

Subatomare Auflösung auf Adatomen und kraftfeldabhängige laterale
Manipulation

mit einem eigenentwickelten Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskop

Matthias Emmrich 2015

**Subatomare Auflösung auf Adatomen und
kraftfeldabhängige laterale Manipulation
mit einem eigenentwickelten
Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskop**



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

vorgelegt von

Matthias Emmrich

aus Piding

im Jahr 2015

Die Arbeit wurde von Prof. Dr. Franz J. Gießibl angeleitet.

Das Promotionsgesuch wurde am 02. Dezember 2014 eingereicht.

Das Promotionskolloquium fand am 10. Juli 2015 statt.

Prüfungsausschuss: Vorsitzender: Prof. Dr. Thomas Niehaus
1. Gutachter: Prof. Dr. Franz J. Gießibl
2. Gutachter: Prof. Dr. Josef Zweck
weiterer Prüfer: PD Dr. Mariusz Ciorga

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie	5
2.1 Rastertunnelmikroskopie	5
2.2 Rasterkraftmikroskopie	7
2.2.1 Funktionsweise der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie	8
2.2.2 Verschiedene Rauschbeiträge	10
2.2.3 Interatomare Kräfte	11
3 Entwicklung eines kombinierten Tieftemperatur-Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskops	17
3.1 Komponenten des Mikroskops	18
3.2 Konzeptionelle Vorüberlegungen	20
3.2.1 Aktoren mit Sub-Nanometer-Positionsgenauigkeit	21
3.2.2 Entkopplung von äußereren mechanischen Schwingungen	24
3.2.3 Mechanische Stabilität	26
3.2.4 Thermische Ankopplung	28
3.2.5 Signalverstärkung bei tiefen Temperaturen	31
3.3 Aufbau des Mikroskops	33
3.3.1 Motor zur Grobannäherung	33
3.3.2 Rastereinheit	37
3.3.3 Probenaufnahme	39
3.3.4 Kraftsensor	40
3.3.5 Beheizbare Mikroskop-Gondel	41
3.3.6 Helium-Badkryostat	43

3.3.7	Verdrahtung des Kryostaten	45
3.3.8	Schwingungsentkopplung	48
3.3.9	Arretiermechanismus	50
3.3.10	Verstärker für Strom- und Schwingungssignal	52
3.3.11	Integration in die bestehende UHV-Kammer	54
3.3.12	Steuerelektronik	55
3.4	Betrieb des Mikroskops	57
3.4.1	Ein- und Ausbau des Kryostaten	57
3.4.2	Spitzenpräparation	61
3.4.3	Charakteristika des Schrittmotors	63
3.4.4	Charakteristika der Rastereinheit	64
3.4.5	Thermische Stabilität	67
3.4.6	Auflösungsvermögen des Mikroskops	68
4	Subatomare Auflösung auf der Probe	73
4.1	CO als Sonde in der Kraftmikroskopie	74
4.1.1	AFM mit CO-terminierter Spitze	74
4.1.2	COFI-Methode	77
4.2	Eisen-Adatome auf Cu(111)	79
4.2.1	Probenpräparation	80
4.2.2	Adsorption auf (111)-Facetten flächen- und raumzentrierter Kristallsysteme	83
4.2.3	Experimentelle Ergebnisse	85
4.2.4	Modellierung des subatomaren Kontrastes	89
4.3	Eisencluster auf Cu(111)	90
4.3.1	Kontrollierte Erzeugung von kleinen Fe-Clustern	91
4.3.2	Geometrie und Adsorptionsverhalten	94
4.3.3	Vergleich zwischen Clustern und COFI-Daten	101
5	Laterale Manipulation mit charakterisierten Spitzen	105
5.1	Messung von Manipulationskräften	108
5.2	Einfluss der Spitzensymmetrie	111
5.3	Höhe der zur Manipulation erforderlichen Kraft	117

6 Zusammenfassung	121
Anhang: Technische Zeichnungen	125
Literaturverzeichnis	162
Danksagung	179

1 Einleitung

Die Frage, „*was die Welt im Innersten zusammenhält*“ [1], beschäftigt Menschen seit Jahrhunderten. Bereits um 400 v. Chr. postulierten Leukipp und Demokrit die Existenz von Atomen [2]. Diese frühen Beschreibungsversuche waren allerdings eher philosophischer als naturwissenschaftlicher Art. Seit Beginn des 19. Jahrhunderts verbesserte sich das Verständnis vom Aufbau der Materie durch Experimente. In der Folge wurden diverse Modelle entwickelt, u.a. von Dalton [3], Thomson [4], Rutherford [5] und Bohr [6, 7]. Unsere heutige Vorstellung von Atomen geht auf Schrödinger [8, 9] und Heisenberg [10, 11] zurück. Demnach bestehen Atome aus einem positiv geladenen Kern, der von Elektronen umgeben ist. Die Elektronen werden durch Wellenfunktionen beschrieben, deren Betragsquadrat ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einem bestimmten Ort angibt. Abhängig von der elektronischen Struktur des Atoms weisen Orte mit hoher Aufenthalts- wahrscheinlichkeit, die sog. Orbitale, bestimmte Geometrien auf.

Erste Experimente, die einzelne Atome auf einer scharfen Spitze sichtbar machen konnten, erfolgten 1956 [12] mit dem Feldionenmikroskop [13]. Der große Durchbruch in der atomar auflösenden Abbildung von Oberflächen gelang Binnig und Rohrer mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops [14]. Dieses nutzt den quantenmechanischen Tunnelstrom zwischen einer atomar scharfen Spitze und einer leitfähigen Probe als bildgebendes Signal. Zum Strom tragen dabei nur die Zustände nahe der Fermienergie bei [15, 16]. Das wenig später entwickelte Rasterkraftmikroskop misst die Kraftwechselwirkung zwischen Spitz und Probe [17] und ist auch auf energetisch tiefer liegende Zustände sensitiv [18, 19]. Die unterschiedliche Natur der beiden Messgrößen Strom und Kraft zeigt sich beispielsweise bei Messungen auf Pentacen-Molekülen. Die Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy - STM*) gibt die räumliche Ausdehnung des höchsten besetzten Molekülorbitals (engl. *highest occupied molecular orbital*

- *HOMO*) bzw. des energetisch niedrigsten unbesetzten Orbitals (engl. *lowest unoccupied molecular orbital - LUMO*) wieder [20], während die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy - AFM*) die geometrische Struktur des Moleküls auflöst [21]. Die Stärke der Wechselwirkung hängt dabei stark von der Konfiguration der Spitze ab [22]. Definierte Spitzen lassen sich durch Funktionalisieren - also das bewusste Aufnehmen eines Atoms oder Moleküls von der Oberfläche - herstellen [21, 23, 24]. Verwendet man hierzu inerte Moleküle wie CO, wird der Kontrast bei geringem Abstand der Messspitze von Paulirepulsion dominiert [25], die von der lokalen Ladungsträgerdichte abhängt [26]. Das mit einer solchen Spitze aufgenommene AFM-Bild lässt also Rückschlüsse auf die Ladungsträgerverteilung der betrachteten Atome zu. Ist die Ladungsverteilung nicht sphärisch-symmetrisch, weisen die Bilder anstelle einer einfachen Erhebung eine innere Struktur auf. Man spricht von subatomarer Auflösung. Da die zugehörigen Kräfte eine extrem geringe Abklinglänge < 50 pm haben, stellen solche Messungen hohe Anforderungen an die Stabilität des Messaufbaus.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein kombiniertes Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskop entwickelt, das den Stabilitätsanforderungen solcher Messungen genügt. Um dem Leser den Einstieg in die Materie zu erleichtern, werden in Kapitel 2 zunächst die Grundlagen beider Mikroskopieformen allgemein vorgestellt. Im Besonderen wird auf die Frequenzmodulationsmethode zur Kraftdetektion eingegangen [27]. Daran schließt eine Diskussion der bei dieser Detektionsmethode auftretenden Rauschbeiträge an. Abschließend werden die verschiedenen Kraftkomponenten beschrieben, die zwischen Spitze und Probe wirken. Kapitel 3 ist der Konstruktion des Mikroskops gewidmet. Zunächst werden alle erforderlichen Komponenten aufgeführt und ihre Bedeutung erklärt. Anschließend werden Konzepte vorgestellt, durch die eine hohe mechanische und thermische Stabilität des Aufbaus erreicht werden kann. Der Hauptteil dieses Kapitel zeigt anhand vieler Fotos und ausführlicher Beschreibungen den Aufbau der einzelnen Mikroskopkomponenten. Im letzten Unterkapitel wird der praktische Betrieb beschrieben und die Stabilität und das Auflösungsvermögen des Mikroskops charakterisiert.

In Kapitel 4 werden mit diesem Mikroskop die kurzreichweiten repulsiven Kräfte untersucht, die zwischen CO-terminierten Spitzen und Eisenadatomen wirken, die auf Cu(111) adsorbiert sind. Die Messungen zeigen - ähnlich wie schon

früher für Kupferadatome auf der selben Oberfläche beobachtet [19] - einen repulsiven Ring um ein attraktives Zentrum. Im Gegensatz zum Cu-Adatom weist der Ring hier jedoch eine dreifache Modulation seiner Höhe auf. Strukturen aus einzelnen Adatomen, sog. Cluster, werden ebenfalls untersucht. Die Messungen zeigen, unterstützt durch DFT-Rechnungen [28], die genaue Adsorptionsgeometrie. Zudem wird das Abstandsverhalten der Kraft $F_{\text{vert}}(z)$ analysiert, die über dem Zentrum solcher Cluster wirkt. Der Vergleich mit den Kraft-Abstandskurven von mehrzähligen Metallspitzen [22, 29] legt nahe, dass diese Spitzen aus mehreren Atomen aufgebaut sind.

Das Verhalten verschiedener charakterisierter Metallspitzen [29] bei der lateralen Manipulation von CO auf Cu(111) wird in Kapitel 5 untersucht. Die Symmetrie der Spitze bestimmt in solchen Prozessen, wie das Atom bewegt wird. Anders als bisher für dieses Probensystem vermutet [30], hängt die Höhe der zur Manipulation erforderlichen Lateralkraft von der verwendeten Spitzform ab.

Alle Ergebnisse werden in Kapitel 6 kurz zusammengefasst. Als Anhang sind technische Zeichnungen sämtlicher Bauteile beigefügt.

2 Grundlagen der Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie

In der Rastersondenmikroskopie wird eine atomar scharfe Spitze rasterförmig im Abstand von wenigen Ångström über die Probe bewegt. In diesem Abstandsreich können Elektronen unter geeigneten Bedingungen durch den Spalt zwischen Spitze und Probe tunneln. Zudem wirken verschiedene Kräfte auf die Spitze. In einem kombinierten Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskop, wie es im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, werden beide Signale simultan detektiert. Dazu wird hier ein qPlus-Kraftsensor [31] verwendet.

