuft von links nach rechts.

Dabei ist zu erkennen, daß trotz mehrmaligem Abscannen derselben Stelle sowohl die Topographie unverändert abgebildet wird, als auch die Aufzeichnung des Tunnelstromes dieselben Artefakte zeigt. Dadurch kann ein zufälliges Entstehen der Stromspitzen ausgeschlossen werden. Der Effekt ist reproduzierbar und auf definierte Bereiche der Probenoberfläche begrenzt.

Abbildung 46 und 47 haben eine Seitenlänge von 153nm und unterscheiden sich durch eine unterschiedliche Vorwahl des Tunnelstromes. Im ersten Bild ist 30nA, im zweiten Bild 130nA eingestellt. Die Fläche, innerhalb der der Effekt sichtbar ist, bleibt davon unbeeinflusst.

Man erkennt im zweiten Bild, daß die Stromspitzen an den Randbereichen der gestörten Zone niedriger ausfallen, aber dennoch vorhanden sind. Aufgrund des höher vorgewählten Tunnelstromes fallen die Stromanstiege verhältnismäßig gerin-

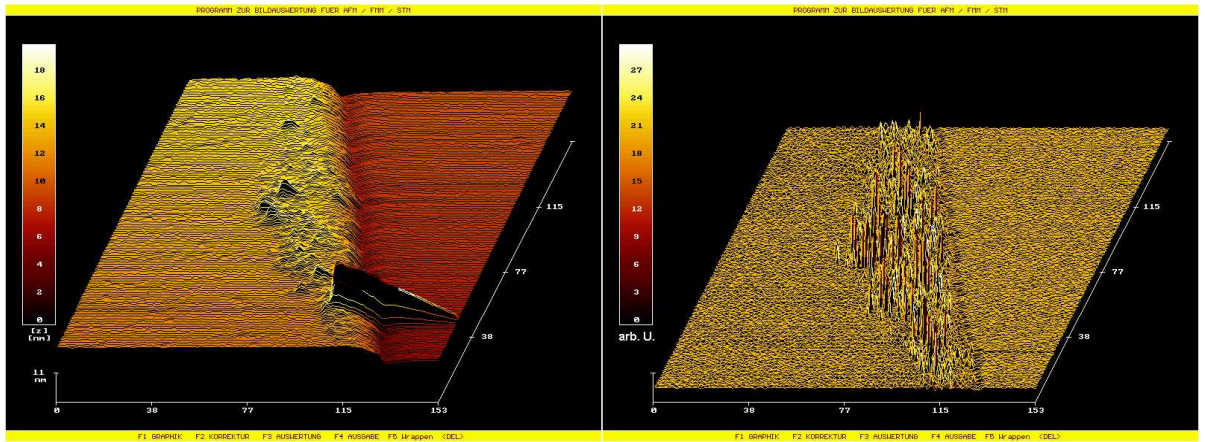


ABBILDUNG 46: Stufe auf HOPG, Seitenlänge 153nm, Sollstrom 30nA

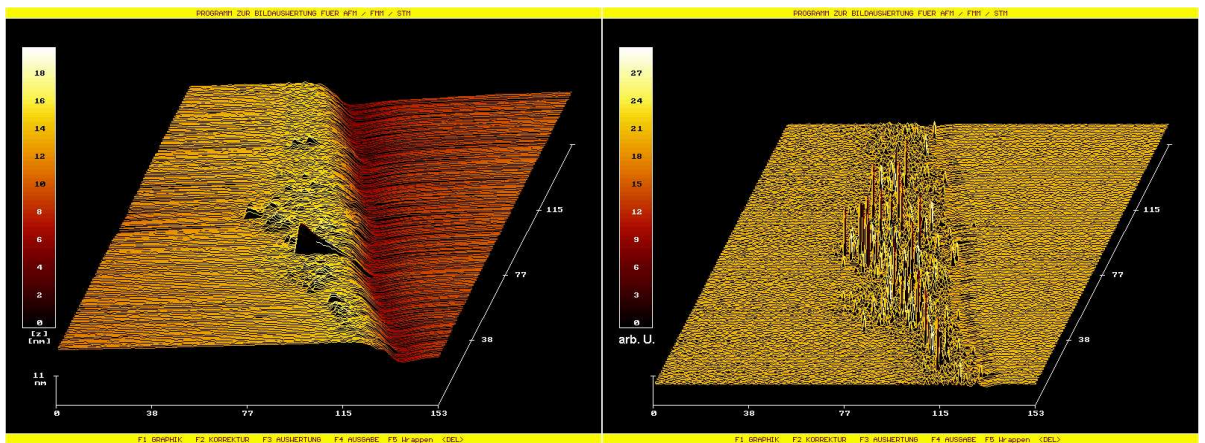


ABBILDUNG 47: Stufe auf HOPG, Seitenlänge 153nm, Sollstrom 130nA

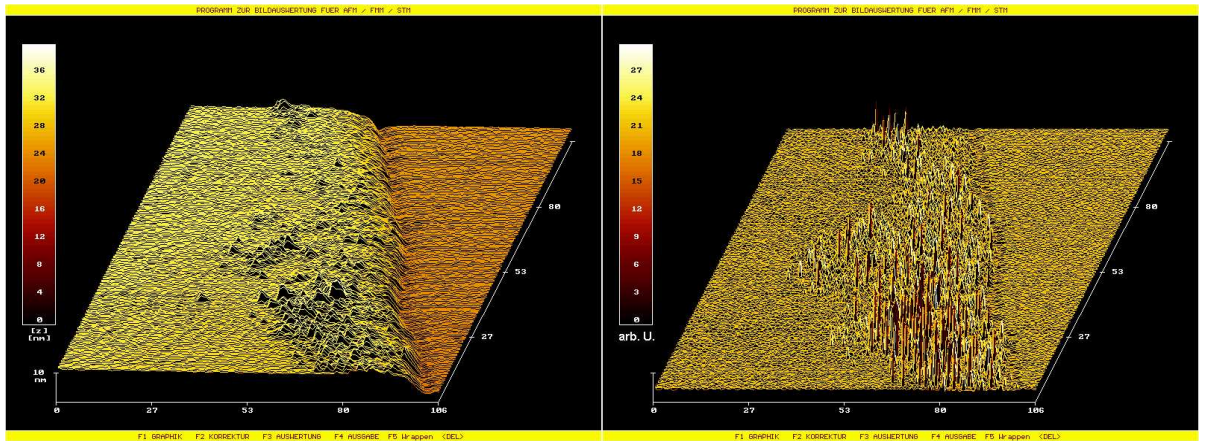


ABBILDUNG 48: Stufe auf HOPG, Seitenlänge 106nm, Sollstrom 30nA

ger aus, weswegen die Z-Regelung auch weniger stark reagiert. Des weiteren können aufgrund des geringeren Abstandes von Sondenspitze zur Probe die Stromanstiege mit weniger Hubbewegung korrigiert werden, was die notwendige Reaktion des Reglers weiter vermindert.

Abbildung 48 zeigt eine weitere Aufnahme mit 30nA Tunnelstrom, aber mit 106nm Seitenlänge eine etwas stärkere Vergrößerung. Topographie und Strombild erscheinen unverändert.

Eine Variation der Tunnelspannung in einem Bereich zwischen 10 und 200mV führt zu keiner nennenswerten Veränderung der Bereiche, in denen die Artefakte auftreten. Aufgrund unterschiedlicher Tunnelabstände bei veränderten Strom-Spannungswertepaaren ergibt sich jeweils ein entsprechend verändertes Ansprechen der Z-Regelung, was zu Unterschieden vergleichbar mit Bild 46 zu Bild 47 führt. Das grundsätzliche Auftreten der Stromspitzen ist davon unbeeinflusst.

Größenordnung der Strompeaks:

Mit den während der gezeigten Messungen eingestellten Parametern läßt sich eine maximale Tunnelstromstärke von $2\mu\text{A}$ erfassen. Diese wird von einem großen Teil der Stromimpulse erreicht, was man am genau gleichen Maximalwert der nadelförmigen Artefakte erkennen kann.

Die Strompeaks sind demnach zum vorgewählten Sollstrom von einigen 10nA um bis zu zwei Größenordnungen stärker.

Verhalten im statischen Fall:

Abbildung 49 stellt eine Oszilloskopaufzeichnung dar. Das untere Signal zeigt den Tunnelstrom, das obere Signal die Auslenkung in Z-Richtung.

Man sieht das typische zeitliche Verhalten des Tunnelstromes, wenn sich die Sondernadel stationär über einer Stelle befindet, an der Strompeaks auftreten. Die Stromimpulse zeigen sich in ähnlicher Weise wie im Scanbetrieb.

Die sich leicht andeutende Periodizität der Impulse von einigen ms (time/div 5ms) läßt sich mit den für die Z-Regelung einstellbaren Parametern in weiten Bereichen beeinflussen und wird somit nicht vom Effekt selbst bestimmt. Bei passender Vorwahl der Werte für Tunnelstrom und Biasspannung und ebenso entsprechend angepassten Regelparametern lassen sich die Stromimpulse vollkommen ausschalten und es kann ein konstanter Tunnelstrom erreicht werden. Diese Parameterwerte lassen dann allerdings aufgrund der dadurch sehr trägen Regelung keinen schnellen Scan-

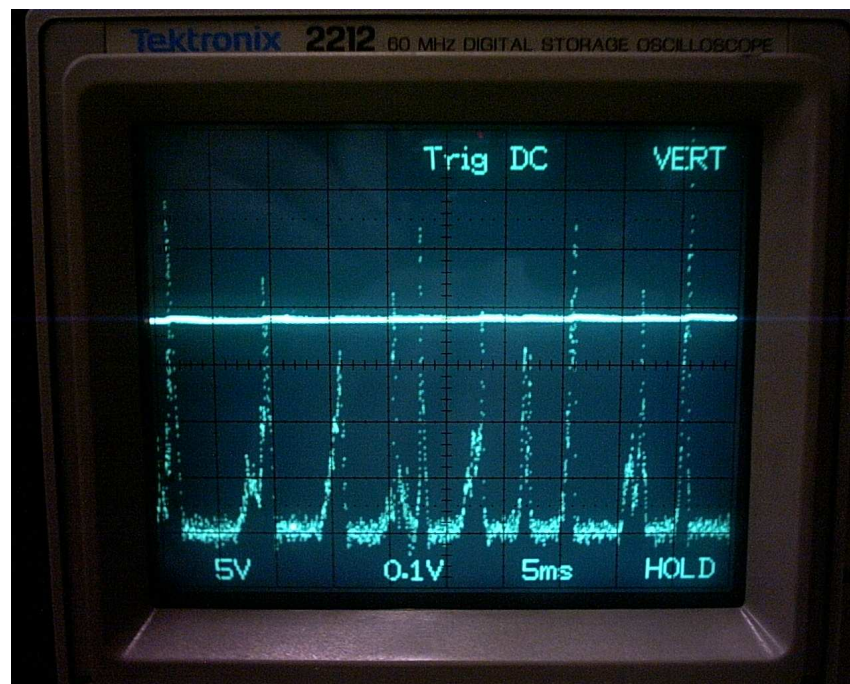


ABBILDUNG 49: Oszilloskopaufzeichnung des Tunnelstromes, wenn die Sondennadel über einer Stelle verharrt, die den Effekt zeigt.

betrieb mehr zu.

5.2.2 Interpretation des Effekts

Unter Betrachtung aller bisher gezeigten Messungen können zufällige Einflüsse als Ursache für die auftretenden Peaks im Tunnelstrom ausgeschlossen werden. Die Stromspitzen sind innerhalb einer breiten Variation der Messparameter reproduzierbar.

Der Tunnelstrom ist, wie in Kapitel 3.2 und 3.4.1 beschrieben, von mehreren Einflußgrößen abhängig, wovon die während einer Messung variablen Größen die Tunnelspannung, der Tunnelabstand und die Zustandsdichte der Probe am Fermi-niveau sind [52]. Die Stromspitzen müssen demnach durch die lokale Variation einer oder mehrerer dieser Größen erzeugt werden.

Eine zufälliges sprunghaftes Ansteigen der Tunnelspannung kann ausgeschlossen werden. Die Stromspitzen wären damit nicht reproduzierbar Strukturen auf der Oberfläche der Probe zuzuordnen.

Ebenso ist ein plötzliches Verringern des Tunnelabstandes als Ursache sehr unwahr-

scheinlich. Die Störungen treten zwar auch an topographisch rauen Stellen auf, sind aber genauso an glatten und sogar topographisch abfallenden Stufenkanten beobachtbar, an denen sich der Tunnelabstand aufgrund der lateralen Scanbewegung nicht verkleinert, sondern bevorzugt vergrößert.

Lokal sehr unterschiedliche Werte der elektronischen Zustandsdichte (LDOS) am Fermi-Niveau bieten eine mögliche Erklärung für die Strompulse des Tunnelstromes. Um aber entsprechend große Änderungen des Tunnelstromes durch eine erhöhte LDOS hervorzurufen, muß diese ebenso um ein oder zwei Größenordnungen über der für HOPG typischen LDOS am Fermi-Niveau liegen.

Bekannte Effekte:

Es sind in der Literatur zahlreiche Effekte beschrieben, die entweder Einfluß auf die LDOS am Fermi-Niveau oder die lokale Ladungsdichte nehmen oder auch verglichen zum vorliegenden Fall sehr ähnliche Effekte auf dem Probenmaterial erzeugen.

Dazu gehören zB. Kondo-Effekt [86, 78, 79, 80] bzw. adsorbierte Fremdatome [72], Ladungsdichtewellen an der Oberfläche der Probe [73, 74, 75, 76] oder auch sog. "Elektron Trapping" in dielektrischen Schichten und Coulomb-Blockade [68, 69, 70, 71]. Diese können aber für die vorliegende Situation nach dem derzeitigen Kenntnisstand aufgrund abweichender Randbedingungen (Temperatur), unterschiedlicher Probenpräparation (Adsorbate) bzw. Probengeschichte (Oxidation) oder sonstiger Probeneigenschaften (Dimension, Struktur) als Ursache für den gemessenen Effekt ausgeschlossen werden.