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie nutzt den quantenmechanischen Tunneleffekt, um eine leitfähige Oberfläche mit einer metallischen Spitze abzubilden. Nähert man die Spitzes auf einen Abstand von wenigen Ångström an die Probe an [Abb. 2.1(a)], überlappen ihre Wellenfunktionen. Elektronen können nun die Energiebarriere zwischen Spitzes und Probe überwinden und die beiden Fermiwellen gleichen sich an [Abb. 2.1(b)]. In einem Rastertunnelmikroskop werden die Energieniveaus von Spitzes und Probe durch Anlegen einer Tunnelspannung U_{Bias} um eU_{Bias} gegeneinander verschoben. Hebt man das Fermiwellen der Probe [Abb. 2.1(c)], tunneln Elektronen von den besetzten Zuständen der Probe in die freien Zustände der Spitzes. Ändert man das Vorzeichen der Spannung, kehrt sich die Richtung des Stromflusses um. Somit können sowohl die besetzten als auch die unbesetzten Zustände der Probe abgebildet werden. Die Barriere, die Probe und Spitzes trennt, lässt sich in einem einfachen Ansatz durch ein Rechteck nähern, dessen Höhe der mittleren Austrittsarbeit $\Phi = \frac{\Phi_s + \Phi_p}{2}$ von Spitzes und Probe entspricht. Aus

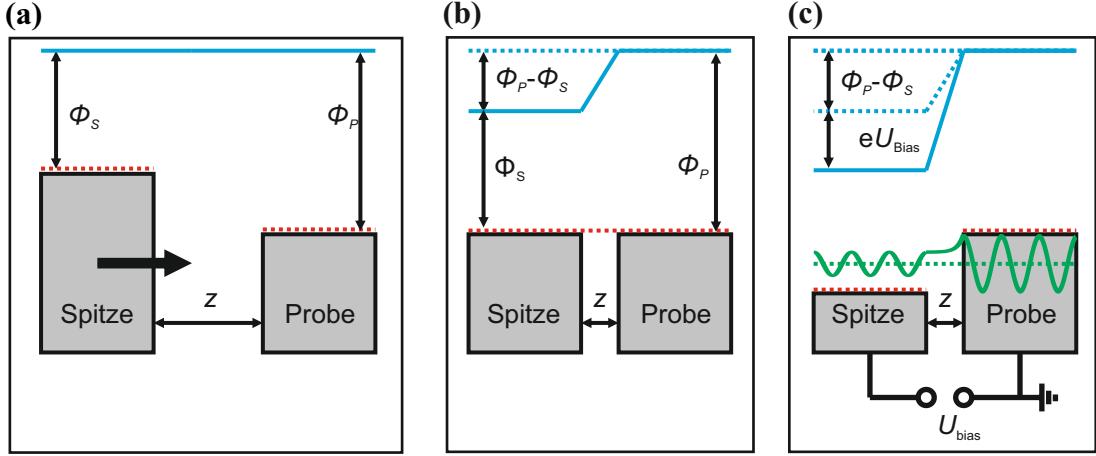


Abbildung 2.1: (a) Außerhalb des Tunnelabstands liegen die Ferminiveaus von Spitzene und Probe im Allgemeinen bei unterschiedlichen Energien. (b) Bei Abständen von wenigen Ångström überlappen die Wellenfunktionen und Elektronen können durch die Barrieren tunneln, was zu einem Angleichen der Ferminiveaus führt. (c) In einem Rastertunnelmikroskop werden die Fermienergien durch Anlegen einer Spannung gegeneinander verschoben. Hebt man die Fermienergie der Probe an, tunneln Elektronen von den besetzten Zuständen der Probe in die freien Zustände der Spitzene.

der Lösung der Schrödinger-Gleichung für eine eindimensionale Potentialbarriere erhält man für den Tunnelstrom [14]:

$$I_t(z) = I_{\max}(U_{\text{Bias}}) e^{-2\kappa z} \quad (2.1)$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e \bar{\Phi}}}{\hbar} \quad (2.2)$$

Der maximale Strom I_{\max} hängt von der angelegten Spannung U_{Bias} ab. Die Abklingkonstante κ enthält neben der mittleren Austrittsarbeit $\bar{\Phi}$ die Elektronenmasse m_e und das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum \hbar .

Eine genauere Theorie des Tunnelns wurde von Bardeen entwickelt [32]. Hier werden Probe und Spitzene durch unabhängige Wellenfunktionen Ψ_P und Ψ_S beschrieben. Störungstheoretisch kann die Übergangswahrscheinlichkeit P_{ij} zwischen zwei Zuständen gleicher Energie $\Psi_{P,i}$ und $\Psi_{S,j}$ berechnet werden. Sie entspricht dem Betragsquadrat des sog. Tunnelmatrixelements M_{ij} :

$$P_{ij} = |M_{ij}|^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \int (\Psi_{P,i}^* \nabla \Psi_{S,j} - \Psi_{S,j} \nabla \Psi_{P,i}^*) d\vec{A} \quad (2.3)$$

Der Tunnelstrom berechnet sich aus der Summe aller Beiträge innerhalb eines Energiebereichs, der durch die Tunnelspannung U_{Bias} vorgegeben ist. Für die Be-

setzung der Zustände innerhalb dieses Bereichs wird eine Fermi-Verteilung angenommen, die für kleine Temperaturen durch eine Stufenfunktion genähert werden kann. Damit erhält man für den Tunnelstrom [33]

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{U_{\text{Bias}}} (\rho_S(E_F + eU_{\text{Bias}} + \epsilon) + \rho_P(E_F + \epsilon)) |M(\epsilon)|^2 d\epsilon \quad . \quad (2.4)$$

Dabei entsprechen ρ_S und ρ_P den Zustandsdichten von Spitze und Probe. Nimmt man an, dass sich die Zustandsdichte der Spitze zwischen der Fermienergie E_F und $E_F + eU_{\text{Bias}}$ nur wenig ändert, ist der Tunnelstrom proportional zu $\rho_P U_{\text{Bias}}$. Das Tunnelmatrixelement M hängt von den Spitzenzuständen ab, die zum Tunnelstrom beitragen. Ursprünglich wurden nur s-artige Zustände berücksichtigt [15]. Später wurde das Modell auch auf p- und d-artige Zustände erweitert [34, 35]. Damit kann auch das Tunneln von CO-terminierten Spitzen erklärt werden [36].

Bei der kombinierten STM/AFM ist die Spitze an einem mit der Amplitude A oszillierenden Federbalken befestigt. Der Abstand zwischen Spitze und Probe wird durch diese Oszillation sinusförmig moduliert. Da die Bandbreite der Regelelektronik¹ zu gering ist um die schnellen Änderungen im Strom aufzulösen, wird der mittlerer Strom über eine Schwingungsperiode gemessen [37]

$$\langle I(z) \rangle = I_{\max \text{ ltp}} e^{-2\kappa z} I_0^{\text{Bessel}}(2\kappa A) e^{-2\kappa A} \quad . \quad (2.5)$$

Die Größe $I_{\max \text{ ltp}}$ bezeichnet den Strom am unteren Umkehrpunkt der Schwingung; I_0^{Bessel} ist die modifizierte Besselfunktion erster Art.

2.2 Rasterkraftmikroskopie

Ein Rasterkraftmikroskop misst die Kräfte zwischen einer Probe und einer atomarscharfen Spitze, die sich in einem mit der Tunnelmikroskopie vergleichbaren Abstand befinden. Im Bereich atomar auflösender Rasterkraftmikroskopie hat sich aufgrund der höheren Bandbreite und Sensitivität der Frequenzmodulationsmodus (FM-AFM) zur Detektion der Kräfte durchgesetzt [27]. In dieser Arbeit wurde

¹ Nanonis Base Package BP4.5 inklusive Oscillation Controller OC4 und Hochspannungsverstärker HVA4 und HVS4, Specs Zurich GmbH, Zürich, Schweiz.

ausschließlich in diesem Modus gearbeitet, weshalb sich die folgende Darstellung auf diesen beschränkt.

2.2.1 Funktionsweise der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie

Die Sonde besteht aus einer atomar scharfen Spitze, welche an einem Federbalken der Steifigkeit k befestigt ist. Der Balken schwingt bei seiner Eigenfrequenz f_0 . Ein Regelkreis hält die Amplitude A der Schwingung konstant. Bringt man die Spitze in das Kraftfeld der Probe F_{SP} , stört dieses die Schwingung. Um zu verhindern, dass der Federbalken an die Probe springt (engl. *jump to contact*), muss die Steifigkeit k des Balkens größer als der maximale negative Kraftgradient sein, der durch die Wechselwirkung mit der Probe hervorgerufen wird [38]:

$$k > \max \left(-\frac{\delta^2 V_{\text{SP}}}{\delta z^2} \right) \quad (2.6)$$

Bei Si-Cantilvern ist Gl. (2.6) im Allgemeinen nicht erfüllt. Solche Sensoren können in einem konservativen Kraftfeld stabil betrieben werden, solange die rückstellende Kraft kA größer als die maximale attraktive Wechselwirkung mit der Probe $\max(-F_{\text{SP}})$ ist. Schwingt der Sensor stabil, so führt die Wechselwirkung mit der Probe zu einer Verschiebung der Eigenfrequenz f . Ist V_{SP} im Vergleich zur Schwingungsenergie des Balkens klein, kann die Schwingung immer noch als harmonisch angenommen werden [39]. In der FM-AFM wird die Verschiebung der Resonanzfrequenz $\Delta f = f - f_0$ detektiert. Die Wechselwirkung mit der Probe wird über den Kraftgradienten $k_{\text{SP}} = -\delta F_{\text{SP}} / \delta z$ beschrieben. Geht man zunächst von einem konstanten Wert von k_{SP} aus, beträgt die Frequenz der Schwingung im Kraftfeld der Probe

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + k_{\text{SP}}}{m_{\text{Sensor}}}} \quad . \quad (2.7)$$

Hier bezeichnet m_{Sensor} die effektive Masse des Balkens. Ist $k_{\text{SP}} \ll k$ lässt sich die Wurzel in Gl. (2.7) in eine Taylorreihe entwickeln. Die Größe Δf erhält man durch Subtraktion der ungestörten Resonanzfrequenz f_0 :

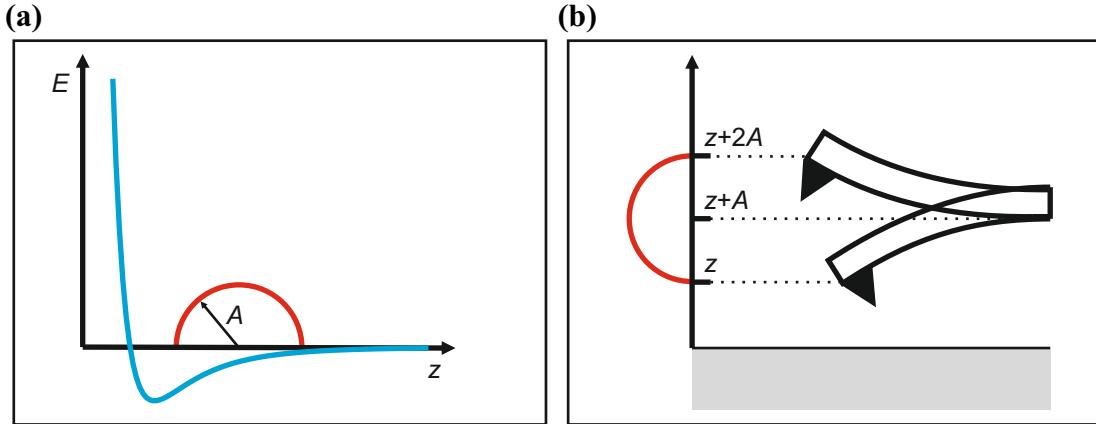


Abbildung 2.2: (a) Die Spitze schwingt mit der Amplitude A im Kraftfeld der Probe.
 (b) Durch die Schwingung wird das Messignal gemittelt.

$$\Delta f = \frac{f_0}{2k} k_{SP} \quad (2.8)$$

Im Allgemeinen kann k_{SP} allerdings nicht als konstant angenommen werden. Die Wechselwirkung zwischen Spalte und Probe ist abstandsabhängig und kann z.B. mit einem Morse-Potential modelliert werden [Abb. 2.2(a)]. Durch die Schwingung des Sensors wird der Abstand der Spalte zur Probe um $2A$ verändert [Abb. 2.2(b)], was typischerweise etwa 100 pm entspricht. Der detektierte Kraftgradient $\langle k_{SP} \rangle$ ist daher über den Bereich $\pm A$ um die Ruhelage des Sensors gemittelt. Die Frequenzverschiebung am unteren Umkehrpunkt (engl. *lower turn around point - ltp*) der Schwingung z lässt sich im Rahmen des Hamilton-Jacobi-Formalismus berechnen [39]. Sie ergibt sich aus der Faltung eines beliebigen Kraftfelds F_{SP} mit einer amplitudenabhängigen Gewichtsfunktion

$$\Delta f(z) = \frac{f_0}{2k} \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A F_{SP}(z + A - q') \frac{q'}{\sqrt{A^2 - q'^2}} dq' \quad . \quad (2.9)$$

Um eine kompaktere Darstellung zu ermöglichen, ist in Gleichung (2.9) die Schwingung mit $q' = A \cos(2\pi f_0 t)$ substituiert. Durch partielle Integration lässt sich die Frequenzverschiebung auch als Funktion des Kraftgradienten k_{SP} ausdrücken [40]

$$\Delta f(z) = \frac{f_0}{2k} \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A k_{SP}(z + A - q') \sqrt{A^2 - q'^2} dq' \quad . \quad (2.10)$$

Die zugehörige Gewichtsfunktion $w(q') = 2/(\pi A^2) \sqrt{A^2 - q'^2}$ in Gl. (2.10) beschreibt einen Halbkreis mit Radius A um die Ruhelage des Balkens $z + A$. Der Bereich, über den der Kraftgradient gemittelt wird, steigt mit der Amplitude an. Zur Detektion kurzreichweiter Kräfte mit charakteristischen Abklinglängen λ von 50 pm bis 100 pm sind also kleine Werte von A vorteilhaft [27, 41].

2.2.2 Verschiedene Rauschbeiträge

Die Genauigkeit der Frequenzmessung wird durch vier Rauschbeiträge beschränkt: Das Auslenkungsrauschen, das thermische Rauschen des Sensors, das Oszillatormauschen und Rauschen, das durch thermischen Drift der Resonanzfrequenz des Sensors entsteht. Eine ausführliche Diskussion der einzelnen Beiträge findet sich in [42], auf die sich auch die folgende Zusammenfassung stützt.

Die Auslenkung des Kraftsensors kann nicht mit beliebiger Genauigkeit gemessen werden, was zu einem Rauschen in der Frequenz führt [43]. Dieser Effekt wird Detektorrauschen genannt. Der resultierende Fehler bei der Bestimmung des Kraftgradienten k_{SP} ergibt sich zu

$$\delta k_{\text{SP Det}} = \sqrt{\frac{8}{3} \frac{k n_q B^{3/2}}{f_0 A}} . \quad (2.11)$$

Der Einfluss dieses Rauschterms lässt sich durch eine geringe Messbandbreite B reduzieren. Die spektrale Auslenkungsrauschdichte n_q hängt über $n_q = \frac{n_{\text{el}}}{S}$ mit der Sensitivität S und dem Hintergrundrauschen n_{el} der Verstärkerschaltung zusammen.

Aufgrund der endlichen Temperatur vibriert der Sensor, was als thermisches Rauschen bezeichnet wird [27]:

$$\delta k_{\text{SP therm}} = \sqrt{\frac{4 k k_B T B}{\pi A^2 f_0 Q}} \quad (2.12)$$

Hier ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und Q die Güte des Federbalkens.

Größere Temperaturschwankungen führen neben einer Änderung der thermischen Energie auch zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz, die in der Nähe des Scheitelwerts T_P quadratisch mit der Temperatur skaliert. Für Temperaturen

zwischen 4 K und 300 K kann das Rauschen in guter Näherung durch

$$\delta k_{\text{SP Drift}} \approx -2k \cdot 0,00081 \{1 - \cos[(T/T_P - 1)\pi]\} \quad (2.13)$$

beschrieben werden [42]. T_P beträgt typischerweise 298 K. Insgesamt ändert sich die Eigenfrequenz beim Abkühlen von 4 K auf 300 K nur um 1,6 %. Für Tieftemperaturaufbauten mit ihrer hohen Temperaturstabilität kann dieser Term vernachlässigt werden [42].

Der vierte Rauschbeitrag ist eine Folge der Regelung der Federbalkenschwingung. Der Regelkreis erhält als Eingangsgröße das aktuelle Auslenkungssignal des Sensors, dass mit Detektorrauschen behaftet ist. Die Anregung des Sensors erfolgt daher nicht exakt bei seiner aktuellen Resonanzfrequenz. Daraus folgt das Oszillatorrauschen [43]

$$\delta k_{\text{SP Osz}} = \sqrt{2} \frac{k n_q B^{1/2}}{Q A} \quad . \quad (2.14)$$

Für eine möglichst hohe Kraftauflösung muss also bei geringer Bandbreite mit einem Sensor mit hoher Eigenfrequenz gemessen werden. Ein niedriges Rauschen wird durch eine große Schwingungsamplitude erreicht. Allerdings sinkt dadurch die Sensitivität auf kurzreichweitige Kräfte [Abschnitt 2.2.1]. Berechnungen von Giessibl *et al.* zeigen, dass das beste Signal-Rauschverhältnis mit Amplituden erreicht wird, die im Bereich der Abklinglänge der zu messenden Kraft liegen [41]. Instrumentierungsseitig sind eine geringe Temperatur und ein Verstärker mit geringem Rauschuntergrund bei gleichzeitig hoher Signalverstärkung vorteilhaft.

2.2.3 Interatomare Kräfte

Die detektierte Kraft setzt sich aus einer Summe verschiedener Beiträge zusammen. Diese Beiträge lassen sich nach ihrem Abklingverhalten klassifizieren. Es wird zwischen lang- und kurzreichweiten Kräften unterschieden. Langreichweite Kräfte haben Abklinglängen λ im Nanometerbereich und liefern keinen atomaren Kontrast [44]. Für viele AFM-Experimente sind die kurzreichweiten Kräfte mit Abklinglängen $\lambda < 100 \text{ pm}$ von größerer Bedeutung [45]. Sie erlauben, atomar und sogar subatomar auflösende Bilder der Oberfläche aufzunehmen [Kapitel 4].

Langreichweitige Kräfte

Langreichweitige Kräfte resultieren aus unterschiedlichen Effekten. Eine Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe hat eine elektrostatische Kraft zu Folge. Fluktuierende Ladungsverteilungen führen zu einer attraktiven van-der-Waals-Kraft. Verwendet man magnetische Spitzen, ist zusätzlich noch eine magnetostatische Kraft messbar [46]. Da bei den Messungen in Kapitel 4 und 5 keine magnetischen Spitzen verwendet wurden, beschränkt sich die Beschreibung auf die elektrostatische und die van-der-Waals-Kraft.

Elektrostatische Kräfte Probe und Spitze haben im Allgemeinen verschiedene Austrittsarbeiten $\Phi_P \neq \Phi_S$. Bringt man beide in Tunnelabstand und legt zusätzlich eine Spannung U_{Bias} an die Spitze an, beträgt ihre Potentialdifferenz

$$V_{\text{CPD} + \text{Bias}} = \Phi_P - \Phi_S - e U_{\text{Bias}} \quad . \quad (2.15)$$

Ist $V_{\text{CPD} + \text{Bias}} \neq 0$ stellen Probe und Spitze einen geladenen Kondensator dar, dessen Kapazität von der Geometrie der Spitze und deren Abstand abhängt. Modelle, die den vordersten Teil der Spitze als Kugel mit Radius R_0 und den Schaft als Kegel mit Öffnungswinkel $\Theta_0/2$ und der Höhe L modellieren, zeigen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten [45, 47]. Die Kapazität ist aufgrund der Sensorschwingung zeitlich nicht konstant. Fasst man den Einfluss der Spitzengeometrie und der abstandsabhängigen Modulation der Kapazität in einer Funktion $C(z)$ zusammen, erhält man für die elektrostatische Kraft [48]

$$F_{\text{el}} = -\pi \epsilon_0 (\Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Spitze}} - U_{\text{Bias}})^2 C(z) \quad (2.16)$$

Im einfachsten Fall einer kugelförmigen Spitze mit Radius $R_0 \gg z$ gilt $C(z) = R_0/z$ [47]. Das Auftreten von elektrostatischen Kräften kann nach Gl. (2.15) vermieden werden, indem die Tunnelspannung so gewählt wird, dass sie die Differenz der Austrittsarbeiten kompensiert.

Van-der-Waals-Kräfte Auch bei Atomen, die über kein permanentes elektrisches Dipolmoment verfügen, treten zufällige kurzzeitige Fluktuationen in der Elektronenverteilung auf. Diese führen zu einem momentanen elektrischen Dipol, der wiederum ein elektrisches Feld zur Folge hat. Über dieses kann es benachbarte neutrale Atome polarisieren. Diese „*kurzperiodische gegenseitige Störung der inneren Elektronenbewegung*“ [49] resultiert in einer anziehenden Kraft zwischen den Atomen, welche im zeitlichen Mittel nicht verschwindet. Mithilfe der Störungstheorie 1. Ordnung wurde 1931 von London ein Ausdruck für die Abstandsabhängigkeit des van-der-Waals-Potentials zwischen zwei Atomen hergeleitet [49]

$$V_{\text{vdW}} = -\frac{C_{\text{vdW}}}{z^6} \quad . \quad (2.17)$$

Mit C_{vdW} ist die London-van-der-Waals-Konstante bezeichnet. Wegen der starken Abstandsabhängigkeit $\propto \frac{1}{z^6}$ ist die Wechselwirkung, wenn man nur zwei Atome betrachtet, zu den kurzreichweiten Kräften zu zählen. In einem Rasterkraftmikroskop wirken die van-der-Waalskräfte jedoch zwischen mehreren Spitzen- und Probenatomen. Man muss also Gleichung (2.17) auf viele einzelne Paare von Atomen anwenden und anschließend über die einzelnen Beiträge summieren. Hamaker konnte 1937 zeigen, dass sich die Summe der van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen einem einzelnen Atom und einer flachen Oberfläche durch ein Volumenintegral ausdrücken lässt, wenn man für die Oberfläche anstelle einzelner Atome die Atomdichte $\rho_{\text{Atom P}}$ einführt [50]. Ein ähnliches Volumenintegral mit der Atomdichte $\rho_{\text{Atom S}}$ lässt sich auch für die Spitze aufstellen. Die genaue Form des Integrals hängt von der Geometrie der Spitze ab. Dies lässt sich vollständig über die Querschnittsfläche bei einer bestimmten Höhe $A(h)$ beschreiben. Damit erhält man für die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen einer beliebig geformter Spitze und einer flachen Probe [39]

$$V_{\text{vdW S-P}} = -\frac{\pi C_{\text{vdW}} \rho_{\text{S Atom}} \rho_{\text{P Atom}}}{6} \int_0^L \frac{A(h)}{(z+h)^3} dh \quad . \quad (2.18)$$

Die Größe $A_H = \pi^2 C_{\text{vdW}} \rho_{\text{S Atom}} \rho_{\text{P Atom}}$ wird als Hamaker-Konstante bezeichnet. Ihr Wert beträgt ungefähr 0,1 aJ [51]. Drückt man die Querschnittsfläche durch $A(h) = \chi h^m$ aus lassen sich durch Variation der beiden Parameter χ und m die

gängigen Spitzengeometrien beschreiben. Diese sind in [39] aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Geometrie einen erheblichen Einfluss auf die Abstandsabhängigkeit der elektrostatischen Kraft hat: Für eine pyramidenförmige Spitze fällt sie mit $1/z$ ab. Nimmt man eine parabolische Form an, skaliert sie mit $1/z^2$.