Änderung der LDOS durch Änderung der C-Bindungsstruktur:

O'Reilly, Robertson et.al. [65, 66] haben unter Anwendung der Rekursionsmethode [67] zur Berechnung der LDOS von "Amorphem Carbon" gezeigt, daß sich unter Variation der Anteile an sp²- zu sp³-Bindungszuständen innerhalb eines Kohlenstoffclusters die LDOS am Fermi-Niveau deutlich ändert.

Abbildung 50 zeigt die graphische Darstellung der berechneten lokalen Zustandsdichte von Kohlenstoffsystemen in verschiedenen Variationen. (a) und (b) zeigen Graphit und Diamant, beides Systeme mit einer vollständigen Aufteilung der Bindungszustände in entweder sp²- oder sp³-Hybridisierung, entsprechend die C-Atome in hexagonaler oder tetraedischer Anordnung. Jeweils gestrichelt ist der Anteil der delokalisierten π -Zustände an der gesamten LDOS.

Sichtbar ist sowohl bei Graphit die am Fermi-Niveau nicht vollständig verschwindende Zustandsdichte ("Zero-Gap-Semiconductor"), als auch das für die Diamantstruktur typische Halbleitergap.

Treten allerdings innerhalb eines Systems aus C-Atomen beide Bindungsvarianten

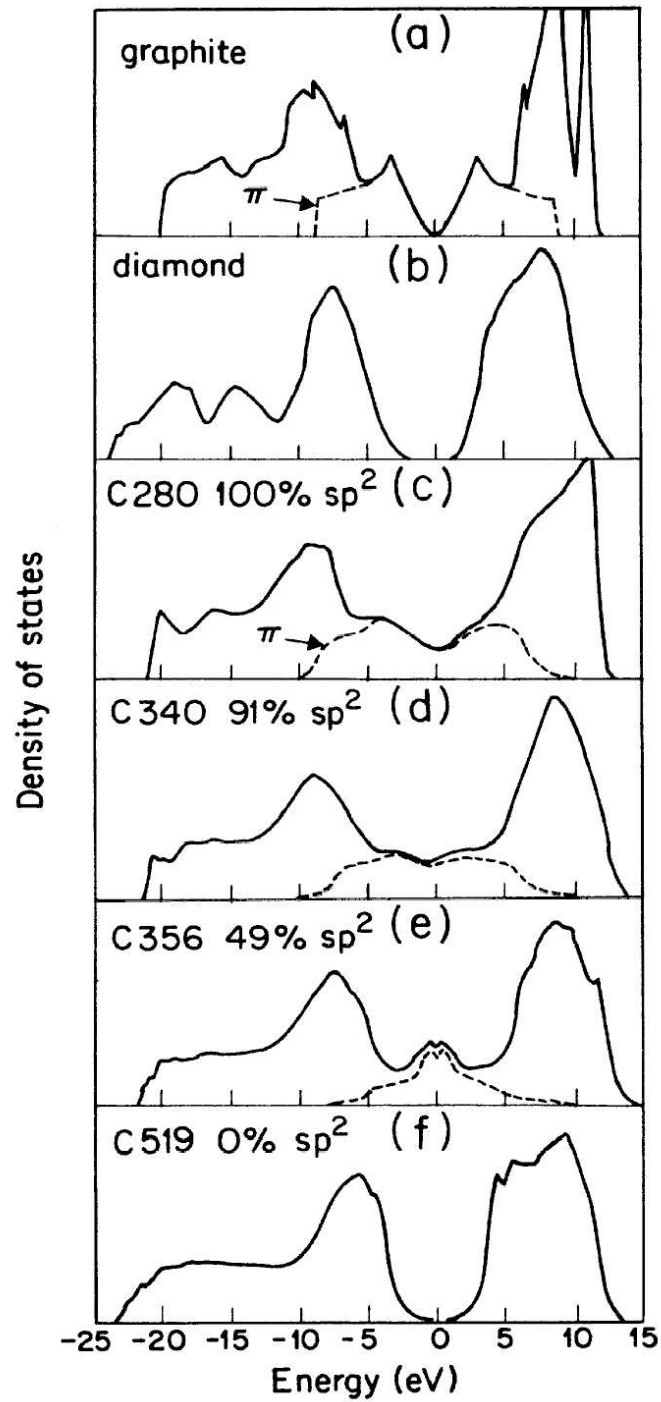


ABBILDUNG 50: Berechnete lokale Zustandsdichte LDOS (in willkürlichen Einheiten) für Systeme aus C-Atomen mit veränderlichen Anteilen an sp^2 - und sp^3 - Bindungszuständen. [65, 66]

in veränderlichen Anteilen (Systeme (d) und (e)) auf, ist am Fermi-niveau stets eine gegenüber Graphit enorm erhöhte LDOS zu beobachten.

Im System (c) finden sich trotz ausschließlich sp²-Bindungen 5fach- und 7fach-Ringe, d.h. vom hexagonalen Gitter abweichende Strukturen. Dies führt offenbar ebenso zu einer LDOS-Erhöhung.

Das System (f) mit 100% sp³-hybridisierten C-Atomen, allerdings nicht in vollständiger Tetraederanordnung zeigt eine dem Diamantgitter sehr ähnliche, am Fermi-niveau verschwindende LDOS.

Die Berechnungen zeigen, daß sich aufgrund einer vom regelmäßigen Kristall abweichenden, amorphen Struktur von Kohlenstoff, eine signifikante Erhöhung der lokalen Zustandsdichte am Fermi-niveau einstellt. Da der Tunnelstrom in erster Näherung für niedrige Tunnelspannungen direkt proportional zur LDOS am Fermi-niveau ist [52], führt diese lokale Erhöhung zu einem deutlichen Ansteigen des Tunnelstromes, solange die restlichen Parameter unverändert bleiben. Dazu zählt vor allem der Abstand zwischen Sondennadel und Probenoberfläche, der aufgrund einer genügend hohen Scangeschwindigkeit für den Zeitpunkt des Übergangs von kristallinen zu amorphen Bereichen als näherungsweise konstant angenommen werden kann.

Ist die Scangeschwindigkeit langsam genug, kann die Regelung, wie in Abbildung 34 zu sehen, in einem genügenden Zeitrahmen den Tunnelabstand auf den deutlich erhöhten Stromfluß anpassen und es entstehen keine nadelförmigen Artefakte in der Stromaufzeichnung. Die wulstartige Abbildung der Stufenkante resultiert demnach aus der deutlich erhöhten LDOS, die auf einen gewissen sp³-Anteil der C-Bindungen zurückgeführt werden kann. Die Interpretation des Topographiebildes bekräftigt die Ergebnisse der spektroskopischen Aufnahme.

Die unter Beachtung der Scanparameter in der Stromaufzeichnung auftretenden Stromspitzen sind demnach Indikatoren für amorphe Strukturen im Graphit.

Angewandt auf Ruß sollte es möglich sein, die Oberfläche verschiedener Typen auf amorphe Anteile hin zu untersuchen.

5.2.3 Ruße

Mit den Typen N115, N220, N660, N990 wurde eine Reihe von Standardrußen mit stetig ansteigender Primärteilchengröße und sinkender spezifischer Oberfläche (Stickstoffoberfläche, [55]) untersucht. Der Strukturwert ist, mit Ausnahme des leicht erhöhten Wertes beim N115, bei allen konstant.

Zusätzlich wurden Messungen an der durchgraphitierten Version des Typs N660

vorgenommen, um Erkenntnisse über die Oberflächenänderungen beim Graphitierungsprozeß zu gewinnen.

Primär steht nicht die Untersuchung der Topographie im Vordergrund, sondern es sollen Erkenntnisse über das elektrische Verhalten und dessen Zusammenhang mit der Topographie gewonnen werden.

Die gezeigten Bilder stellen eine repräsentative Auswahl aus einer jeweils größeren Zahl an erstellten Aufnahmen dar.

5.2.3.1 N115 Der Rußtyp N115 hat eine mittlere Primärteilchengröße von ca. 15nm.

Die Abbildungen 51 und 52 zeigen eine Aufnahme mit einer Seitenlänge von 71nm. Sichtbar ist in der Topographie die für den N115 typische raue Oberfläche eines hochaktiven Füllstoffrußes. Hier sieht man ebenso die aus Stromspitzen resultierenden Artefakte.

Das Strombild zeigt Spitzen, die sich mit den Artefakten im Topographiebild zur Deckung bringen lassen. Die Ebene liegt bei einer Stromstärke von 10nA.

Die Spitzen lassen keinen direkten Zusammenhang zu Merkmalen der Topographie erkennen. Manche kleinere Bereiche zeigen sich vollkommen artefaktfrei, im restlichen Gebiet sind die Spitzen ohne erkennbare Systematik verteilt.

Die Abbildungen 53 bis 56 zeigen Aufnahmen mit einer Seitenlänge von 35nm, der Tunnelstrom ist auf 10nA gewählt.

Während sich in Abbildung 53/54 die Artefakte an mehreren Stellen konzentrieren und in den jeweiligen Zwischenräumen fast gänzlich fehlen, findet sich in Abbildung 55/56 dagegen keinerlei Systematik. Die Stromspitzen sind zudem erheblich weniger. Der Unterschied in den Aufnahmen ist nicht auf die abweichenden Tunnelspannungen von 20mV zu 76mV zurückzuführen, wie schon in Kapitel 5.2.1. beschrieben, sondern wird von lokalen Eigenschaften der Oberfläche bedingt.

Sowohl in Abbildung 53, als auch in 55 lassen sich aus der Topographie einzelne Primärteilchen mit der richtigen lateralen Größenabbildung erahnen, wenn man die Rundung der Sondenspitze berücksichtigt. Die genaue Abbildung wird in 53 durch die Artefakte überdeckt, während in 55 offenbar die Abbildung zu flach ist, also auf eine Spitze mit relativ großem Rundungsradius hindeutet.

5.2.3.2 N220 Der Rußtyp N220 hat eine mittlere Primärteilchengröße von ca. 25nm. Die Abbildungen 57 bis 60 zeigen Scans mit einer Seitenlänge von 24nm.

In Bild 57/58 läßt sich in dem topographisch recht flachen Bereich in der Bildmitte eine Zone mit leicht verstärkt auftretenden Stromimpulsen erkennen. Die abfallenden und ansteigenden Flanken sind störungsfrei. Man sieht auf einen Bereich zwischen zwei Teilchen, der mit überwiegend amorphem Material aufgefüllt zu sein scheint.

In Abbildung 59 sieht man die rauen und leicht treppenartig gestuften Oberflächen

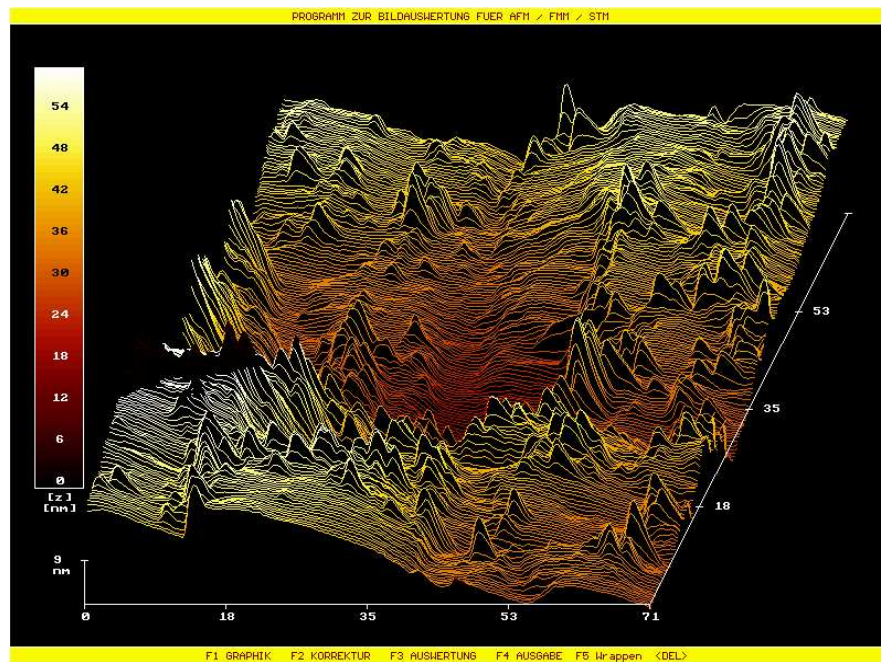


ABBILDUNG 51: Topographische Abbildung von N115, Seitenlänge 71nm

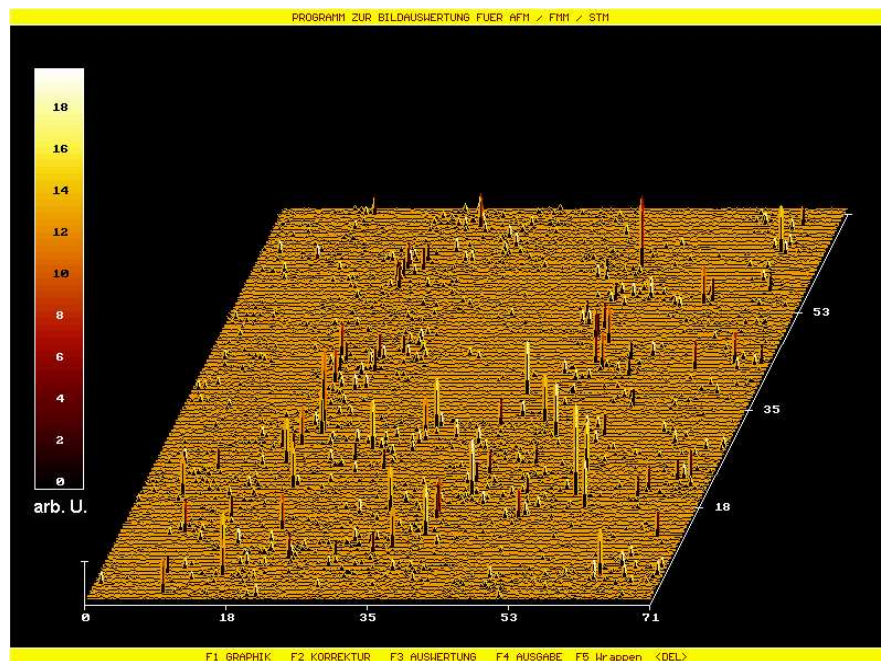


ABBILDUNG 52: Stromstärke (arb.U., Ebene 10nA) bei 76mV Tunnelspannung.