Kurzreichweitige Kräfte

Kurzreichweitige Kräfte wirken auf Längenskalen, auf denen chemische Bindungen einsetzen [52]. Sie sind für den atomaren und subatomaren Kontrast [Kapitel 4] verantwortlich. In Abhängigkeit von der Beschaffenheit von Spitze und Probe lassen sich verschiedene Beiträge unterscheiden:

Kovalente Bindungskräfte Bringt man Atome mit nicht abgeschlossenen Elektronenhüllen auf einen Abstand, in dem sich die Wellenfunktionen der Valenzelektronen überlappen, bilden sich Molekülorbitale aus. Das einfachste Beispiel einer kovalenten Bindung, das in vielen Lehrbüchern zu finden ist (z.B. [53]), ist das H_2^+ -Ion. Die Lösung der zugehörigen Schrödingergleichung zeigt, dass sich ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital bilden. Das Bindende weist eine gegenüber den freien Atomen reduzierte Coulombenergie auf. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen ist erhöht. Eine repulsive Wechselwirkung für Abstände kleiner dem Gleichgewichtsabstand σ folgt aus der Pauliabstoßung [54], wonach der gleiche Quantenzustand nur einfach besetzt sein darf. Das Potential eines solchen Moleküls lässt sich mit dem sog. Morse-Potential nähern [55]:

$$V_{\text{Morse}} = -E_B [2e^{-(z-\sigma)/\lambda} - e^{-2(z-\sigma)/\lambda}] \quad (2.19)$$

Daraus abgeleitet ergibt sich für die Kraft

$$F_{\text{Morse}} = -\frac{E_B}{\lambda} [e^{-(z-\sigma)/\lambda} - e^{-2(z-\sigma)/\lambda}] . \quad (2.20)$$

Mit E_B ist dabei die Bindungsenergie des Moleküls bezeichnet, λ ist die Abklinglänge des attraktiven und $\lambda/2$ die des repulsiven Anteils. Probensysteme auf denen diese Kräfte den Kontrast dominieren sind z.B Si(111)-Oberflächen in der 7×7 - bzw. 5×5 -Rekonstruktion [37, 52].

Van-der-Waals-Bindung Die Wechselwirkung zwischen Atomen, die keine kovalente Bindung eingehen, kann durch das empirische Lenard-Jones-Potential beschrieben werden [56]

$$V_{\text{L-J}} = -E_{\text{Bindung}} \left[2 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} \right] . \quad (2.21)$$

Die Anziehung zwischen den Atomen wird durch den van-der-Waals-Term $(\sigma/z)^6$ berücksichtigt. Der abstoßenden Anteil des Potentials wird aus Symmetriegründen durch $(\sigma/z)^{12}$ genähert. Durch Ableiten von Gl. (2.21) erhält man die Kraft

$$F_{\text{L-J}} = -12 \frac{E_{\text{Bindung}}}{\sigma} \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^7 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{13} \right] . \quad (2.22)$$

Bindung auf Ionenkristallen Die Oberfläche eines Ionenkristalls besteht aus einer periodischen Anordnung von negativ geladenen Anionen und positiv geladenen Kationen. Dadurch stellt sich ein lateral variierendes elektrisches Feld E über der Probenoberfläche ein, das senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfällt [57]:

$$E \propto e^{-\frac{2\pi z}{a}} \quad (2.23)$$

Mit a ist der Abstand zwischen den einzelnen Ionen bezeichnet. Für NaCl beträgt dieser 399 pm, womit sich eine Abklingkonstante von $2\pi/a = 63$ pm ergibt. Detektiert werden können solche Kräfte wegen des Dipolmoments [58, 59], das metallische Spitzen aufgrund des Smoluchowski-Effekts [60] besitzen.

3 Entwicklung eines kombinierten Tieftemperatur-Rastertunnel- / Rasterkraftmikroskops

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit einem selbst aufgebauten, kombinierten Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskop durchgeführt. Das Mikroskop wird im Ultrahochvakuum (UHV, $p \leq 1 \cdot 10^{-10}$ mbar) bei der Siedetemperatur von flüssigem Helium ($T_{\text{He}} = 4,2$ K) betrieben. Durch eine optimierte Geometrie wird eine hohe mechanische Steifigkeit erzielt. In unserer Arbeitsgruppe entwickelte Kraftsensoren [61] und ein spezieller, *in-situ* positionierter Verstärker reduzieren das Rauschen in der Kraftmessung [42, 61–64]. Tiefe Temperaturen senken die Drift und lassen daher Messungen mit niedriger Bandbreite zu, wodurch sich die Kraftauflösung verbessert [37, 42, 43].

In diesem Kapitel werden alle Komponenten eines solchen Mikroskops zunächst allgemein beschrieben. Daraus abgeleitet werden die dem hier vorgestellten Aufbau zugrundeliegenden Konstruktionskonzepte vorgestellt. Der darauffolgende Abschnitt behandelt die konkrete Umsetzung dieser Konzepte bei der Konstruktion des Mikroskops. Im Anschluss wird der Betrieb des Mikroskops beschrieben und für das Auflösungsvermögen wichtige Kenngrößen wie mechanische und thermische Stabilität experimentell bestimmt.

3.1 Komponenten des Mikroskops

In Abb. 3.1 sind sämtliche Bestandteile eines kombinierten Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskops schematisch gezeigt. Auf der linken Seite finden sich blau unterlegt alle für die Kraftdetektion notwendigen Komponenten, auf der rechten Seite in rot die für die Strommessung. Probe und Spitze werden durch einen piezoelektrischen Schrittmotor auf einen Abstand im Hundert-Nanometerbereich gebracht. Auf dem beweglichen Teil des Motors ist die Rastereinheit (Scanner) befestigt. In unserem Fall besteht diese aus einem Röhrenpiezo mit vierfach segmentierter Außenelektrode. Durch Anlegen einer Spannung an die gegenüberliegenden Quadranten erhält man eine Verbiegung in x - bzw. y -Richtung. Dieser Effekt wird beim zeilenweisen Abrastern der Probe ausgenutzt. Eine niederfrequente Dreieckspannung am einen Elektrodenpaar sorgt für die Bewegung innerhalb einer Zeile, eine über die Aufnahmezeit langsam ansteigende Spannung am Anderen für die Bewegung senkrecht zur Zeile. Legt man eine Spannung an der Innenseite relativ zu den vier AußenElektroden an, bewirkt dies eine Auslenkung in z -Richtung. Über diese Innenelektrode erfolgt die Regelung des Abstands von Spitze und Probe. Auf dem vorderen Ende des Röhrenpiezos sitzt der qPlus-Kraftsensor [61]. Die Amplitude der Sensorschwingung (Eigenfrequenz f_0) wird durch Aufmodulieren einer sinusförmigen Spannung auf das Abstandsregelsignal konstant gehalten. Wirken Kräfte auf die am Sensor befestigte Spitz, verschiebt sich dessen Eigenfrequenz. Das Schwingungssignal des Kraftsensors wird piezoelektrisch detektiert und über einen *in-situ* positionierten Vorverstärker an die Phasenregelschleife mit automatischer Amplitudenregelung (engl. *phase-locked loop - PLL*) weitergegeben. In der hier verwendeten Elektronik¹ wird diese Schaltung über eine Lock-in-Verstärker realisiert. Dieser erhält die von einem numerisch gesteuerten Oszillator (engl. *numerically controlled oscillator - NCO*) generierte Frequenz f als Referenz und vergleicht sie mit dem Schwingungssignal des Sensors. Die Amplitude des Eingangssignals und dessen Phase, relativ zur Referenz, werden an zwei Proportional-Integral-Regler (PI-Regler) ausgegeben. Der Regler für die Amplitude steuert den Ausgang des NCO so, dass der Sensor immer mit konstanter Amplitude oszilliert. Der Phasenregler sorgt dafür, dass die durch den NCO erzeugte Schwingung und die Oszillation des Sensors immer

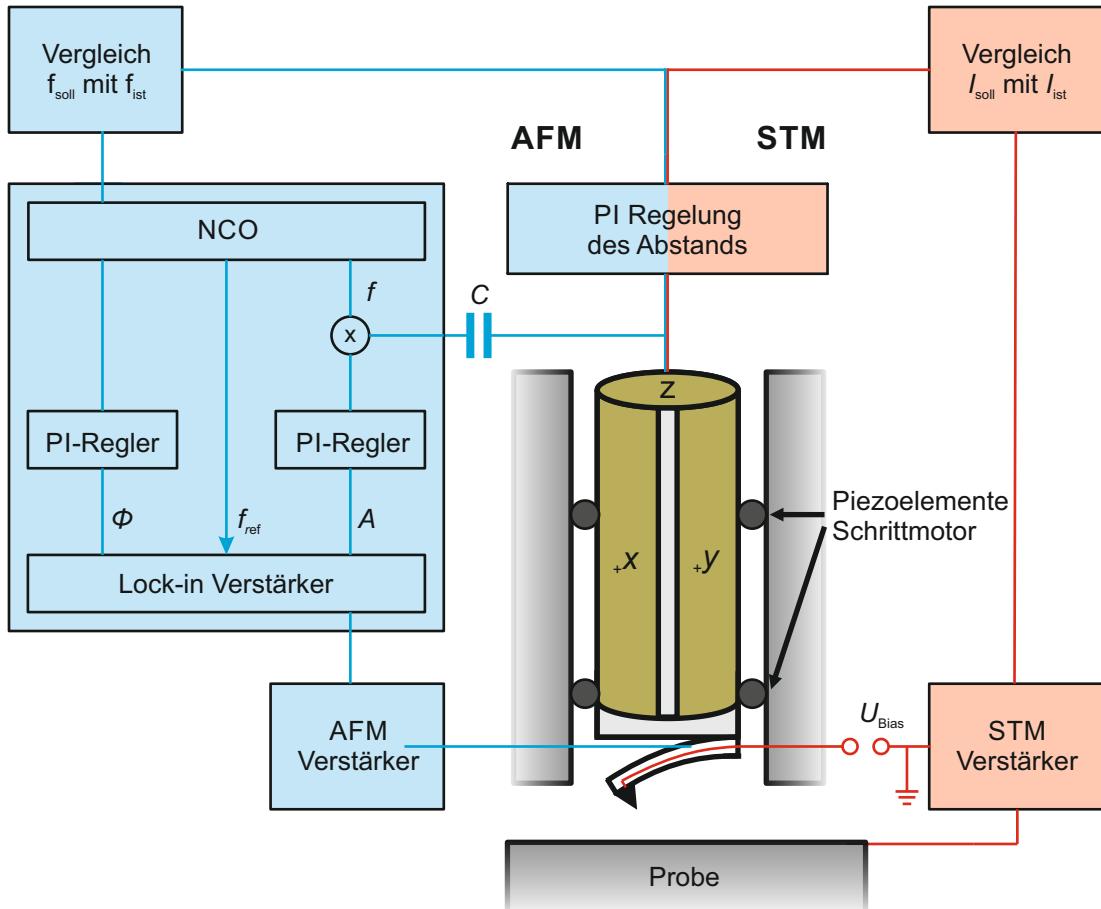


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines kombinierten Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskops. Für den STM-Betrieb erforderliche Komponenten sind rot eingefärbt, die für den AFM-Betrieb blau. Für beide Signale sind entsprechende Verstärker erforderlich. Bei der AFM muss die Anregung des Kraftsensors geregelt werden. Der eingezeichnete Regelkreis sorgt für eine Schwingung bei konstanter Amplitude. Grundsätzlich kann das Mikroskop im ungeregelten und im geregelten Modus betrieben werden. Beim Geregelten wird eines der beiden Messsignale während des Rasters der Spitze über die Oberfläche von einem Regelkreis auf einem konstanten Sollwert gehalten, indem die Höhe der Messspitze angepasst wird.

eine konstante Phasenbeziehung aufweisen. Im STM-Betrieb liegt an der Spitze die Tunnelspannung U_{Bias} an. Ein *ex-situ* positionierter Verstärker übersetzt den zwischen Spitze und Probe fließenden Tunnelstrom I_t in eine Spannung. Im geregelten Modus wird die Höhe der Messsonde über der Probe mit einem PI-Regler so angepasst, dass eine der beiden Messgrößen (I_t oder Δf) konstant einem zuvor eingestellten Sollwert entspricht. Da Strom und Kraft im Allgemeinen eine andere Abstandsabhängigkeit aufweisen, ist die Größe, auf die nicht geregelt wird, auch nicht konstant. Im ungeregelten Modus wird die Höhe nicht verändert. Strom- und Kraftsignal ändern sich somit unabhängig voneinander. Bei den in Kapitel 4 und 5 durchgeführten Messungen wird entweder im ungeregelten Modus oder im Modus konstanten Stroms (sog. „geregelter Modus“) gearbeitet.

3.2 Konzeptionelle Vorüberlegungen

Die in der Rastersondenmikroskopie gemessenen Größen haben, je nach zugrundeliegendem Kontrastmechanismus, ein Abklingverhalten das, proportional zu $\frac{1}{z^n}$ bzw. $\exp^{-2\kappa z}$ ist. Für den Tunnelstrom beträgt die Abklingkonstante typischerweise $\kappa = 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Abstandsänderungen von Spitze und Probe im Bereich eines Ångströms haben somit eine Änderung des Tunnelstroms von einer knappen Größenordnung zur Folge. Bei einer typischen Korrugation der Probe von 10 pm müssen die Aktoren, die die Bewegung der Spitze steuern, eine Positionsgenauigkeit von weniger als 1 pm besitzen [33]. Typischerweise werden dafür piezoelektrische Elemente verwendet, die in Abschnitt 3.2.1 besprochen werden. Der Abstand von Probe und Spitz kann sich auch durch äußere Einflüsse ändern, beispielsweise durch das Einkoppeln mechanischer Schwingungen oder durch eine Temperaturänderung. Äußere mechanische Anregungen können mit einer gedämpften Schwingungsentkopplung unterdrückt werden [Abschnitt 3.2.2]. Da Schwingungen, deren Frequenzen f unterhalb der Eigenfrequenz der Entkopplung $f_0 \text{ SE}$ liegen, nicht gedämpft werden, sollte $f_0 \text{ SE}$ so niedrig wie möglich sein. Bei der Konstruktion des Mikroskops wird darauf geachtet, dass die Eigenfrequenzen aller Bauteile deutlich über $f_0 \text{ SE}$ liegen, wo die Dämpfung hoch ist. Strategien, mit denen dies erreicht werden kann, sind in Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Abschnitt 3.2.4 ist den thermischen Eigenschaften des Aufbaus gewidmet. Dieser muss so

gestaltet sein, dass die Basistemperatur des Mikroskops möglichst nah an der Siedetemperatur des flüssigen Heliums liegt. Gleichzeitig soll der Aufbau möglichst wenig auf Temperaturänderungen reagieren. Das letzte Unterkapitel 3.2.5 geht auf die speziellen Anforderungen ein, die aus dem Betrieb des AFM-Verstärkers bei tiefen Temperaturen resultieren.

3.2.1 Aktoren mit Sub-Nanometer-Positionsgenauigkeit

Aktoren, die die Spitze eines Rastersondenmikroskops bewegen, müssen einigen Anforderungen genügen [65]:

- Die laterale und vertikale Stellgenauigkeit muss unter 1 pm liegen.
- Der Aktor muss eine hohe Positionstreue besitzen, d.h. die Position der Spitze darf sich nicht als Funktion der Zeit ändern.
- Sämtliche Aktoren müssen uneingeschränkt tieftemperaturtauglich sein.
- Zum Ein- und Ausbau der Probe muss die Spitze zurückgezogen werden. Daraus resultierend wird in vertikaler Richtung ein Stellweg von einigen Millimetern benötigt.
- Die Größe des lateral zugänglichen Probenbereiches sollte mindestens einige hundert Nanometer betragen.

Auf Piezoelementen basierende Stellglieder erfüllen all diese Anforderungen. In vertikaler Richtung macht der benötigte Stellweg in Verbindung mit der hohen Stellgenauigkeit den Einsatz zweier verschiedener Aktoren erforderlich. Ein piezoelektrischer Schrittmotor bringt Probe und Spitze auf einen Abstand von wenigen hundert Nanometern. Die vertikale Feinannäherung und die horizontale Positionierung übernimmt ein Röhrenpiezo.

Piezoelektrische Bauteile basieren auf dem inversen piezoelektrischen Effekt, der unter anderem in Kristallen ohne Inversionzentrum auftritt. Die Einheitszelle des hier verwendeten Blei-Zirkonat-Titanats (PZT) weist unterhalb der sog. Curie-Temperatur T_C eine verzerrte Geometrie auf [Abb. 3.2(a)]. Dadurch befindet sich der Ladungsschwerpunkt nicht mehr im Zentrum und die Zelle bildet ein Dipolmoment aus. Die ungerichteten Dipolmomente der einzelnen Zellen lassen sich

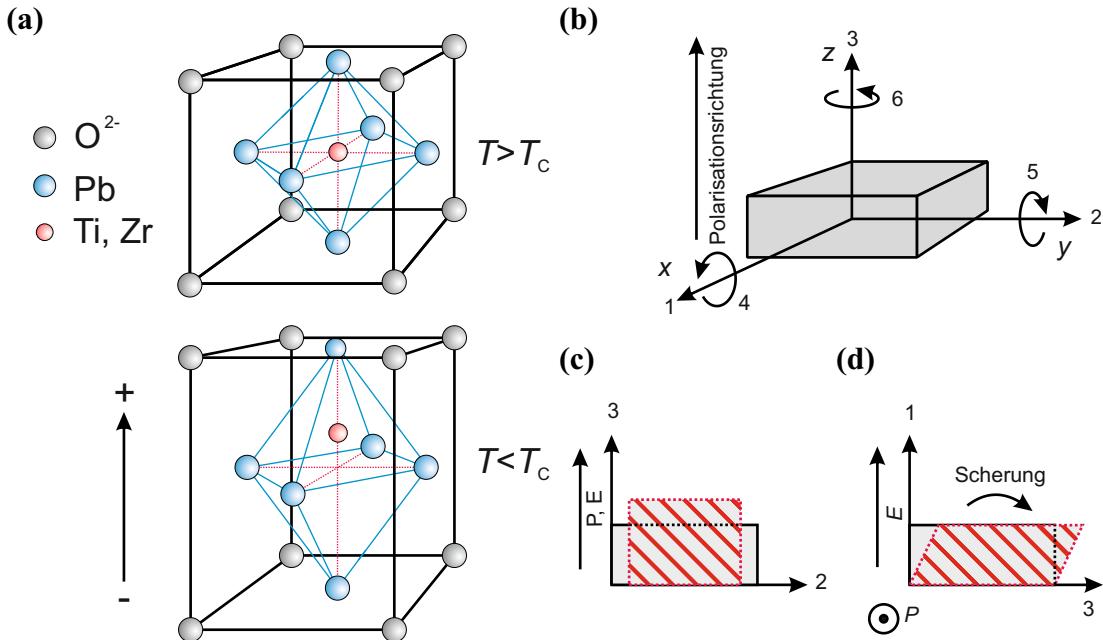


Abbildung 3.2: (a) Oberhalb der Curie-Temperatur T_C hat PZT eine Zelle mit Inversionszentrum. Unterhalb T_C besitzt die Zelle aufgrund der Verzerrung, die sie erfährt ein elektrisches Dipolmoment. (b) Achsenbezeichnungen, die bei der Angabe der piezoelektrischen Ladungskonstanten d_{ij} verwendet werden. Abhängig vom Winkel zwischen äußerem Feld und Polarisationsrichtung tritt (c) entweder eine Längenänderung oder (d) eine Transvektion (Scherung) auf.

durch Anlegen einer Hochspannung ausrichten. Das Material ist dann polarisiert. Durch ein äußeres elektrisches Feld E lässt sich die Polarisierung verändern. Der Kristall reagiert darauf mit einer Änderung seiner Geometrie. Im einfachen Fall eines kubischen Körpers ist die Längenänderung ΔL proportional zum angelegten Feld E . Dieses lässt sich mit $E = U/b$ durch eine Spannung U ausdrücken, die über die Dicke b des Kristalls abfällt. Damit ergibt sich für die Längenänderung

$$\Delta L = d_{ij} L_0 \frac{1}{b} U \quad . \quad (3.1)$$

Mit d_{ij} ist die piezoelektrische Ladungskonstante bezeichnet, die von der Polarisationsrichtung \vec{P} des Kristalls abhängt. Ist das angelegte Feld \vec{E} parallel zu \vec{P} , ändert der Kristall seine Länge [Abb. 3.2(c)]; stehen \vec{E} und \vec{P} aufeinander senkrecht, reagiert er mit einer Scherbewegung (Transvektion) [Abb. 3.2(d)]. Die Indizes von d_{ij} folgen der in Abb. 3.2(b) gezeigten Nomenklatur: i bezeichnet die Richtung des angelegten elektrischen Feldes, j die Richtung der Längenänderung.

Transvektionen werden durch $4 \leq j \leq 6$ beschrieben. Eine kompliziertere Geometrie weist der Röhrenpiezo auf. Die Polarisation zeigt hier von innen nach außen. Die äußere Elektrode ist in vier Segmente unterteilt. Legt man an gegenüberliegende Elektroden gleich hohe Spannungen mit unterschiedlichem Vorzeichen $\pm U$ relativ zur Innenelektrode an, dehnt sich nach Abb. 3.2(c) die eine Seite, während sich die andere zusammenzieht. Dabei wird der transversale Effekt, also die Änderung der Länge senkrecht zum angelegten elektrischen Feld genutzt. Die resultierende Bewegung ist eine seitliche Biegung. Verändert man die Spannung an der Innenelektrode, erfährt das Röhrchen eine gleichmäßige Längenänderung. Aus der Geometrie lässt sich die laterale und vertikale Sensitivität bestimmen:

$$\frac{\Delta x}{U} = \frac{2\sqrt{2}d_{31}L^2U}{\pi d D_{\text{innen}}} \quad (3.2)$$

$$\frac{\Delta z}{U} = d_{31} \frac{L}{d} \quad (3.3)$$

U bezieht sich dabei auf die Spannungsdifferenz von Außen- und Innenelektrode, d bezeichnet die Wandstärke und D_{innen} den Innendurchmesser des Rohres. Typische Werte von d_{31} liegen für PZT bei Raumtemperatur bei einigen hundert pm/V, abhängig von der Materialzusammensetzung. Für tiefe Temperaturen nimmt d_{31} dramatisch ab, und erreicht bei 4,3 K unabhängig vom genauen Material Werte um 70 pm/V [66]. Dieser Effekt ist bei der Dimensionierung der Aktoren zu berücksichtigen. Im Betrieb relevant ist zudem das sog. Piezokriechen. Darunter versteht man eine langsame zeitliche Änderung der Ausdehnung bei konstanter Ansteuerspannung. Die Längenänderung als Funktion der Zeit folgt einem logarithmischen Verhalten:

$$\Delta L(t) \approx L_{t=0,1\text{s}} \left[1 + \gamma \log_{10} \left(\frac{t}{0,1\text{s}} \right) \right] \quad (3.4)$$

Mit $L_{t=0,1\text{s}}$ ist die Längenänderung bezeichnet, die sich nach 0,1 s einstellt und γ ist der material- und temperaturabhängige Kriechfaktor. Typische Werte für γ liegen bei 0,01 bis 0,02²

3.2.2 Entkopplung von äußeren mechanischen Schwingungen

Der Abstand zwischen Spitze und Probe kann sich auch dadurch verändern, dass mechanische Vibrationen einkoppeln und einzelne Bauteile des Mikroskops zum Schwingen bringen. Der Einbau einer Schwingungsentkopplung verringert diesen Effekt. Verschiedene Entkopplungsmechanismen werden in diversen Fachbüchern diskutiert [67, 68]. Die grundsätzliche Funktionsweise eines solchen Mechanismus lässt sich mit einem eindimensionalen, getriebenen gedämpften harmonischen Oszillator beschreiben. Die folgenden Ausführungen dazu stützen sich auf C.J. Chens Buch *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* [33].