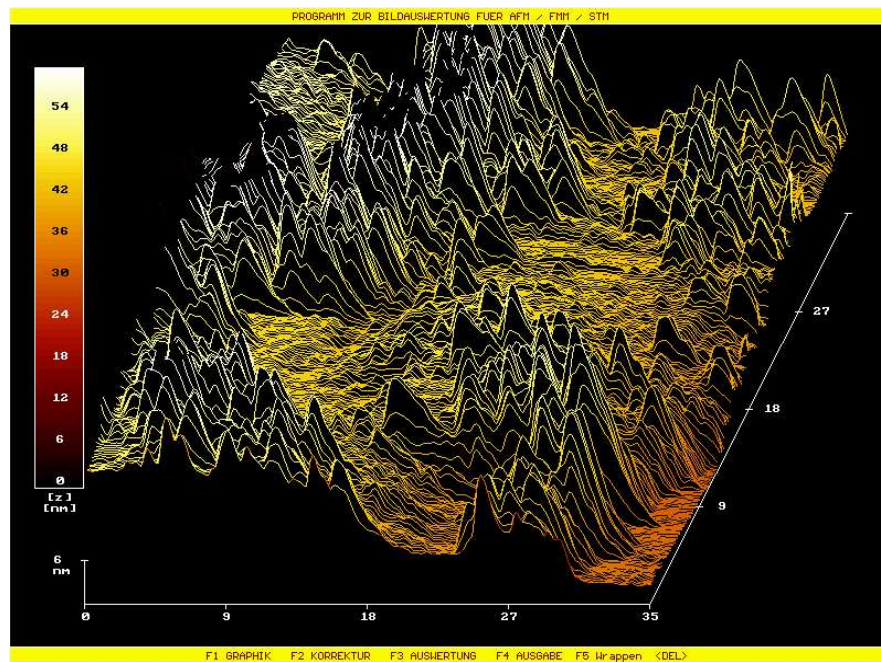


ABBILDUNG 53: Topographische Abbildung von N115, Seitenlänge 35nm

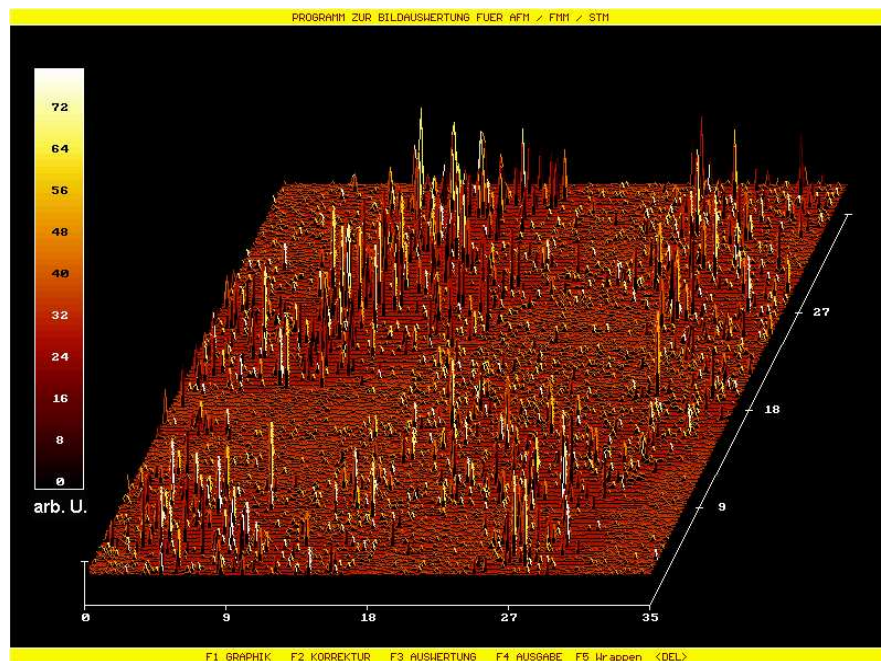


ABBILDUNG 54: Stromstärke (arb.U., Ebene 10nA) bei 20mV Tunnelspannung.

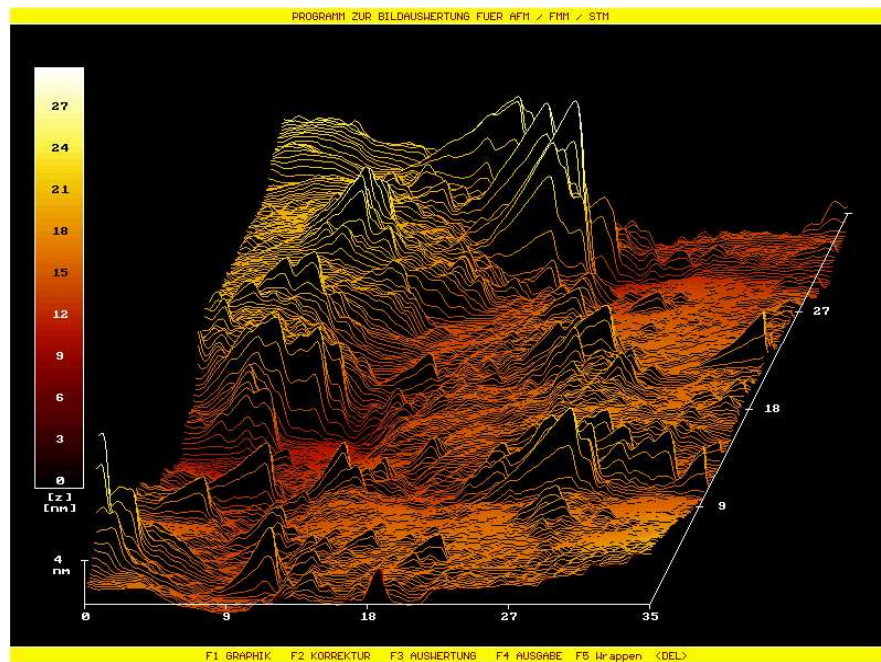


ABBILDUNG 55: Topographische Abbildung von N115, Seitenlänge 35nm

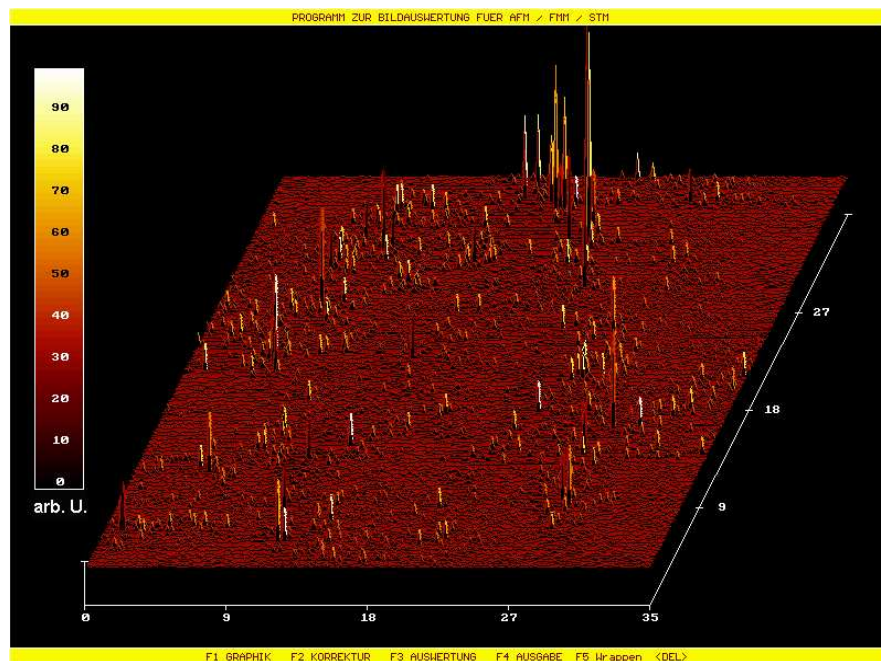


ABBILDUNG 56: Stromstärke (arb.U., Ebene 10nA) bei 76mV Tunnelspannung.

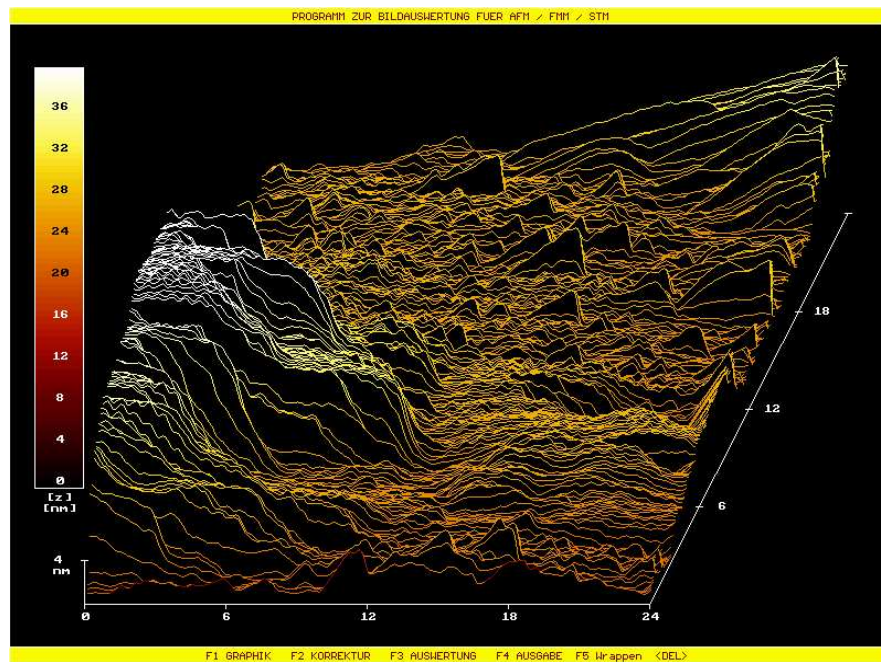


ABBILDUNG 57: Topographische Abbildung von N220, Seitenlänge 24nm

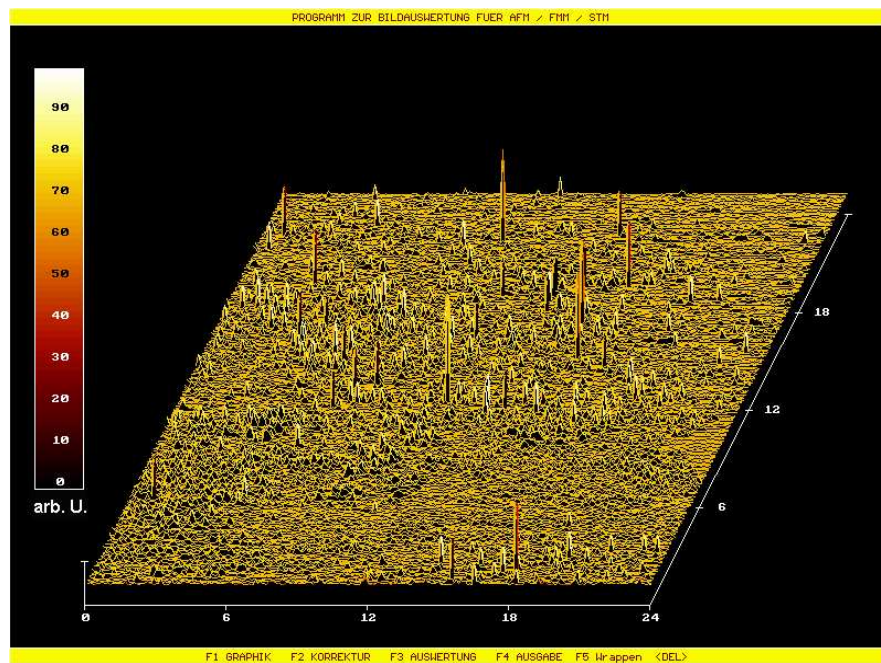


ABBILDUNG 58: Stromstärke (arb.U., Ebene 10nA) bei 72mV Tunnelspannung.

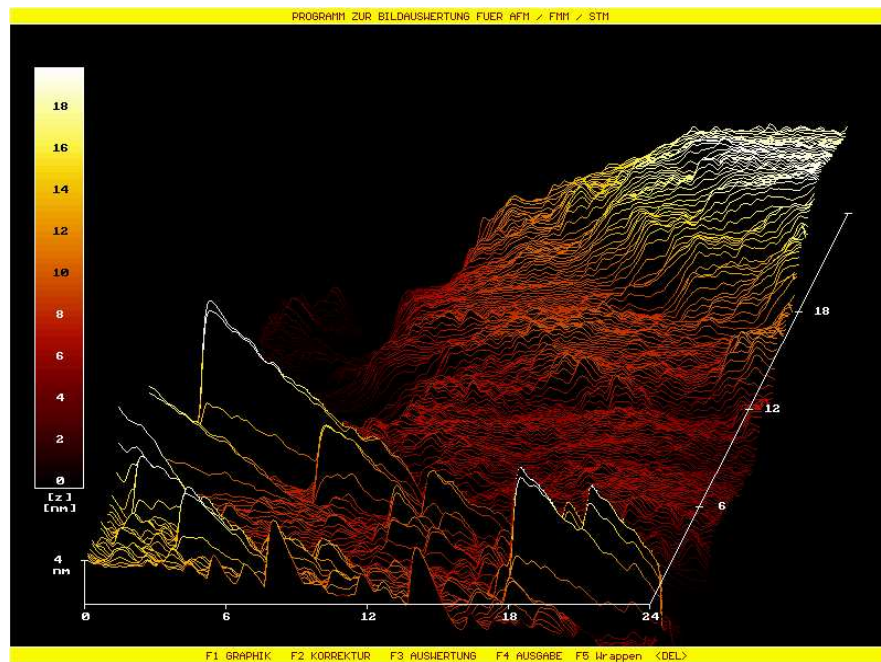


ABBILDUNG 59: Topographische Abbildung von N220, Seitenlänge 24nm

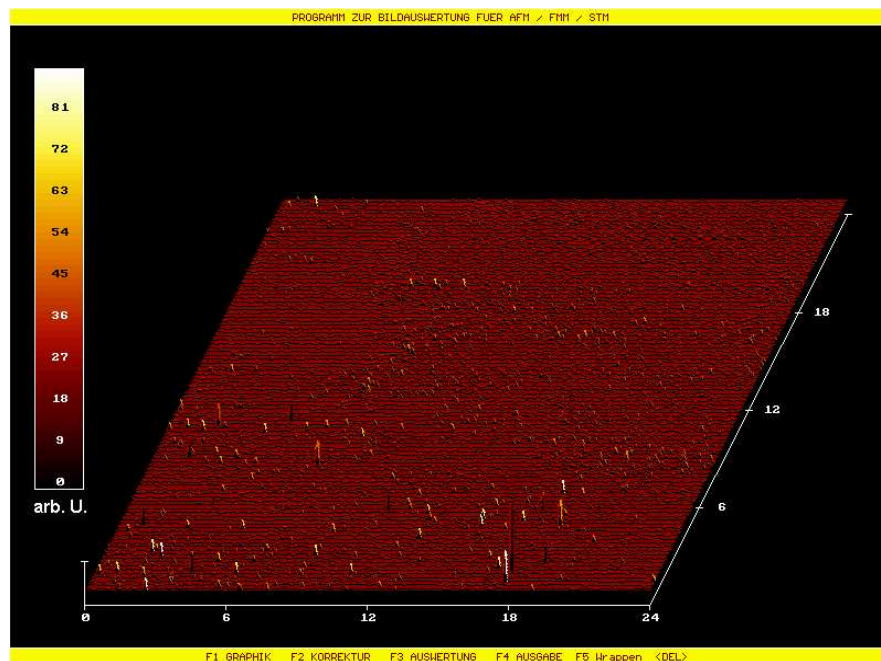


ABBILDUNG 60: Stromstärke (arb.U., Ebene 10nA) bei 72mV Tunnelspannung.

zweier aneinander angrenzender Primärteilchen. Während die im Vordergrund befindliche abfallende Flanke erkennbare Störungen im Strombild zeigt, ist die ansteigende Flanke im Hintergrund absolut störungsfrei. Offenbar können schon die Oberflächen zweier unterschiedlicher Rußteilchen desselben Typs abweichende Eigenschaften aufweisen.