Im Modell des getriebenen gedämpften Oszillators wird das Mikroskop durch eine Masse m beschrieben, die über eine Feder der Härte k mit einem zeitlich veränderlichen Aufhängepunkt $X(t) = X_0 \exp(i\omega t)$ verbunden ist. Die Position des Massenmittelpunkts wird mit $x(t)$ bezeichnet [Abb. 3.3(a)]. Zusätzlich wirkt eine geschwindigkeitsabhängige Dämpfung c . Für die Diskussion des Entkopplungsmechanismus ist die genaue Position von Massenmittelpunkt und Aufhängung irrelevant. Interessant ist einzig die Frage, wie hoch die Amplitude der Schwingung des Massenmittelpunkts x_0 im Vergleich zu Anregungsamplitude X_0 ist. Die stationäre Lösung der inhomogenen Differentialgleichung, die die Dynamik des System beschreibt, liefert das Verhältnis der beiden Amplituden, die sog. Transferfunktion [69]

$$\left| \frac{x_0}{X_0} \right| = \frac{\sqrt{4\gamma^2\omega^6 + (\omega_0^4 - \omega_0^2\omega^2 + 4\gamma^2\omega^2)^2}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2} . \quad (3.5)$$

Dabei bezeichnet $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ die Eigenfrequenz des Oszillators, ω die Anregungsfrequenz und $\gamma = \frac{c}{2m}$ den massenabhängigen Dämpfungsterm. Ziel einer jeden Schwingungsentkopplung ist es, das Verhältnis x_0/X_0 für einen breiten Bereich von Anregungsfrequenzen ω so gering wie möglich zu halten. Bei Anregungen unterhalb der Eigenfrequenz des Entkopplungsmechanismus $f_0 \text{ SE} = \frac{\omega_0}{2\pi}$ schwingt die Masse mit der Amplitude der Anregung. Die Resonanzüberhöhung bei $f_0 \text{ SE}$ und das Verhalten bei höheren Anregungsfrequenzen wird von der Höhe der Dämpfungskonstanten γ bestimmt. Die Eigenfrequenz $f_0 \text{ SE}$ kann über die Wahl der Federelemente eingestellt werden und sollte möglichst niedrig sein. Über das Hook'sche Gesetz $k = \frac{mg}{\Delta L}$ hängt sie mit der Längenänderung ΔL zusammen, die

die Feder bei Belastung mit der Masse m erfährt:

$$f_{0 \text{ SE}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{\Delta L}} \quad (3.6)$$

Die Variable $g \approx 9,81 \text{ m/s}^2$ beschreibt die Schwerkraftbeschleunigung. In einem realistischen Aufbau sind die möglichen Abmessungen des Entkopplungsmechanismus beschränkt. Meistens liegt ΔL daher im Bereich einiger Zentimeter, was Resonanzfrequenzen von 1 bis 5 Hz entspricht.

Wie aus Abb. 3.3(b) ersichtlich ist, führen hohe Dämpfungskoeffizienten γ zwar zu einer Reduzierung der Amplitude rund um die Eigenfrequenz des Entkopplungsmechanismus $f_{0 \text{ SE}}$, für Frequenzen $f \gg f_{0 \text{ SE}}$ ist das Dämpfungsverhalten aber deutlich schlechter als bei niedrigen Werten von γ . Ein anschauliches Maß für das Dämpfungsverhalten ist die sog. Güte des Oszillators $Q = \frac{\omega_0}{2\gamma}$, die in etwa der Zahl der Schwingungen entspricht, die der Oszillator aufgrund der Dämpfung ausführen kann. Als Kompromiss zwischen Resonanzunterdrückung und guter Dämpfung bei hohen Frequenzen hat sich in der Praxis eine Güte von $3 \leq Q \leq 10$ bewährt [33]. In SPM-Anwendungen erfolgt die Dämpfung häufig über eine Wirbelstrombremse. Die schematische Ansicht einer solchen Bremse ist in Abb. 3.3(c) gezeigt: Ein zylinderförmiger Magnet befindet sich vor einer leitfähigen Oberfläche mit spezifischem Widerstand ρ_{el} . Wird der Magnet mit der Geschwindigkeit v_x parallel zur Oberfläche bewegt, ändert sich die räumlich Verteilung des Magnetfelds im Leiter, wodurch kreisförmige Ströme induziert werden. Das durch diese Ströme erzeugte Magnetfeld ist dem äußeren Feld B entgegengerichtet. Die resultierende Kraft auf den bewegten Magneten F_x erhält man durch Lösen der Maxwell-Gleichung [70]:

$$F_x = -cv_x = -C_0(a, b, d) \left(\frac{B^2 \pi a^2 t}{\rho_{\text{el}}} \right) v_x \quad (3.7)$$

Die bisher nicht eingeführten Variablen innerhalb der Klammer beschreiben, wie in Abb. 3.3(c) dargestellt, die Abmessungen der verwendeten Bauteile: t ist die Tiefe des Leiters und a der Radius des Magneten. Die Länge d und Breite b des Leiters kommen in Gl. (3.7) nur indirekt in $C_0(a, b, d)$ vor. Über diesen Faktor wird die spezifische Geometrie des Leiters im Verhältnis zum Durchmesser des Magneten berücksichtigt [70]. Typische Werte liegen zwischen 0,3 und 0,5.

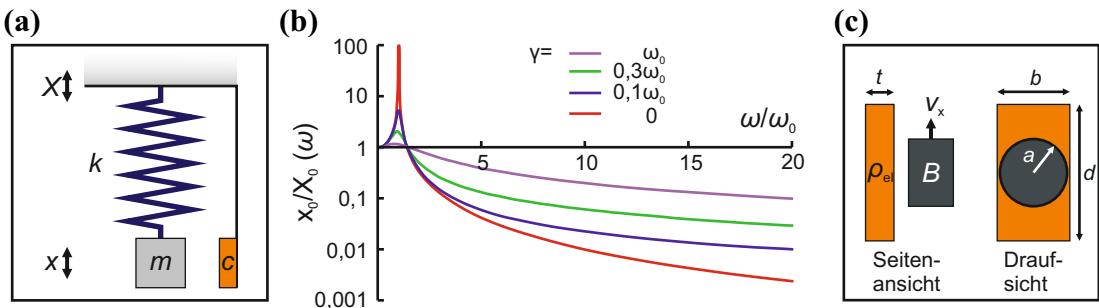


Abbildung 3.3: (a) Eine einstufige Schwingungsentkopplung funktioniert nach dem Prinzip des getriebenen gedämpften harmonischen Oszillators (Grafik nach [69]). (b) Die Übertragungsfunktion hängt von der Dämpfungskonstanten γ ab. Bei Frequenzen oberhalb der Eigenfrequenz ist die Dämpfung bei niedrigem γ besser (Grafik nach [69]). (c) Schema einer Wirbelstrombremse. Bewegt man einen Magneten vor einer leitfähigen Platte, wirken aufgrund der induzierten Wirbelströme Kräfte, die die Bewegung des Magneten verlangsamen (Grafik nach [73]).

Bei Tieftemperaturanwendungen muss die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands ρ_{el} berücksichtigt werden. Dieser ändert sich zwischen 300 K und 5 K um mehrere Größenordnungen [71, 72]. Bei tiefen Temperaturen unterscheiden sich die Werte in Abhängigkeit von Reinheit und Gefügestruktur stark.

3.2.3 Mechanische Stabilität

Um unerwünschte Abstandsänderungen zwischen Probe und Spitze zu verhindern, wird zumeist eine Schwingungsentkopplung mit niedriger Resonanzfrequenz $f_0 \text{ SE}$ eingesetzt, die mechanische Schwingungen oberhalb von $f_0 \text{ SE}$ dämpft. Niedrfrequente Störungen, die unterhalb $f_0 \text{ SE}$ liegen, werden hingegen an das Mikroskop weitergegeben [Abschnitt 3.2.2]. Damit diese nicht zu einer Änderungen des Abstands von Probe und Spitze führen, ist das Mikroskop so gestaltet, dass seine niedrigste Eigenfrequenz deutlich höher als die Resonanzfrequenz der Schwingungsentkopplung ist. Prinzipiell können Eigenfrequenzen von einzelnen Bauteilen mit der Finiten-Elemente-Methode berechnet werden. Für ein komplettes Mikroskop gestaltet sich die Berechnung jedoch schwierig, da verschiedene Materialien mit teilweise nicht bekannten mechanischen Eigenschaften verbaut sind. Mechanische Brücken, wie Klebe- oder Schraubverbindungen, können ebenfalls nicht simuliert werden. Es ist daher zweckmäßig, einige allgemeine Überlegungen anzustellen und diese bei der Konstruktion zu berücksichtigen. Ein Rastersonden-

mikroskop kann, wie in Abb. 3.4(a) gezeigt, in einer offenen Geometrie ausgeführt werden. Die zwei Stege, an denen die Probe bzw. die Spitze befestigt sind, schwingen lateral bei ihrer Eigenfrequenz und verändern damit den Abstand zwischen Probe und Spitze. Die Eigenfrequenz f_{lat} eines solchen Systems kann mit der Euler-Bernoulli-Balkentheorie beschrieben werden [74]

$$f_{\text{lat}} = \frac{1,875^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho_m A}} . \quad (3.8)$$

Hier bezeichnet E das Elastizitätsmodul, ρ_m die Dichte, A die Querschnittsfläche, L die Länge und I das Flächenträgheitsmoment. Eine zweite mögliche Bauform ist in Abb. 3.4(b) gezeigt. Bei der geschlossenen Geometrie kann der Abstand zwischen Probe und Spitze nur durch vertikale Schwingungen verändert werden. Diese lassen sich in einem einfachen Modell beschreiben, in dem Ober- und Unterteil als durch Federn verbundene Massen beschrieben werden [65]. Die Steifigkeit der Federn k_m ist durch das Elastizitätsmodul E , die effektive Höhe des Mikroskops L_m und die Querschnittsfläche A_m bestimmt. Damit erhält man für die Resonanzfrequenz f_{vert} den einfachen Ausdruck

$$f_{\text{vert}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_m}{m_{\text{eff}}}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E A_m}{L_m m_{\text{eff}}}} . \quad (3.9)$$

Mit m_{eff} ist die effektive Masse bezeichnet. Ein direkter Vergleich unter Verwendung des Flächenträgheitsmoments eines rechteckigen Balkens $I = \frac{ab^3}{12}$ mit Seitenlängen a und b und der Masse $m_{\text{eff}} = AL\rho_m$ liefert

$$\frac{f_{\text{lat}}}{f_{\text{vert}}} = \frac{b}{L_m} . \quad (3.10)$$

Da das Verhältnis von $\frac{b}{L_m}$ deutlich kleiner als eins ist, lässt sich die Eigenfrequenz des Systems durch Verwendung einer geschlossenen Geometrie erhöhen. Materialseitig ist, unabhängig von der gewählten Geometrie, auf ein hohes Elastizitätsmodul E und eine geringe Dichte ρ_m zu achten.

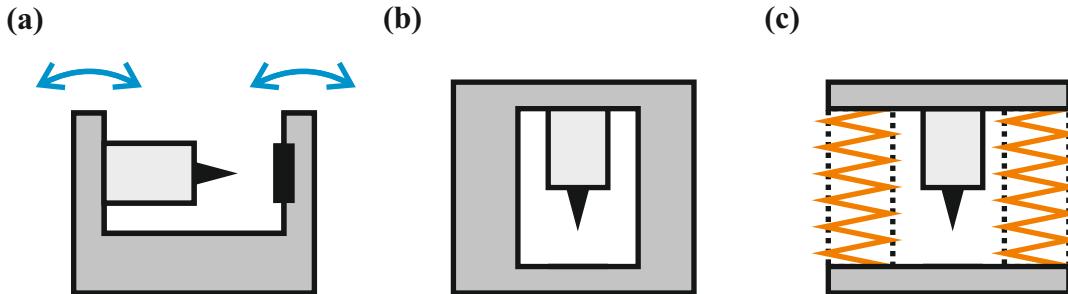


Abbildung 3.4: Übersicht über verschiedene Bauformen. (a) Offene Geometrie. Die vertikalen Stege schwingen lateral und verändern den Abstand zwischen Spitze und Probe. Die Eigenfrequenz dieser Schwingung bestimmt sich nach Gl. (3.8). (b) Bei einer geschlossenen Geometrie werden diese Schwingungen unterdrückt. Vertikale Schwingungen können jedoch die Tunnelbarriere verändern. (c) Die Frequenz dieser Schwingung kann abgeschätzt werden, wenn die vertikalen Verbindungselemente durch Federn mit entsprechenden Eigenschaften ersetzt werden.

3.2.4 Thermische Ankopplung

Für einen stabilen Betrieb bei tiefen Temperaturen muss bei der Konzeption des Mikroskops auf eine gute thermische Ankopplung und eine hohe Temperaturstabilität geachtet werden. Konkret bedeutet das, dass

- sich das Mikroskop nach einer teilweisen Erwärmung, z.B. durch das Einsetzen einer Probe, schnell wieder auf die Basistemperatur abkühlen soll,
- die Temperatur im normalen Messbetrieb stabil gehalten wird,
- der Wärmeeintrag auf das Mikroskop minimiert wird, um eine geringe Basistemperatur zu erreichen und
- sich die Position der Spitzenspitze relativ zur Probe bei kleinen Temperaturschwankungen so wenig wie möglich ändert.

In jedem realen Aufbau kommt es zu Temperaturanstiegen, z.B. wenn eine Probe in das Mikroskop transferiert wird. Dieser Wärmeeintrag soll schnell an das Kältebad abgeführt werden. Die Wärmeleitung wird beschrieben durch

$$\dot{Q} = \lambda \frac{A}{d} \Delta T \quad . \quad (3.11)$$

Hier ist mit A die Querschnittsfläche des Wärmeleiters und mit d seine Länge bezeichnet. \dot{Q} ist die pro Zeit übertragene Wärme und λ die thermische Leitfähigkeit

des verwendeten Materials. Ein schnelles Einkühlen ist nach Gl. (3.11) gegeben, wenn die Verbindung zum Kältebad möglichst massiv ist, d.h wenn der Querschnitt des Leiters groß und seine Länge gering ist. Wird eine Schwingungsentkopplung eingesetzt, erfolgt die Verbindung zum Kältebad über die Federn und elektrischen Zuleitungen, d.h. $\frac{A}{d}$ ist sehr klein. Um trotzdem schnell Einkühlen zu können, verfügen Tieftemperaturmikroskope über einen Arretiermechanismus, über den eine flächige Verbindung zum Kältebad hergestellt werden kann. Die thermische Leitfähigkeit λ wird durch die mittlere freie Weglänge der Wärmeträger (freie Elektronen und Phononen) beschränkt und hängt damit stark von der Temperatur, vom Material und dessen Reinheit ab. Im relevanten Temperaturbereich kleiner 10 K sind vor allem Gold, Aluminium, Indium und Kupfer gute Wärmeleiter. Typische Werte für Kupfer, aus dem große Teile des Anretiermechanismus gefertigt sind, liegen bei $5 \frac{\text{W}}{\text{cm K}}$ [75].

Im Messbetrieb ist das Mikroskop entkoppelt, d.h. die Ankopplung an das Kältebad verschlechtert sich im Vergleich zum arretierten Zustand. Eingetragene Wärme führt daher zu einer Erhöhung der Basistemperatur des Mikroskops. Je nach Art des Wärmeeintrags werden verschiedenen Strategien verfolgt, um das Erwärmen des Mikroskops gering zu halten. Wärmestrahlung wird von speziellen Schilden abgehalten. Die Wärmeleitung entlang der elektrischen Zuleitungen, die das Mikroskop mit der Messelektronik verbinden, wird durch Verwendung eines Materials mit geringer thermischer Leitfähigkeit verringert. Da durch diese Maßnahmen der Wärmeeintrag aus der Umgebung zwar vermindert, aber nicht unterbunden werden kann, reagiert das Mikroskop auf Veränderung der Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Luftdruck, etc.) mit kleinen Änderungen der Basistemperatur [Abschnitt 3.4.5]. Bei jedem Festkörper führt eine Temperaturerhöhung zu einer Expansion des Volumens, eine Erniedrigung zu einer Kontraktion. Auf eine Dimension reduziert, ist die Längenänderung proportional zur Temperaturänderung ΔT . Die Proportionalitätskonstante $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$ wird thermischer Ausdehnungskoeffizient genannt und hängt vom verwendeten Material und der Temperatur ab. Da im Messbetrieb keine großen Temperaturschwankungen zu erwarten sind, wird die Temperaturabhängigkeit von α [76, 77] nicht berücksichtigt. Um die Position von zwei Punkten, innerhalb einer Baugruppe, als Funktion der Temperatur zu bestimmen, muss das Ausdehnungsverhalten al-

ler Teile entlang des sog. mechanischen Pfads, der die zwei Punkte verbindet, analysiert werden. Für ein Rastersondenmikroskop in der geschlossenen Bauform ist dieser Pfad in Abb. 3.5(a) rot eingezeichnet. Die Änderung des Spitz-Probe-Abstands ist die Differenz der Längenänderungen von Innen- und Außenseiten

$$\Delta L(\Delta T) = \Delta T \left(\sum_i^{\text{außen}} L_i \alpha_i - \sum_j^{\text{innen}} L_j \alpha_j \right) . \quad (3.12)$$

Gleichung (3.12) zeigt auf, wie eine hohe thermische Stabilität erreicht werden kann. Die Abmessungen L_i bzw. L_j sind gering zu halten. Nach Möglichkeit sollte für alle Teile das gleiche Material bzw. Materialien mit identischen Ausdehnungskoeffizienten verwendet werden. Da man bei vielen Komponenten, wie beispielsweise dem Röhrenpiezo, auf bestimmte Materialien angewiesen ist, lässt sich die zweite Möglichkeit nur bedingt umsetzen. Die verschiedenen eingefärbten Bauteile in Abb. 3.5(a) geben einen groben Eindruck davon, wie viele verschiedene Materialien verwendet werden müssen.

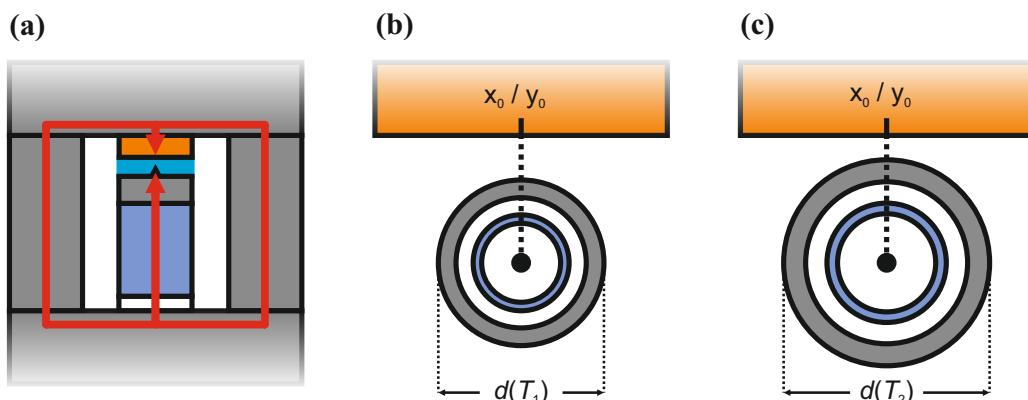


Abbildung 3.5: (a) Schema eines Rastersondenmikroskops in geschlossener Bauform. Für die thermische Stabilität ist das Verhalten des mechanischen Pfades (rot) unter Temperaturänderungen verantwortlich. Die verschiedenen Farben der Bauteile symbolisieren verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten. (b) Radialsymmetrisch aufgebauter Scanner aus einem Piezoröhrchen bei einer Temperatur T_1 . (c) Eine Temperaturerhöhung auf T_2 führt zu einer Ausdehnung vom Zentrum weg nach außen. Die laterale Position der Spitze auf der Probe ändert sich dadurch nicht.

Die laterale Stabilität lässt sich durch einen radialsymmetrischen Aufbau des Scanners erhöhen. Abbildungen 3.5(b) und (c) zeigen die Draufsicht auf einen solchen Scanner bei zwei verschiedenen Temperaturen, T_1 und T_2 . Die Ausdehnung d des Aufbaus ändert sich radial, aber die Position des Zentrums bleibt konstant.

3.2.5 Signalverstärkung bei tiefen Temperaturen

Die mit einem kombinierten Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskop gemessenen Signale sind sehr klein. Typische Werte für den Tunnelstrom liegen zwischen 10 pA und 30 nA. Der aus der Schwingung des Kraftsensors resultierende Strom ist nochmal deutlich kleiner: Ein qPlus-Sensor besitzt eine typische Sensitivität von $S_Q = 1,45 \mu\text{C}/\text{m}$ [19]. Multipliziert man S_Q mit der Resonanzfrequenz f_0 und der Schwingungsamplitude A , erhält man die Amplitude des Ausgangsstrom des Sensors:

$$I_{\text{qPlus}} = S_Q A f_0 \quad (3.13)$$

Mit der Eigenfrequenz eines Standard-qPlus-Sensors von $f_0 \approx 30 \text{ kHz}$ und einer Schwingungsamplitude von $A = 50 \text{ pm}$, wie sie für die Messungen in Kapitel 4 und 5 verwendet wurde, ergibt sich ein Wechselstrom mit ca. 2 pA Amplitude. Dieses Signal wird mit einem Strom-Spannungswandler verstärkt. Das Rauschen dieses Verstärkers skaliert mit der Eingangskapazität [78], die hauptsächlich von den Kabeln zwischen Sensor und Verstärker herröhrt. Um ein niedriges Rauschniveau sicherzustellen, muss der AFM-Verstärker also möglichst nahe am Sensor, d.h. *in-situ* im Bereich des kalten Mikroskops positioniert sein. Beim Bau eines tieftemperaturtauglichen Verstärkers müssen einige Aspekte berücksichtigt werden:

- Der Verstärker dissipiert Energie. Diese Wärme wird an die Umgebung abgegeben. Eine geringe Kabellänge zwischen Verstärker und Sensor führt zu einem ungewollten Aufheizen. Um eine möglichst geringe Probentemperatur zu erreichen, sollte der Verstärker gut an das Kältebad angekoppelt sein, also bei einer niedrigen Temperatur betrieben werden. Zudem

scheiden Verstärker mit einer hohen Leistungsaufnahme aus, da dies den Kühlmittelverbrauch unnötig erhöhen würde.