5.2.3.3 N660 Der Rußtyp N660 hat eine mittlere Primärteilchengröße von ca. 50-60nm.

Im Bildpaar 61/62 sieht man, vergleichbar zur Abbildung 59, zwei aneinander angrenzende Primärteilchen. Hier sind an beiden Teilchen Stromimpulse zu finden, während im Grabenbereich zwischen den Teilchen die Impulse nicht auftreten. Das kann aufgrund der tiefreichenden Topographie an der Geometrie der Sondennadel und der damit verbundenen gleichzeitigen Abtastung an beiden Flanken der Teilchen liegen. Die Stromimpulse auf den Primärteilchen zeigen sich zufällig verteilt. Die Abbildungen 63/64 zeigen einen Scan auf der Oberseite eines Teilchens. Die Stromimpulse sind insgesamt recht schwach und ohne erkennbares Muster verteilt. Es gibt lediglich eine schwach ausgeprägte Häufung in der hinteren Bildhälfte, die allerdings ohne größere Auswirkungen auf das Topographiesignal bleibt.

5.2.3.4 N990 Der Rußtyp N990 hat eine mittlere Primärteilchengröße von ca. 300-500nm.

Abbildung 65 zeigt eine Übersichtsaufnahme mit einer größeren Zahl an Primärteilchen, der Scan hat eine Seitenlänge von knapp $2,5\mu\text{m}$. Sehr schön erkennbar ist die sphärische Form der einzelnen Primärteilchen, die sich gegenseitig durchdringen und so die Aggregate bilden. Die abgebildete Größe der Teilchen stimmt sehr gut mit den spezifischen Werten für diesen Rußtyp überein.

Im Strombild 66 lassen sich zahlreiche Spitzen erkennen. Bemerkenswert sind dabei die scharf abgegrenzten Bereiche, die keinerlei Störungen des Tunnelstroms zeigen. Diese Zonen entfallen exakt auf bestimmte zusammenhängende Primärteilchen. Die Kontaktlinie zwischen diesen und den Nachbarteilchen bildet genau die Grenze zwischen den störungsfreien Arrealen und dem Rest, der nahezu gleichmäßig mit Stromspitzen bedeckt ist. Eine Erklärung für dieses aussergewöhnliche Erscheinungsmuster der Stromspitzen könnte sein, daß die Teilchen ohne Artefakte Teil eines gemeinsamen Aggregates sind, welches im Gegensatz zu den anderen Teilchen und Aggregaten bei der Herstellung im Furnace-Ofen anderen Bedingungen (Temperatur, Abkühlgeschwindigkeit, Luftzufuhr) ausgesetzt war und so eine differierende Oberflächenstruktur aufweist.

Auf Bild 67 sieht man einen kleineren Ausschnitt in höherer Auflösung. Die Seitenlänge beträgt 177nm. Die Oberfläche zeigt eine wellenartige Struktur mit einem Rastermaß von etwa 10nm. Obgleich dies an ein als allgemeingültig formuliertes

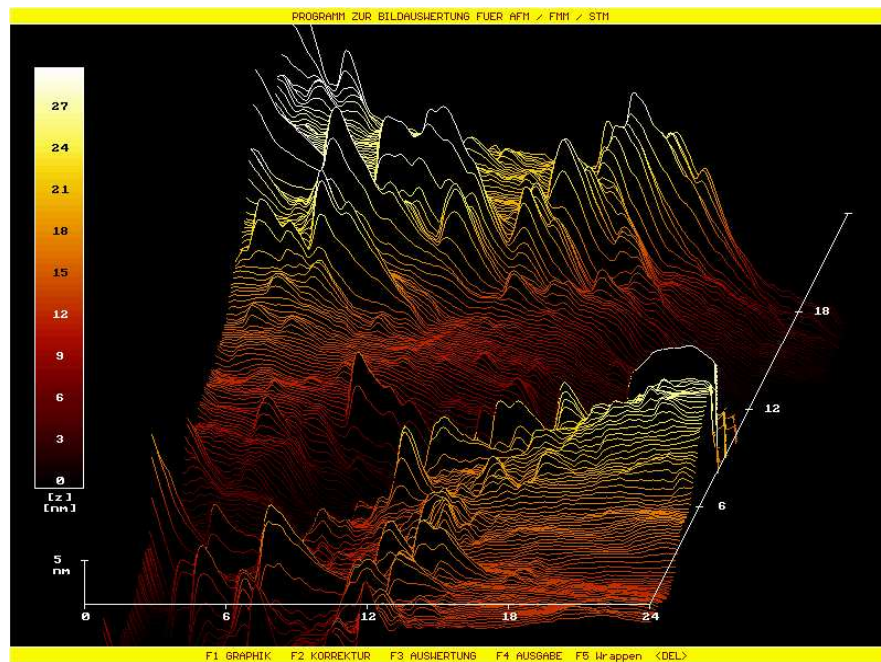


ABBILDUNG 61: Topographische Abbildung von N660, Seitenlänge 24nm

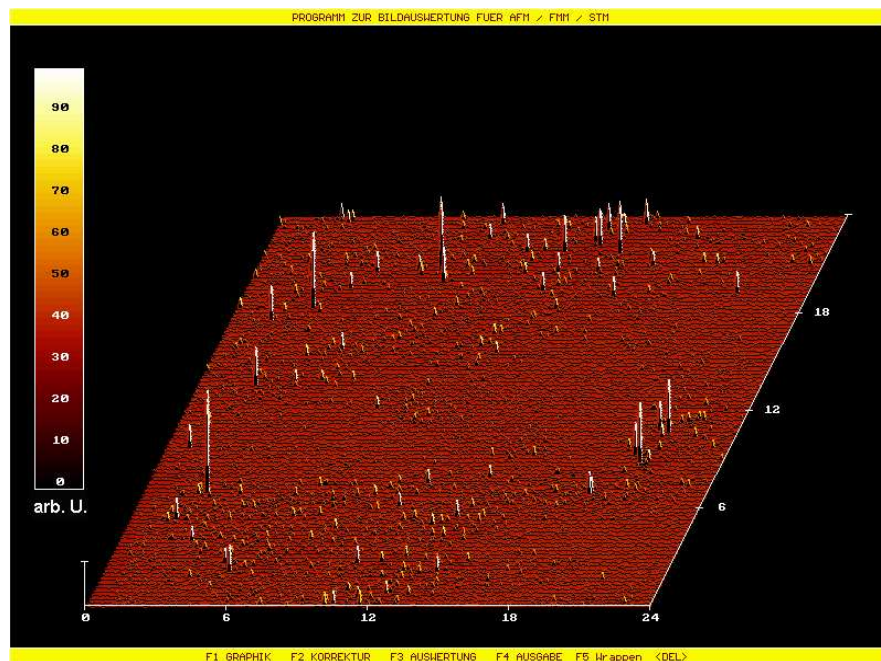


ABBILDUNG 62: Stromstärke (arb.U., Ebene 8nA) bei 70mV Tunnelspannung.

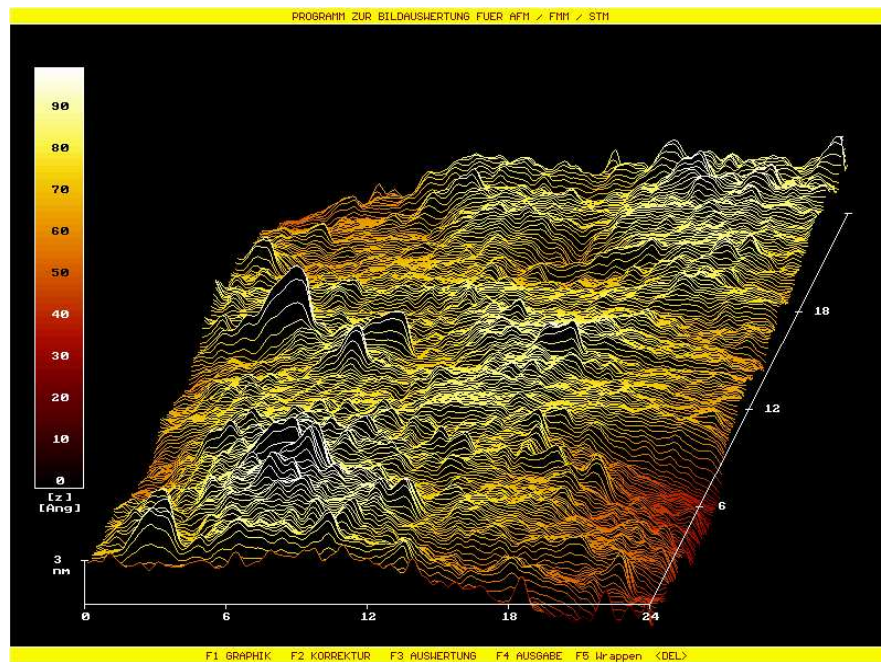


ABBILDUNG 63: Topographische Abbildung von N660, Seitenlänge 24nm

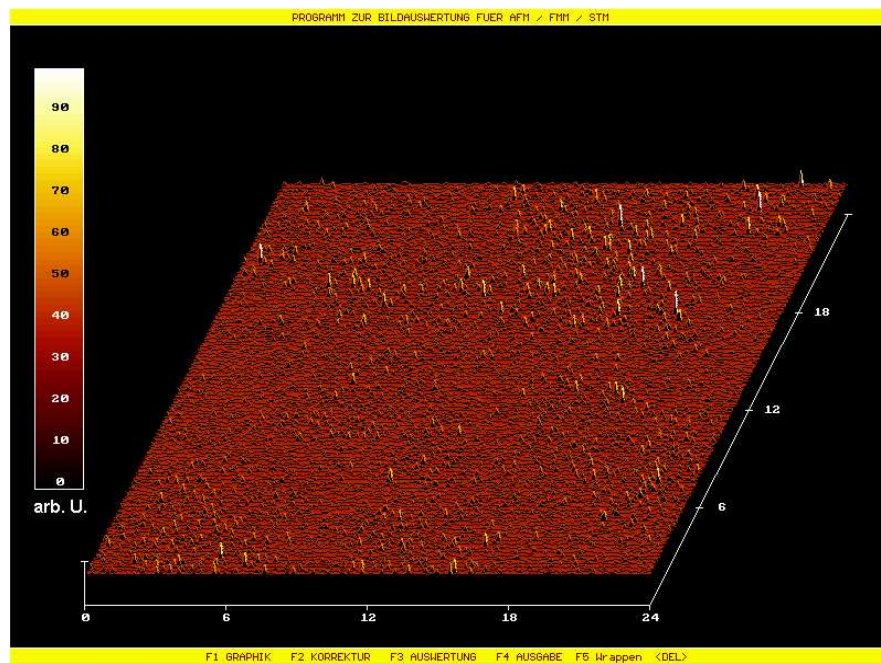


ABBILDUNG 64: Stromstärke (arb.U., Ebene 8nA) bei 70mV Tunnelspannung.

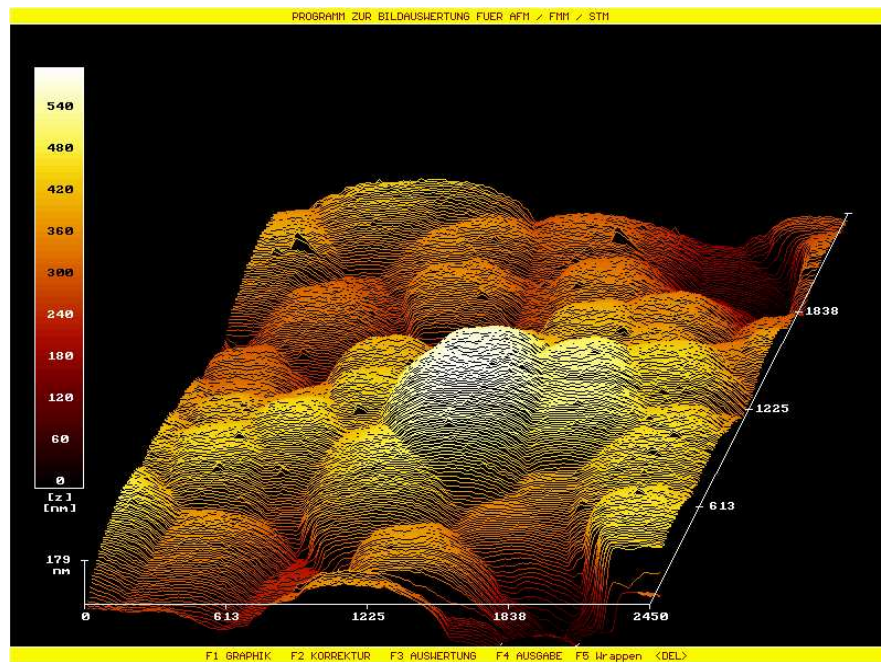


ABBILDUNG 65: Topographische Abbildung von N990, Seitenlänge 2450nm

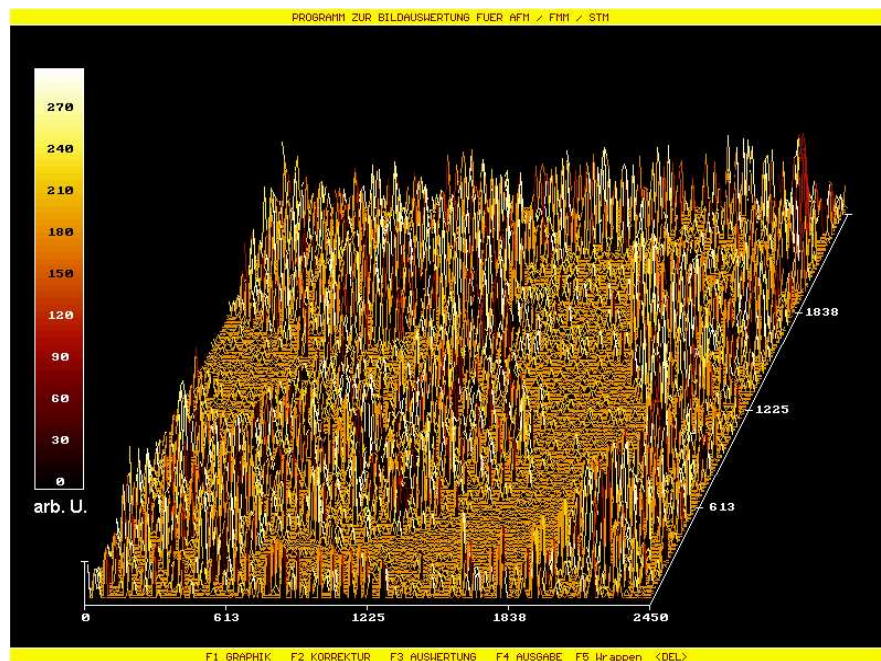


ABBILDUNG 66: Stromstärke (arb.U., Ebene 8nA) bei 70mV Tunnelspannung.

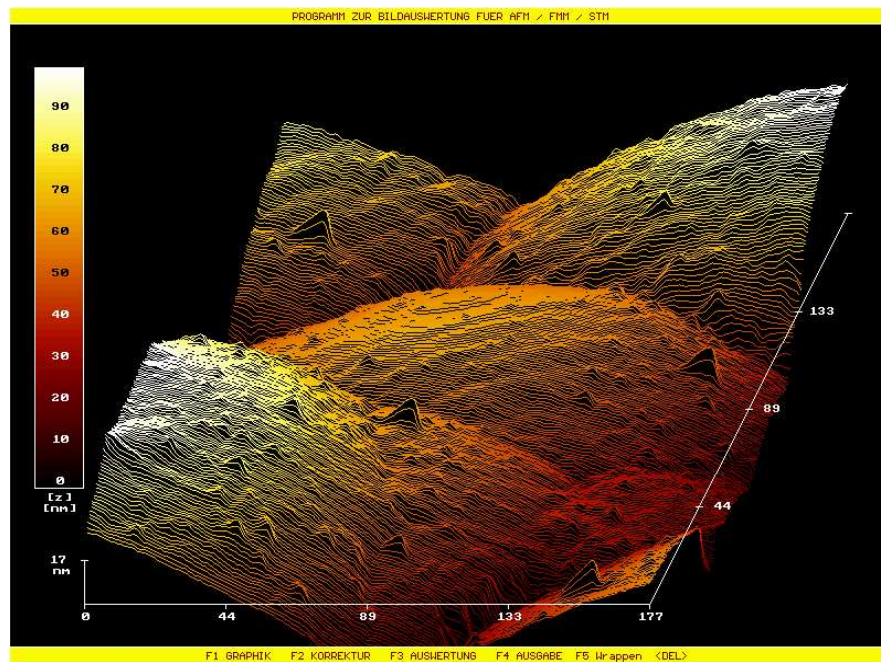


ABBILDUNG 67: Topographische Abbildung von N990, Seitenlänge 177nm

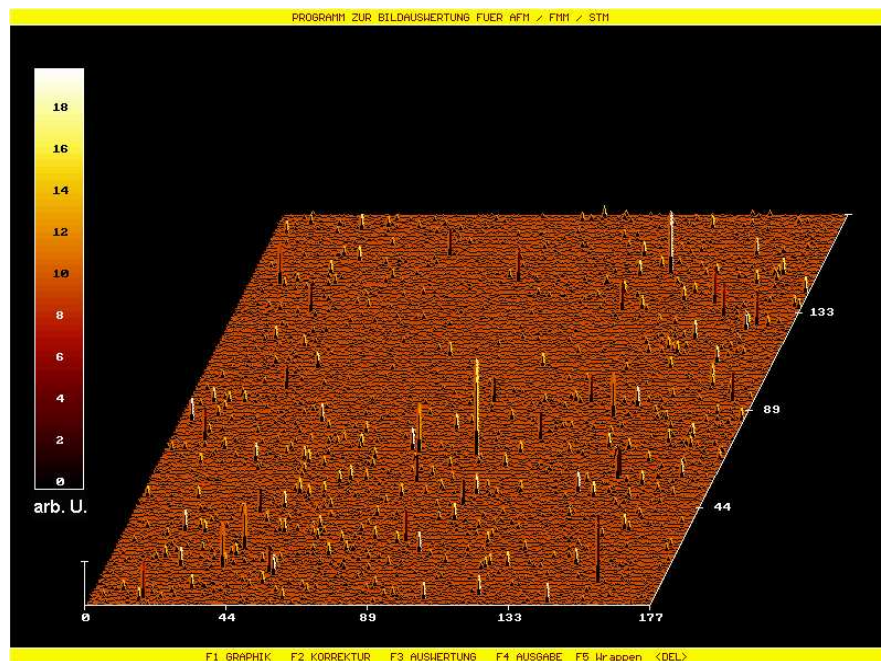


ABBILDUNG 68: Stromstärke (arb.U., Ebene 8nA) bei 70mV Tunnelspannung.

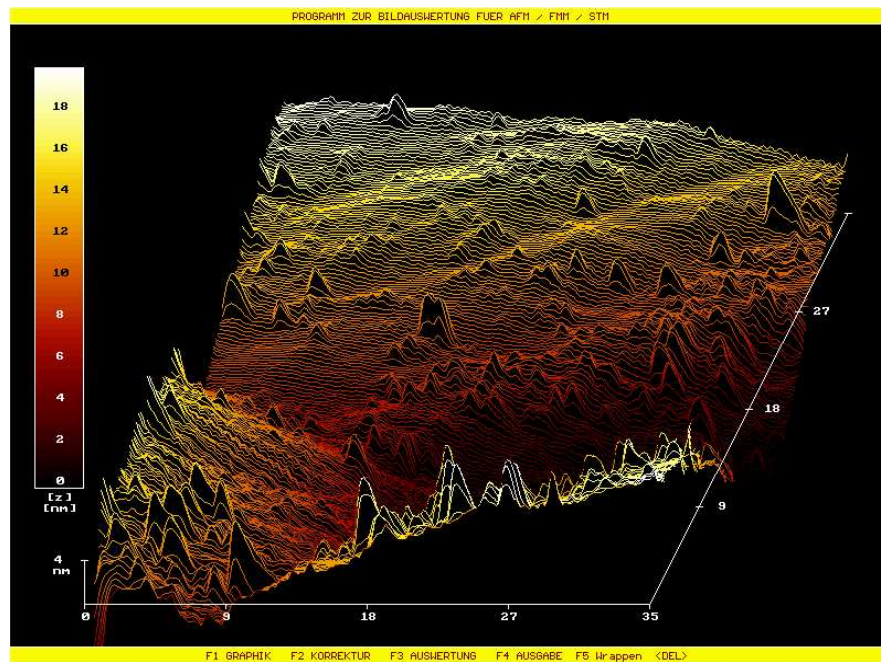


ABBILDUNG 69: Topographische Abbildung von N990, Seitenlänge 35nm

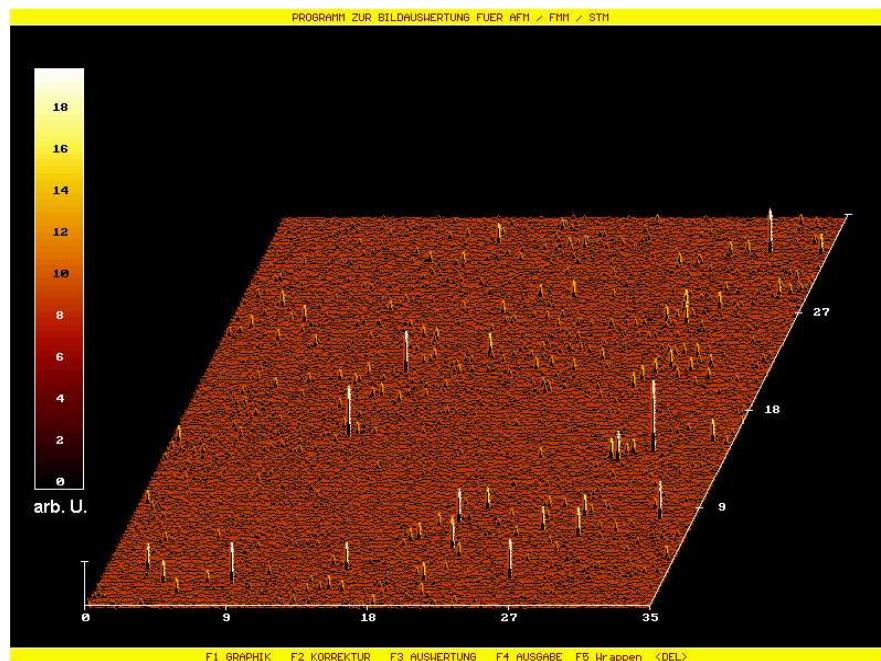


ABBILDUNG 70: Stromstärke (arb.U., Ebene 8nA) bei 70mV Tunnelspannung.

Rußmodell von Donnet ([55], S.226) erinnert, scheint diese schuppenartige Oberflächenformation nur bei sehr großteiligen Rußen aufzutreten. Die kleinteiligeren Rußtypen zeigen keine Auffälligkeiten.

Im Bild 69 mit einer Seitenlänge von 35nm treten diese Oberflächenschuppen noch stärker hervor und zeigen, im Gegensatz zum genannten Modell, keine zick-zack-Struktur, sondern gerade Kanten.

In beiden Topographiebildern (67 und 69) treten einige dreiecksförmige Artefakte auf, die aber keinen Zusammenhang mit Besonderheiten der Oberfläche erkennen lassen. Die zugehörigen Strombilder (68 und 70) zeigen wenige und eher zufällig verteilte Stromspitzen.

5.2.3.5 N660 graphitiert Der Ruß N660 in graphitierter Version unterscheidet sich in Primärteilchengröße und Struktur nicht von der ungraphitierten Variante. Durch die thermische Behandlung unter Inertatmosphäre wachsen die Kristallite im gesamten Gefüge sowohl lateral als auch vertikal zusammen und bilden deutlich größere geordnete Strukturen [81].

Die Bilder 71 und 73 zeigen topographische Abbildungen mit einer Seitenlänge von 24nm. Typisch für graphitierte Ruße ist die vergleichsweise glatte Oberfläche. Unterbrechungen der beim Graphitieren entstandenen Ebenen treten lediglich auf in Form geradliniger Kanten oder Stufen, ähnlich denen auf HOPG. Raue Bereiche auf der Oberfläche sind verhältnismäßig selten.

Die zugehörigen Strombilder 72 und 74 zeigen einen ideal konstanten Tunnelstrom. Auf beiden Bild ist jeweils nur eine einzelne Störstelle zu erkennen, die im Topographiebild ein zugehöriges Artefakt verursacht.

Die einzelnen Scanlinien haben bei der vorliegenden Scangröße von 24nm zueinander einen Abstand von weniger als 0,1nm. Man kann erkennen, daß in zwei oder drei aufeinanderfolgenden Scanzeilen das Artefakt vorhanden ist. Daraus läßt sich die laterale Auflösung für die Stromspitzen auf wenigstens 0,4nm abschätzen.

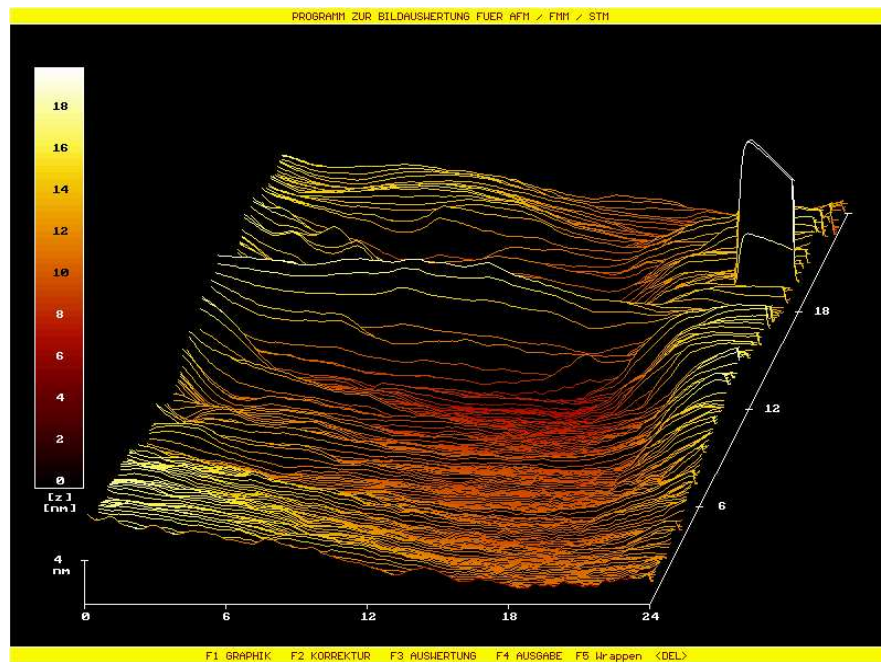


ABBILDUNG 71: Topographische Abbildung von N660 graphitiert, Seitenlänge 24nm

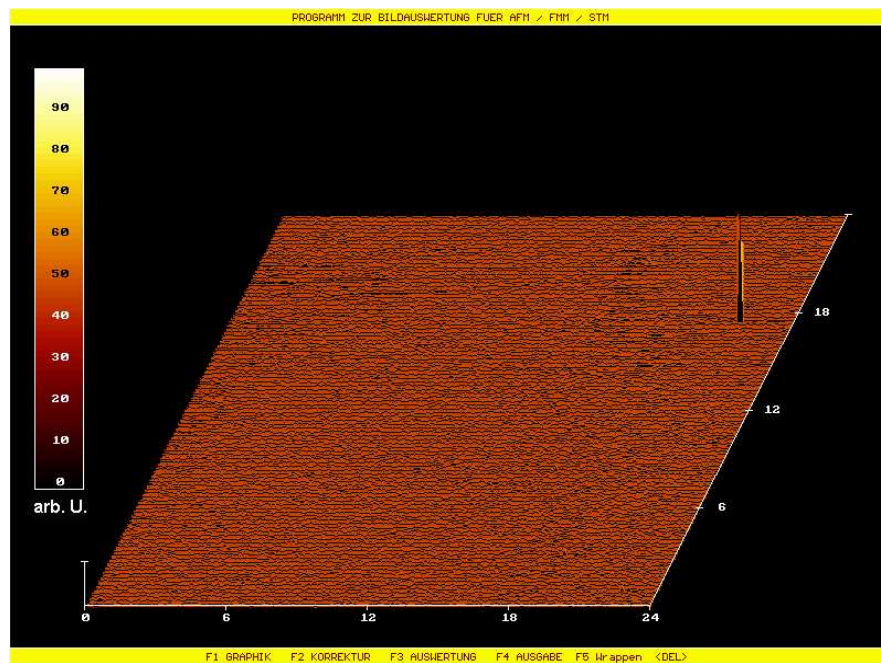


ABBILDUNG 72: Stromstärke (arb.U., Ebene 6nA) bei 69mV Tunnelspannung.

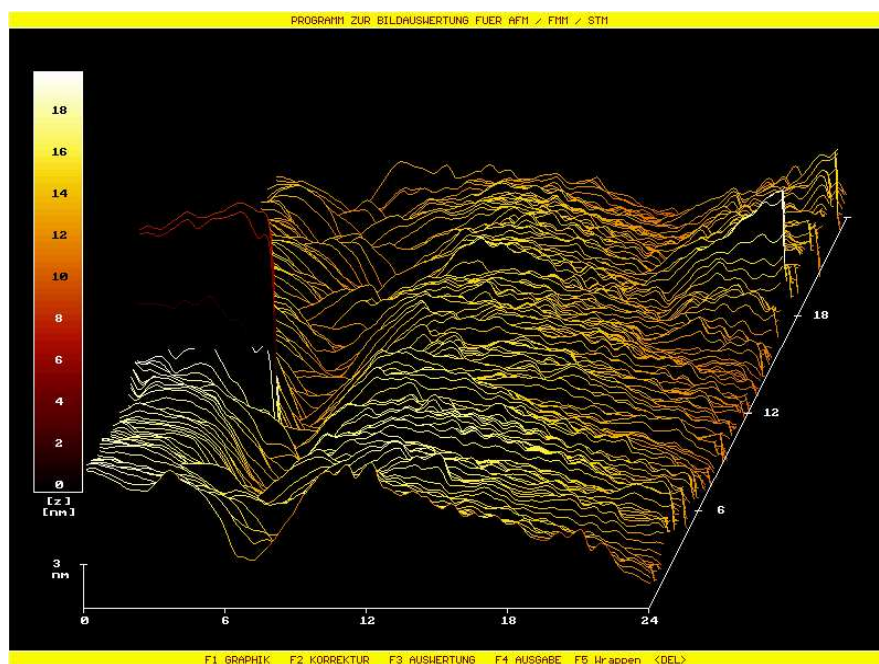


ABBILDUNG 73: Topographische Abbildung von N660 graphitiert, Seitenlänge 24nm

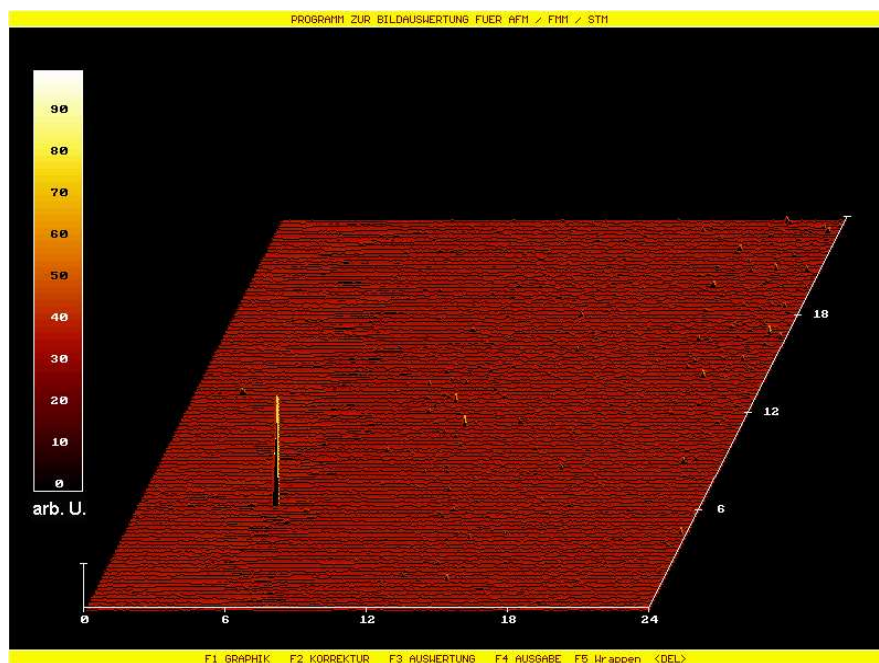


ABBILDUNG 74: Stromstärke (arb.U., Ebene 6nA) bei 69mV Tunnelspannung.

5.3 Auswertung

Nach den Erkenntnissen aus Kapitel 5.2.2. sind die gemessenen Spitzen im Tunnelstrom Indikatoren für einen Anteil an amorphem Kohlenstoff an der Oberfläche. Die stark erhöhte LDOS an diesen Stellen bewirkt durch die gesteigerte Leitfähigkeit einen sprunghaften Anstieg des Tunnelstromes.

Mit einer graphischen Auswertung der Strombilder läßt sich der Flächenanteil der Peaks an der gesamten Bildfläche quantitativ ermitteln. Dieser Wert sollte ein Maß darstellen für den Anteil von amorph strukturiertem Kohlenstoff an der abgescannten Oberfläche des Probenmaterials.

Für diese graphische Auswertung wird von jedem Strombild eine Aufsicht in Schwarz-Weiß-Darstellung erzeugt und die Helligkeitsskalierung derart angepaßt, daß sich die Spitzen weiß und die Grundfläche schwarz einfärben. Spitzen und Grundfläche heben sich so voneinander ab und das Bild kann mit einer entsprechenden Graphiksoftware ausgewertet werden, indem man schwarze und weiße Flächenanteile auszählt.

Abbildung 75 zeigt exemplarisch an einer Aufnahme des Rußtyps N990 das schrittweise Vorgehen. Die oberen Bildteile zeigen die Topographie und das Strombild in gewohnter Weise, allerdings ist das Strombild schwarz-weiß kontrastiert. Dasselbe Bild als Aufsicht dargestellt (darunter) zeigt die Spitzen als weiße Punkte.

Für dieses Beispielbild ergibt sich ein Schwarzanteil von 98,15% und ein Weißanteil von 1,85%. Ob und inwieweit diese Werte dem absoluten kristallinen und amorphem Anteil an Kohlenstoff an der Oberfläche entsprechen, muß im Weiteren noch diskutiert werden.

Im Rahmen der Auswertung wurde eine größere Menge an Bildmaterial für jede Rußprobe ausgezählt.

Abbildung 76 zeigt die Ergebnisse in einem Diagramm. Die ermittelten Werte liegen zwischen 1,4% und 2,8% Anteil der Strompeaks an der abgescannten Oberfläche des Probenmaterials. Die Fehlerbalken stellen den mittleren Fehler dar, der sich aus der Statistik der einzelnen Messwerte ergibt.

Die geringe Schwankung zwischen den Rußtypen läßt keine Systematik bezüglich der Primärteilchengröße erkennen. Die Fehlerbalken überschneiden sich etwa bei 1,7%, der Mittelwert aller Messwerte liegt bei 2,15%.

Man kann feststellen, daß sich der Flächenanteil an Strompeaks, also der Indikator für den amorphen Kohlenstoff an der Gesamtoberfläche, über den gesamten Größenbereich an verfügbaren Rußtypen nicht wesentlich verändert.

Der Vergleich von einem unbehandelten mit einem graphitierten Ruß in Abbildung 77 zeigt allerdings sofort, wie stark durch den Graphitierungsvorgang der amorphe

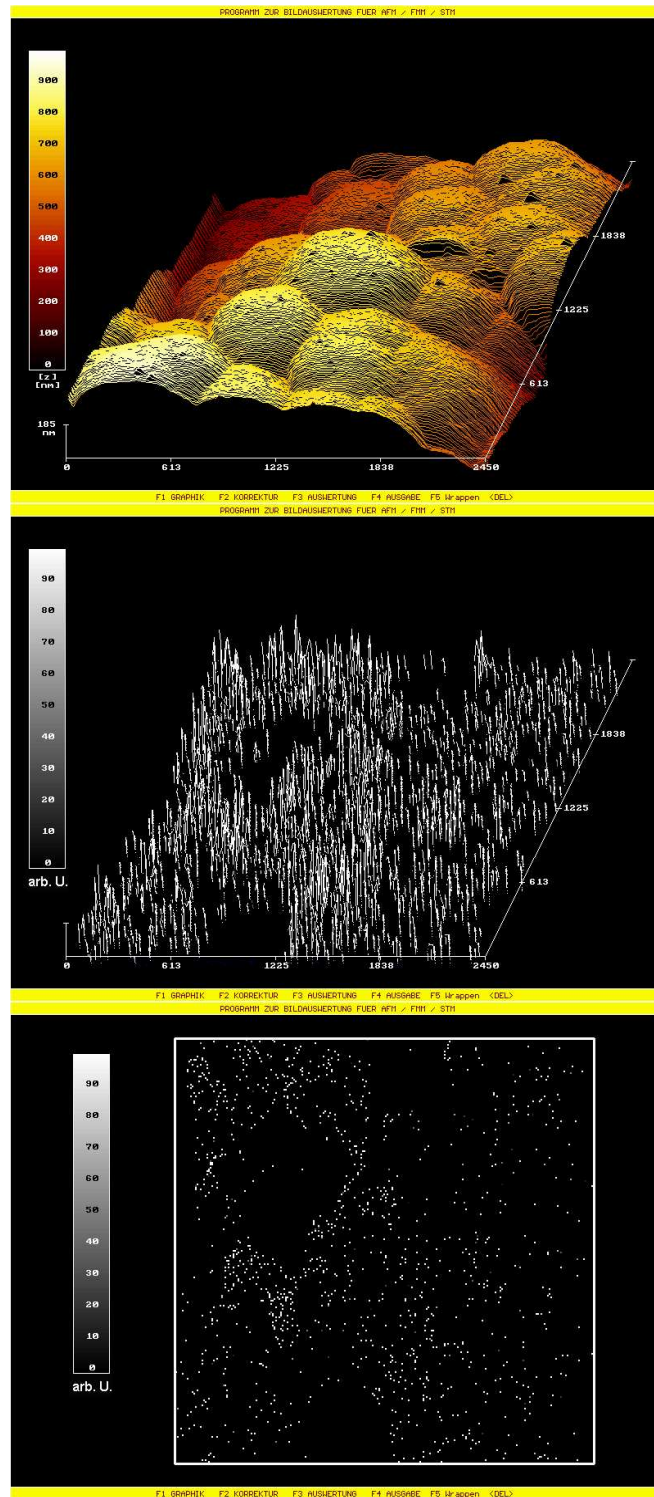


ABBILDUNG 75: a) Topographische Abbildung von N990, Seitenlänge 2450nm, b) Strombild, schwarz-weiß kontrastiert, c) Schwarzweiß-Strombild in Aufsicht

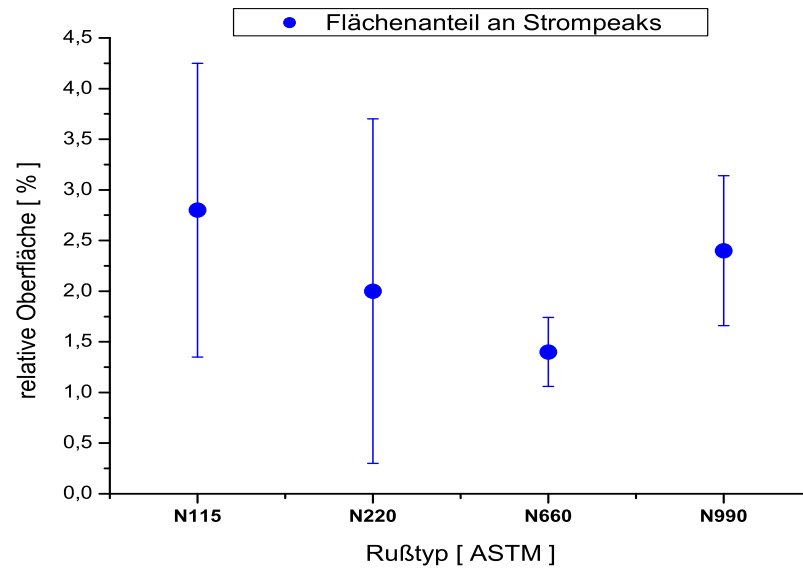


ABBILDUNG 76: Anteil der Strompeaks an der gescannten Probenoberfläche

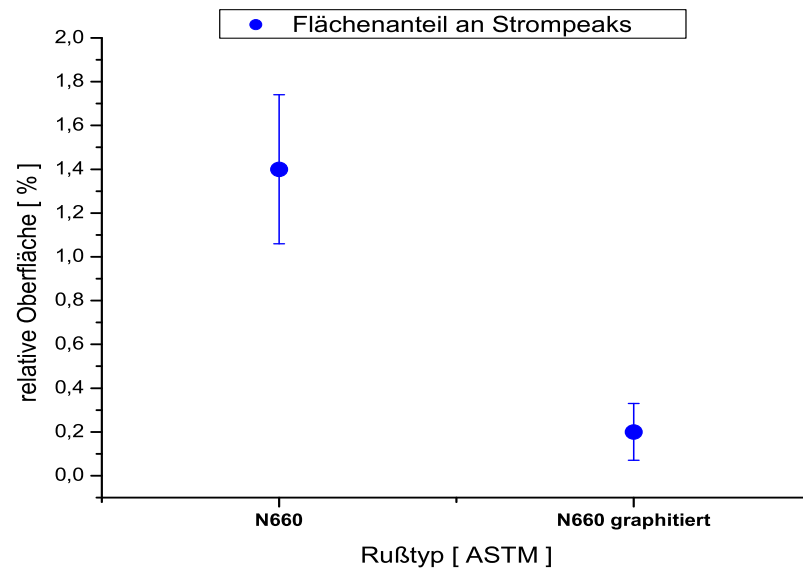


ABBILDUNG 77: Veränderung des Oberflächenanteils durch Graphitieren

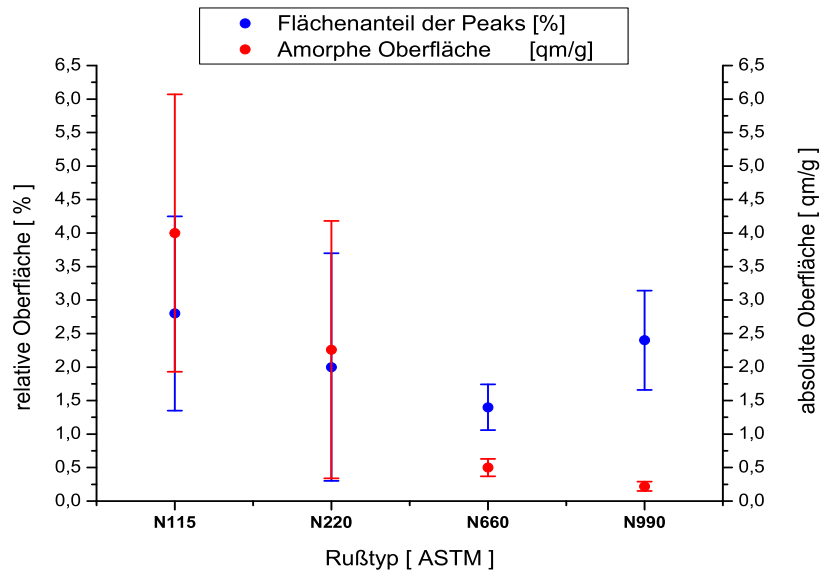


ABBILDUNG 78: Oberflächenanteil der Strompeaks und abgeschätzte absolute Oberfläche an amorphem Kohlenstoff

Anteil verringert wird. Der Abfall des Verhältnisses von Peaks zur Gesamtfläche von 1,4% auf 0,2% ist signifikant. Die unstrukturiert gebundenen, amorphen Kohlenstoffanteile werden in das kristalline Gefüge eingebaut und tragen zum Wachstum der Kristallitstapel bei.

Abbildung 78 zeigt im direkten Vergleich sowohl den relativen Flächenanteil der Stromimpulse, als auch die Abschätzung der absoluten Oberfläche an amorphem Kohlenstoff. Dazu wurde die durch Stickstoffadsorption gemessene Gesamtoberfläche [55] mit dem Flächenanteil der Peaks gewichtet. Beide Einheiten, % und qm/g, nutzen dieselbe Skala.

Man erkennt, daß trotz nahezu gleichbleibendem relativen Anteil der Wert der absoluten Oberfläche mit ansteigender Primärteilchengröße deutlich abnimmt.

Die mit steigender Primärteilchengröße sich verringernde amorphe Oberfläche kann die Ursache für die damit ebenso deutlich abnehmende verstärkende Wirkung als Füllstoff sein.

Der Grund für diese Annahme ist in Abbildung 79 ersichtlich. Das Bild zeigt eine 50µm große AFM-Lateralkraftmessung [82] einer HOPG-Oberfläche, auf die Poly-

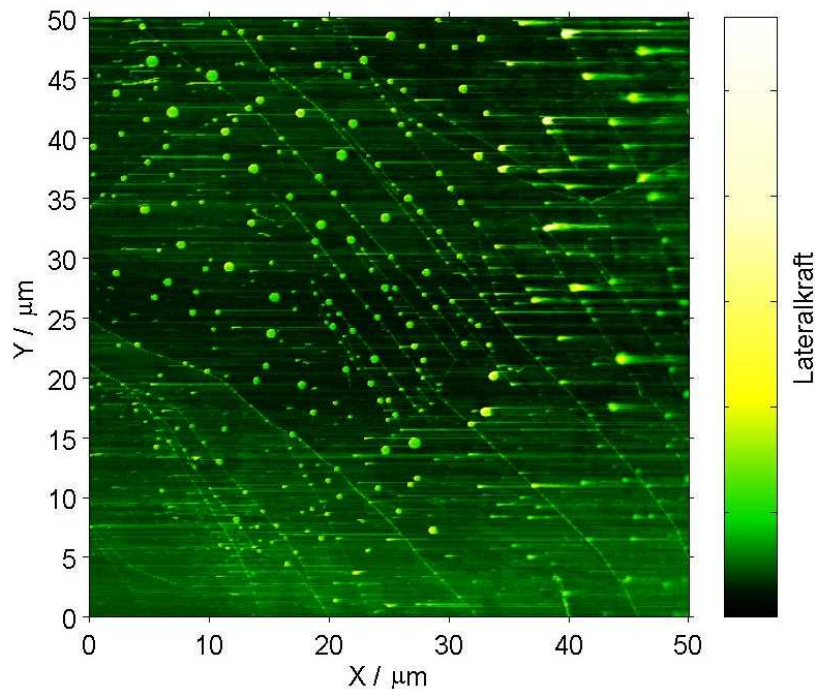


ABBILDUNG 79: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme (Lateralkraft) von Polyisopren, angelagert auf HOPG [82]

sopren aus einer Lösung aufgebracht ist. Polyisopren, die synthetische Version von Naturkautschuk, befindet sich bei Zimmertemperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur und ist deshalb im unvernetzten Zustand zähelastisch. Es steht in diesem Fall stellvertretend für alle möglichen Polymere, deren mechanisch-elastische Eigenschaften durch die Zugabe von Füllstoffruß positiv beeinflusst werden können.

Man sieht, wie die Substanz Tröpfchen bildet, die sich bevorzugt an den Stufenkanten des HOPG ablegen. Diese Kanten zeigen sich im Lateralkraftmodus als helle, schmale Linien, diagonal von links oben nach rechts unten verlaufend. Die Tröpfchen sind an diesen Kanten wie Perlen auf einer Schnur aufgereiht.

Durch die Anlagerung an einer Kante wird durch die größere benetzte Fläche die freie Energie etwas weiter abgesenkt, als auf der ungestörten Ebene. Die Stufen sind allerdings an keiner Stelle höher als 3nm, wodurch der energetische Vorteil für die bis zu 100nm großen Tröpfchen sehr gering ausfällt.

Aus den Abbildungen 40 bis 48 ist bekannt, daß auf HOPG bevorzugt an den Stufenkanten ein erhöhtes Maß an amorphen Kohlenstoffstrukturen nachgewiesen werden kann. Diese Kohlenstoffvariationen mit ihrer sich von der reinen Basalebene unterscheidenden elektronischen Struktur könnten die Ursache für die dort verstärkt

anhaftenden Polyisoprentropfen sein. Übertragen auf Füllstoffruße läßt sich folgern, daß die amorphen Oberflächenanteile die entsprechenden Schnittstellen sein könnten, an die sich die Kautschukmoleküle anhaften und so die verstärkende Wirkung des Rußes zustandekommt.

5.4 Abschätzung der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur

Obleich sich in der Vergangenheit mehrere Arbeitsgruppen mit amorphem Kohlenstoff an der Oberfläche oder im Gesamtgefüge von Füllstoffrußen befaßt haben, sind in der Literatur keine expliziten Angaben oder Messwerte für den Anteil an der Oberfläche zu finden.

Zerda et al. [83] und Jawhari et al. [84] haben unter Berufung auf vorangegangene Arbeiten an verschiedenen Kohlenstoffvariationen [85, 86] mithilfe von Raman-Spektroskopie einen amorphen Anteil in verschiedenen Rußtypen gefunden. Die Methode läßt allerdings keine quantitativen Aussagen über dessen Anteil im Probenmaterial zu.

Donnet und Custodero [55, 87] haben mithilfe hochaufgelöster Rastersondenmikroskopie ebenso einen amorphen Anteil an der Oberfläche von Rußproben erkannt, geben allerdings keinen Wert für dessen Anteil an. Die Aussage stützt sich auf die beobachtete Anordnung der Atome bzw. feiner Strukturen an der Oberfläche in Topographiemessungen. Es gibt dazu keine weiteren Daten aus spektroskopischen Messungen.

Nach dem derzeitigen Stand der Erkenntnisse stellen die Strompeaks in den Messungen Indikatoren für amorphes Kohlenstoff an der Oberfläche dar. Die aus der Flächenauswertung resultierenden %-Angaben (Kapitel 5.3) bezeichnen den Anteil der sichtbaren Artefakte an der gesamten Scanfläche und stehen somit nur indirekt für den realen Oberflächenanteil an amorphem Kohlenstoff.

Unter Betrachtung des Messverfahrens und der Entstehung der Stromartefakte können die Messwerte nur als Basis für weitere Abschätzungen dienen (z.B. Abbildung 78). Eine vollständig aus amorphem Kohlenstoff bestehende Probenoberfläche würde mit dem oben beschriebenen Messverfahren nicht als solche erkannt werden, sondern lediglich einen Messwert kleiner 100% ergeben.

Dies läßt die Folgerung zu, daß die ermittelten Werte sicherlich als Untergrenze für die Höhe des amorphen Kohlenstoffanteils zu betrachten sind. Weiterführende Messungen an rein amorphen Systemen können dazu dienen, die Methode und ihre Empfindlichkeit unter verschiedenen Messparametern zu eichen und so die ermittelten Werte in Absolutangaben zu überführen.

Ungeachtet der oben beschriebenen systematischen Abweichung des Messwerts vom anzunehmenden realen Wert ist die Vergleichbarkeit der Messungen von verschiedenen Proben untereinander gegeben.

Aus dem Diagramm in Bild 76 erkennt man, daß die Messwerte keine systematische Abhängigkeit von der Primärteilchengröße des Probenrußes erkennen lassen.

Ebenso läßt sich mit Abbildung 77 zeigen, daß die Zahl der Strompeaks nach dem Graphitieren der Probe signifikant abnimmt.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, mithilfe von Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie neue Erkenntnisse über die topographischen und elektrischen Eigenschaften der Oberfläche von Füllstoffrußen zu gewinnen.

Dazu wurde ein Rastertunnelmikroskop auf der Basis eines kommerziellen Nanopositioniertisches konstruiert und aufgebaut. Ebenso wurde ein Vakuumrezipient entworfen, um Messungen im Hochvakuum durchführen zu können. Die Funktionsfähigkeit des Mikroskops sowohl unter Atmosphärendruck, als auch im Vakuumbetrieb konnte gezeigt werden.

Der erste Teil der Messungen sollte an HOPG und dem Rußtyp N299 in graphitierter Variante unter Verwendung einer rastertunnelmikroskopischen Messmethode (Differenzstrom, CITS) die Unterscheidbarkeit von Kohlenstoffvariationen mit entweder überwiegend sp²- oder sp³-Bindungszuständen der C-Atome zeigen. Auf HOPG konnte die Methode erfolgreich angewandt werden.

Umfangreiche Experimente führten zu der Erkenntnis, daß diese Spektroskopiemessmethode aufgrund der notwendigen langen Messzeiten auf Rußen nicht anwendbar ist, da die Proben durch die mechanischen Belastung zu großen Schaden nehmen und die Messergebnisse erheblich verfälscht werden.

Die Funktionsfähigkeit des Rastertunnelmikroskops im Differenzstrommodus wurde erfolgreich gezeigt.

Im weiteren Verlauf konnte eine Methode gefunden werden, die es ermöglicht, auf den mechanisch empfindlichen Rußproben die amorphen und kristallinen Bereichen der Kohlenstoffoberfläche zu unterscheiden.

Dazu wurde unter Messbedingungen, die für Rußproben verträglich sind, auf HOPG beobachtet, daß an bestimmten Stellen der Probe reproduzierbar der gemessene Tunnelstrom signifikant ansteigt. Diese Stellen konnten als amorphe Bereiche identifiziert werden, deren deutlich erhöhte lokale Zustandsdichte (LDOS) für den starken Anstieg des Tunnelstromes verantwortlich ist.

In der Folge wurden in der Reihe der Standardruße die Typen N115, N220, N660 und N990 und die graphitierte Variante des N660 vermessen und die spektroskopischen Daten anhand der Auffälligkeiten im Tunnelstrom für alle Rußtypen graphisch ausgewertet, um den relativen Anteil des erkennbaren Effekts an der gesamten abgescannten Oberfläche zu bestimmen. Die ermittelten Prozentwerte stehen dem aktuellen Kenntnisstand nach nicht direkt für den Oberflächenanteil an amorph strukturiertem Kohlenstoff, sind aber direkt davon beeinflusst und so als Maßzahl anzusehen. In der Literatur gibt es bis zum jetzigen Zeitpunkt keine quantitativen Aussagen über den amorphen Anteil des Kohlenstoffs in Füllstoffrußen, weder in der gesamten Struktur, noch an der Oberfläche, sodaß Vergleichswerte fehlen.

Aus dem Vergleich der ermittelten Daten für die vermessenen Standardrußtypen un-

tereinander ergibt sich, daß der Anteil an amorph strukturiertem Kohlenstoff an der Oberfläche von Füllstoffrußen keinen Zusammenhang zur Primärteilchengröße erkennen läßt. Der Vergleich der Ergebnisse für den Rußtyp N660 mit dessen vollständig graphitierter Variante zeigt, daß sich der amorphe Oberflächenanteil während der thermischen Nachbehandlung signifikant verringert. Die unstrukturiert gebundenen C-Atome werden in den Kristall eingegliedert. Dieses Ergebnis bestätigt vorangegangene rein topographische Messungen thermisch behandelter Ruße.

In Verbindung mit zusätzlichen AFM-Daten, die darauf hindeuten, daß sich Kautschuk vornehmlich an amorphen Kohlenstoff-Strukturen anbindet, legen die oben geschilderten Ergebnisse den Verdacht nahe, daß die Eigenschaften als Füllstoff letztlich vom Gesamtwert der amorphen Oberfläche bestimmt werden.

Nachfolgend anzustrebende Messungen müssen einen Eichfaktor bestimmen lassen, mit dem die vorläufig abgeschätzten Werte für die amorphe Oberfläche in verlässliche Absolutangaben überführt werden können.

Literatur

- [1] Was ist Ruß?, Firmenschrift der Degussa AG, Frankfurt (1984)
- [2] R.H. Schuster, Verstärkung von Elastomeren durch Ruß, hrsg. vom Wirtschaftsverband der Deutschen Kautschukindustrie (WdK) (1989)
- [3] W. Niedermeier, H. Raab, J. Stierstorfer, S. Kreitmeier, D. Göritz, Kautschuk Gummi Kunststoffe, **47**, 799 (1994)
- [4] T. Maier, Untersuchungen von Rußoberflächen mit dem Rastertunnelmikroskop, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg (1997)
- [5] J. Kuhn, Physik in unserer Zeit, **23**, 84 (1992)
- [6] P.A. Heckman, D.E. Harling, Rubber Chem. Technol. **39**, 1 (1968)
- [7] R.D. Heidenreich, W.M. Hess, L.L. Ban, J. Appl. Cryst. **1**, 1 (1968)
- [8] C.W. Sweitzer, G.L. Heller, Rubber World, **134**, 855 (1956)
- [9] W. Zerda, W. Xu; Rubber Chem. and Tech. **70** (4), 688 (1997)
- [10] J. Böhm, Laufende Forschungsarbeiten zu einer Dissertation, Universität Regensburg
- [11] A. Bergmann, Laufende Forschungsarbeiten an der Arbeitsgruppe Göritz, Universität Regensburg
- [12] F.G. Emmerich, Carbon **33** (12), 1709-1715 (1995)
- [13] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 52 (1982)
- [14] G. Binnig, H. Rohrer, Helv. Phys. Acta. **55**, 726 (1982)
- [15] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983)
- [16] R. Smoluchowski, Phys. Rev. Lett. **60**, 661 (1941)
- [17] Ch. Weißmantel, C. Hamann, Grundlagen der Festkörperphysik, Springer-Verlag (1979)

-
- [18] A.S. Sonin, B.A. Strukow, Einführung in die Ferroelektrizität, Vieweg, Braunschweig (1974)
 - [19] H. Lemke, T. Göddenhenrich, H.P. Bochem *et.al.*, Rev. Sci. Instrum. **61** (10), 2538 (1990)
 - [20] A.J. Melmed, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (2), 601 (1991)
 - [21] T. Göddenhenrich, U. Hartmann *et.al.*, Journal of Microscopy, 152, Pt2 (1988)
 - [22] M. Fotino, Rev. Sci. Instrum. **64** (1), 159 (1993)
 - [23] A.K. Kar, S. Gangopadhyay, B.K. Mathur, Meas. Sci. Technol. **11**, 1426 (2000)
 - [24] R. Wiesendanger, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Cambridge University Press (1994)
 - [25] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, Scanning Tunneling Microscopy II, Springer-Verlag (1993)
 - [26] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, Scanning Tunneling Microscopy III, Springer-Verlag (1993)
 - [27] J. Frenkel, Phys. Rev. **36**, 1604 (1930)
 - [28] W.A. Harrison, Phys. Rev. **123**, 85 (1961)
 - [29] D.W. Pohl, IBM J. Res. Dev. **30** (4), 417 (1986)
 - [30] E. Riis, H. Simmons, T. Worm, U. Nielsen, F. Besenbacher, Appl. Phys. Lett. **54**, 2530 (1989)
 - [31] E.P. Stoll, Ultramic. **42**, 1585 (1992)
 - [32] J.F. Jorgensen, K. Carneiro, L.L. Madsen, K. Conradsn, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (3), 1702 (1994)
 - [33] R.M. Tromp, R. Hamers, J. Demuth, Phys. Rev. B **34**, 1972 (1986)
 - [34] R.M. Feenstra, J.A. Stroscio, J. Tersoff, A.P. Fein, Phys. Rev. Lett. **58**, 1192 (1987)
 - [35] R. Hamers, R. Tromp, J. Demuth, Surf. Sci. **181**, 346 (1987)

-
- [36] R. Hamers, Ph. Avouris, F. Bozso, Phys. Rev. Lett. **59**, 2071 (1987)
 - [37] A. Selloni, P. Carnevalli, E. Tosatti, C.D. Chen, Phys. Rev. B **31** (4), 2602 (1985)
 - [38] C.B. Duke, "Tunneling in Solids", Solid State Physics Supplement 10, Academic Press New York **34** (1969)
 - [39] J.A. Stroscio, R.M. Feenstra, A.P. Fein, Phys. Rev. Lett. **57**, 2579 (1986)
 - [40] J.A. Stroscio, R.M. Feenstra, A.P. Fein, Surf. Sci. **181**, 295 (1987)
 - [41] R.M. Feenstra, P. Martensson, Phys. Rev. Lett. **61**, 447 (1988)
 - [42] J.G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963)
 - [43] R. Hamers, R. Tromp, J. Demuth, Phys. Rev. Lett. **56** (18), 1972 (1986)
 - [44] R. Hamers, Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, D.A. Bonnell (Hrsgb.), VCH Verlag Weinheim (1993)
 - [45] M. Rivera, R.L. Williamson, M.J. Miles, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (2), 1472 (1996)
 - [46] F. Atamny, A. Baiker, Appl. Catal. A: General **173**, 201 (1998)
 - [47] H.A. Mizes, J.S. Foster, Science **244**, 559 (1989)
 - [48] M. Kuwabara, D.R. Clarke, D.A. Smith, Appl. Phys. Lett. **56**, 2396 (1990)
 - [49] J. Xhie, K. Sattler, M. Ge, N. Venkateswaran, Phys. Rev. B **47**, 15835 (1993)
 - [50] M.J. Rost, T.H. Oosterkamp, J.W.M. Frenken, Verhandlungen zur Frühjahrstagung der DPG 2004, Regensburg, ISSN 0420-0195, 365 (2004)
 - [51] J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50** (25), 1998 (1983)
 - [52] J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. B **31** (2), 805 (1985)
 - [53] L.S. Dongmo, J.S. Villarrubia, S.N. Jones, T.B. Renegar, M.T. Postek, J.F. Song, Ultramic. **85**, 141 (2000)
 - [54] Datenblatt zum Nanopositioniertisch P-557, Serie 500, Physik Instrumente GmbH&Co

-
- [55] J.B. Donnet, R.C. Bansal, M.J. Wang, Carbon Black, Marcel Dekker Inc. (1993)
- [56] Hsiangpin Chang, A.J. Bard, Langmuir **7**, 1143 (1991)
- [57] B. Reihl, J.K. Gimzewski, J.M. Nicholls, E. Tossati, Phys. Rev. B **33** (8), 5770 (1986)
- [58] D.Q. Yang, E. Sacher, Surf. Sci. **504**, 125 (2002)
- [59] A. Weigert, Charakterisierung aktiver Füllstoffe mithilfe der Rastersondenmikroskopie, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1999)
- [60] W. Xu, T.W. Zerda, H. Raab, D. Göritz, Carbon **35**(4), 471 (1997)
- [61] J.M. Soler, A.M. Baro, N Garcia, H. Rohrer, Phys. Rev. Lett. **57** (4), 444 (1986)
- [62] H.J. Mamin, E. Ganz, D.W. Abraham, R.E. Thomson, J. Clarke, Phys. Rev. B **34** (12), 9015 (1986)
- [63] M. Salmeron, D.F. Ogletree, C. Ocal, H.C. Wang, G. Neubauer, W. Kolbe, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (2), 1347 (1991)
- [64] S.C. Meepagala, F. Real, C.B. Reyes, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (2), 1340 (1991)
- [65] E.P. O'Reilly, J. Robertson, D. Beeman, J. Non-Cryst. Solids, **77+78**, 83 (1985)
- [66] J. Robertson, E.P. O'Reilly, Phys. Rev. B **35** (6), 2946 (1987)
- [67] R. Haydock, Solid State Physics **35**, 215 (1980)
- [68] R.G. Cantu, M.A.H. Garnica, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (2), 670 (1991)
- [69] R.H. Koch, R.J. Hamers, Surf. Sci. **181**, 333 (1987)
- [70] M.E. Welland, R.H. Koch, Appl. Phys. Lett. **48**, 724 (1986)
- [71] R.W. Schmidlin, J. Appl. Phys. **37** (7), 2823 (1966)
- [72] M. Bode, R. Pascal, M. Dreyer, R. Wiesendanger, Phys. Rev. B **54** (12), 8385 (1996)
- [73] R.E. Thorne, Physics Today, 42, May (1996)
- [74] I. Tüttö, A. Zawadowski, Phys. Rev. B **32** (4), 2449 (1985)

-
- [75] C.R. Myers, J.P. Sethna, Phys. Rev. B **47** (17), 11171 (1993)
 - [76] J.B. Sokoloff, Phys. Rev. B **16** (8), 3367 (1977)
 - [77] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, B. Delley, Phys. Rev. Lett. **80** (13), 2893 (1998)
 - [78] M. Plihal, J.W. Gadzuk, Phys. Rev. B **63**, 085404 (2001)
 - [79] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M.F. Crommie, N.S. Wingreen, Science **280**, 567 (1998)
 - [80] U. Fano, Phys. Rev. **124** (6), 1866 (1961)
 - [81] A. Weigert, D. Göritz, Kautsch. Gummi Kunst. (2005), in Druck
 - [82] R. Hofmann, Aufbau eines Rasterkraftmikroskops für makroskopische Bereiche und dessen Anwendung bei der Untersuchung zur Beweglichkeit dünner adsorbierter Polymerschichten, Dissertation, Universität Regensburg (2004)
 - [83] W. Zerda, W. Xu, H. Yang, M. Gerspacher; Rubber Chem. and Tech. **71** (1), 26 (1998)
 - [84] T. Jawhari, A. Roid, J. Cassado, Carbon **33**(11), 1561 (1995)
 - [85] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Appl. Phys. **80**, 440 (1996)
 - [86] F. Li, J.S. Lannin, Appl. Phys. Lett. **61**, 2116 (1992)
 - [87] J.B. Donnet, persönliche Mitteilung

Publikationen:

A. Weigert, D. Göritz

"The Structure of Carbon Black, analysed by STM" in Kautsch. Gummi Kunst. (2005), in Druck

G. Schneider, A. Weigert, A. Bergmann, H. Raab, D. Göritz

"Surface and bulk structure of carbon black studied by scanning tunneling microscopy and wide angle scattering" in Kautsch. Gummi Kunst., eingereicht

A. Weigert, D. Göritz, "Amorphous Carbon in Carbon Blacks: A Scanning-Tunneling-Spectroscopy Study", in Vorbereitung

Tagungsbeiträge:

A. Weigert, D. Göritz

"Charakterisierung der Oberfläche von Ruß mit Ratsersondenmethoden", Posterbeitrag, DPG-Frühjahrstagung, Potsdam 2000

G. Schneider, A. Weigert, A. Bergmann, T. Pöpperl, U. Schwenk, D. Göritz

"Oberflächenstruktur und Verstärkungseigenschaften von Carbon Black", Posterbeitrag, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 2004

A. Weigert, D. Göritz

"Identifizierung der aktiven Zentren von Rußoberflächen", Vortrag, Tagung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft, Fulda, 20. April 2005

Danksagung:

An dieser Stelle möchte ich allen Personen, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben, meinen Dank aussprechen.

Zuerst gilt mein Dank Prof. Dr. D. Göritz, der mich in zahlreichen Gesprächen und fruchtbaren Diskussionen immer wieder auf neue Ideen gebracht und motiviert hat. Seine ungezwungene Art ist die Basis für das außergewöhnlich gute Arbeitsklima in der Gruppe.

Besonderen Dank schulde ich meinen Zimmerkollegen Antje Bergmann und Dr. Richard Hofmann, mit denen ich unzählige Stunden über die wichtigen und unwichtigen Dinge des Lebens verplaudert habe.

Aber geschadet haben kann das auf keinen Fall, denn wie wir schon aus der Schule wissen, frei nach Seneca: "non scholae, sed vitae discutamus" :-)

Ebenso geht mein Dank auch an alle anderen Mitglieder und Ehemalige der Arbeitsgruppe.

Besonders genannt seien Prof. Dr. Stefan Kreitmeier, Willibald Hengl, Dr. Michael Lang, Gerald Schneider, Dr. Andreas Michel, Marcus Wacha und Thomas Abel. Sie alle haben immer zu dem hervorragenden kollegialen Klima in der "AG Göritz" beigetragen!

Schließlich möchte ich meiner Mutter Gertraud Weigert und meiner Freundin Margit Iharosi danken. Beide haben durch die mir entgegengebrachte Unterstützung einen bedeutenden Anteil am Gelingen dieser Arbeit.