- Das Johnson-Nyquist-Rauschen der Rückkoppelwiderstände skaliert mit \sqrt{T} . Durch eine niedrige Verstärkertemperatur kann also die Signalqualität verbessert werden.
- In Verstärkerschaltungen kommen Keramikkondensatoren zum Glätten der Versorgungsspannung zum Einsatz. Die Kapazität dieser Kondensatoren sinkt bei tiefen Temperaturen dramatisch [62].
- Die in den Operationsverstärker (engl. *operational amplifier - opamp*) integrierten Halbleiterbauelemente arbeiten erst oberhalb einer bestimmten Temperatur. Da die Operationsverstärker weit außerhalb der Hersteller-spezifikationen betrieben werden, muss diese Temperatur experimentell bestimmt werden. Die thermische Ankopplung an das Kältebad ist dann so zu gestalten, dass die dissipierte Energie ausreicht, um den Operations-verstärker knapp oberhalb der geringst möglichen Betriebstemperatur zu halten [62].

In Abschnitt 3.3.10 ist beschrieben, wie obige Punkte beim Aufbau des Mikroskops berücksichtigt wurden.

Für den Tunnelstromverstärker gelten obige Überlegungen in gleicher Weise. Hier wurde von einer *in-situ* Positionierung des STM-Verstärkers abgesehen: Da der Sensor nicht *in-situ* gewechselt werden kann, muss die Spitze im Mikroskop präpariert werden können. Die dazu nötigen Spannungen um 200 V würden den Verstärker zerstören. Ist der Verstärker außerhalb der UHV-Kammer positioniert, kann er während der Präparation einfach abgenommen werden.

3.3 Aufbau des Mikroskops

Dieser Abschnitt stellt das in dieser Arbeit entwickelte Mikroskop komponentenweise vor. Der Fokus liegt dabei auf dem grundlegenden Aufbau und der Funktionsweise der Bauteile. Technische Zeichnungen der einzelnen Teile sind im Anhang zu finden.

3.3.1 Motor zur Grobannäherung

Da der Stellweg des Scanners in z -Richtung auf einige 100 nm beschränkt ist, erfolgt das Annähern der Spitze auf Tunnelabstand zweistufig. Für die „grobe“ Annäherung auf einen Abstand von etwa 300 nm sorgt ein piezoelektrischer Schrittmotor, der hier vorgestellt wird. Als Teil des in Abschnitt 3.2.3 angesprochenen mechanischen Pfades wird auf möglichst kompakte Abmessungen und eine geschlossene Geometrie geachtet. Das grundsätzliche Design orientiert sich an einem Vorschlag von Pan [79]. Der Aufbau eines solchen Motors ist in der Schnittansicht [Abb. 3.6(a)] und in der Draufsicht [Abb. 3.6(b)] illustriert: Ein beweglicher Schlitten wird von insgesamt sechs Scherpiezoelementen in einem Gehäuse (schraffierte Flächen) festgehalten. Zwischen den Piezos und dem Schlitten befinden sich Gleitflächen. Legt man an die Oberseite der Scherpiezos eine sich langsam erhöhende Spannung relativ zur Unterseite an, verschieben sich die beiden Flächen seitlich zueinander [Abb. 3.6(c)]. Die Richtung dieser Scherbewegung hängt von der Polarisationsrichtung des Piezos und dem Vorzeichen der Spannung ab. Durch die Verformung der Piezos wird auch der Schlitten relativ zum Gehäuse, nach rechts gedrückt. Setzt man die Spannung schlagartig auf den Ursprungswert zurück, ziehen sich die Piezos schnell wieder zusammen [Abb. 3.6(d)]. Die Piezos rutschen auf den Gleitflächen unter dem Schlitten durch, da dieser der schnellen Bewegung aufgrund seiner Massenträgheit nicht folgen kann. Der Schlitten hat sich somit einen Schritt bewegt. Der typische Spannungsverlauf während eines solchen Schrittes ist in Abb. 3.6(f) gezeigt. Die Anordnung von Piezoelementen und Gleitflächen lässt sich auch, wie in Abb. 3.6(d) dargestellt, vertauschen. Dies bietet eine Reihe von Vorteilen, die bei diesem Aufbau ausgenutzt werden:

3. Entwicklung eines kombinierten Tieftemperatur-Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskops

34

- Der Abstand L zwischen der Spitze des Schlittens und dem Angriffspunkt ist konstant. Beim Originaldesign [Abb. 3.6(a) bis (d)] hängt L hingegen von der Position des Schlittens ab und ist in der Praxis, aufgrund der erforderlichen Stellwege, relativ lang. Dadurch ist die laterale Steifigkeit des Originaldesigns geringer.
- Das Längenverhältnis von Gehäuse und Schlitten ist beim modifizierten Design invertiert: Beim Original ist der Stellweg durch die Länge des Schlittens begrenzt, bei der abgewandelten Version durch die Länge des Gehäuses. Dadurch ist der mechanische Pfad kürzer und die thermische Ankopplung kann verbessert werden.

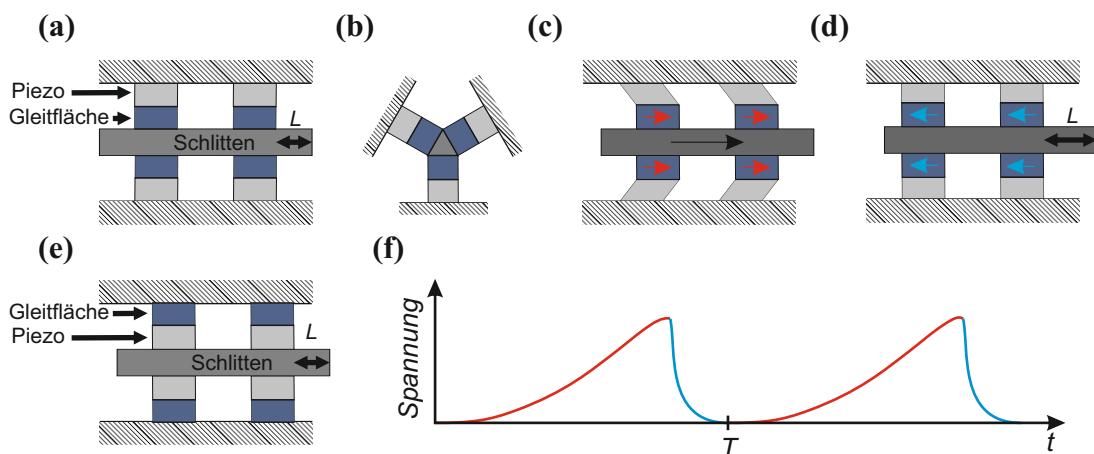


Abbildung 3.6: Schnitt durch einen piezoelektrischen Schrittmotor. Ein beweglicher Schlitten wird durch zweimal drei radial angeordnete Scherpiezoelemente festgehalten. (a) Im ursprünglichen Design nach Pan [79] sind die Piezos am Gehäuse (schraffierte Fläche) befestigt. (b) Die um 90° gedrehte Ansicht verdeutlicht die Anordnung der Piezoelemente. (c) Beim Anlegen einer Spannung verformen sich die Piezoelemente und schieben den Schlitten nach rechts. (d) Ein abruptes Absenken der Spannung führt zu einem schnellen Rückstehen der Piezos auf ihre ursprüngliche Position. Der Schlitten kann aufgrund der Massenträgheit dieser Bewegung nicht folgen. Die Piezos rutschen unter ihm hindurch. (e) Modifiziertes Design nach Pan, wie es in dieser Arbeit verwendet wird. Die Piezos sind fest mit dem Schlitten verbunden. Dadurch wird die Länge des Überhangs L konstant gehalten. (f) Zeitlicher Verlauf der Spannung an den Piezos während eines Schrittes.

Als Antrieb für den Motor dienen Scherpiezoplättchen² von 5 mm x 5 mm Größe. Um auch bei tiefen Temperaturen eine ausreichende Transvektion (Scherung) sicherzustellen, wurde anstelle eines einzelnen Plättchen je ein Stapel (engl. *stack*) aus zwei Piezoelementen verwendet. Der Aufbau eines solchen Stacks ist in Abb. 3.7(a) gezeigt. Auf die eine Seite eines Plättchens wurde mit elektrisch leitfähigem Kleber³ ein Stück Kupferfolie aufgeklebt. Ein Teil dieser Folie muss über das Plättchen hinausstehen. Auf diese Folie wurde dann das zweite Plättchen geklebt³. Die durch eine Kerbe markierte Polarisationsrichtung zeigt bei oberem und unterem Plättchen in entgegengesetzte Richtungen. Die Stacks sind paarweise auf die breiteren Seitenflächen des Schlittens geklebt³ [Abb. 3.7(b) und (c)]. Dabei muss darauf geachtet werden, dass alle Stacks bezüglich der Polarisationsrichtung der einzelnen Piezoplättchen gleich orientiert sind. Nur dann ist gewährleistet, dass beim Anlegen einer Spannung an die Mittelelektrode die Transvektion aller Stacks in die gleiche Richtung erfolgt. Als Material für die Gleitfläche wurde Wolframcarbid gewählt, da dieses eine glatte Oberflächenstruktur besitzt und sehr hart ist (9,5 Härtegrade nach Mohs [80]). Sind beide aufeinander gleitenden Flächen aus diesem Material gefertigt, entsteht praktisch kein Abrieb, was für *in-situ* Anwendungen extrem wichtig ist. Vier der Gleitelemente sind als Halbzylinder ausgeführt, die anderen beiden bestehen aus je zwei Keilen [Abb. 3.7(c) und (d)]. Vorversuche haben gezeigt, dass sich der Schlitten bei Verwendung von sechs Halbzylindern geringfügig verdreht. Dieses Verdrehen führt zu einem Festfahren des Motors. Die Keile verhindern dies, indem sie den Schlitten zu einer uniaxialen Bewegung zwingen. Die für den Betrieb des Motors erforderliche Spannung wird über drei durch Bohrlöcher geführte Zuleitungen bereitgestellt [Abb. 3.7(e)]. Die Lötverbindung zu den Stacks ist in Abb. 3.7(b) zu sehen. Ober- und Unterseite sind leitfähig mit dem Schlitten verbunden. Die Kontaktierung erfolgt über eine Klebeverbindung³ bzw. ein separates Massekabel [Abb. 3.7(b)]. Der Schlitten läuft in dem in Abb. 3.7(f) gezeigten Gehäuse. Es umschließt ihn an zwei Seiten. Die erforderliche Länge des Gehäuses hängt vom gewünschten Stellweg ab. Da bei diesem Aufbau auf einen *in-situ* Sensorwechsel verzichtet wird,

² PZT Piezo Keramik PIC255, PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland

³ EPO-TEK E4110, Epoxy Technology Inc., Billerica, MA, USA

3. Entwicklung eines kombinierten Tieftemperatur-Rastertunnel-/ Rasterkraftmikroskops

36

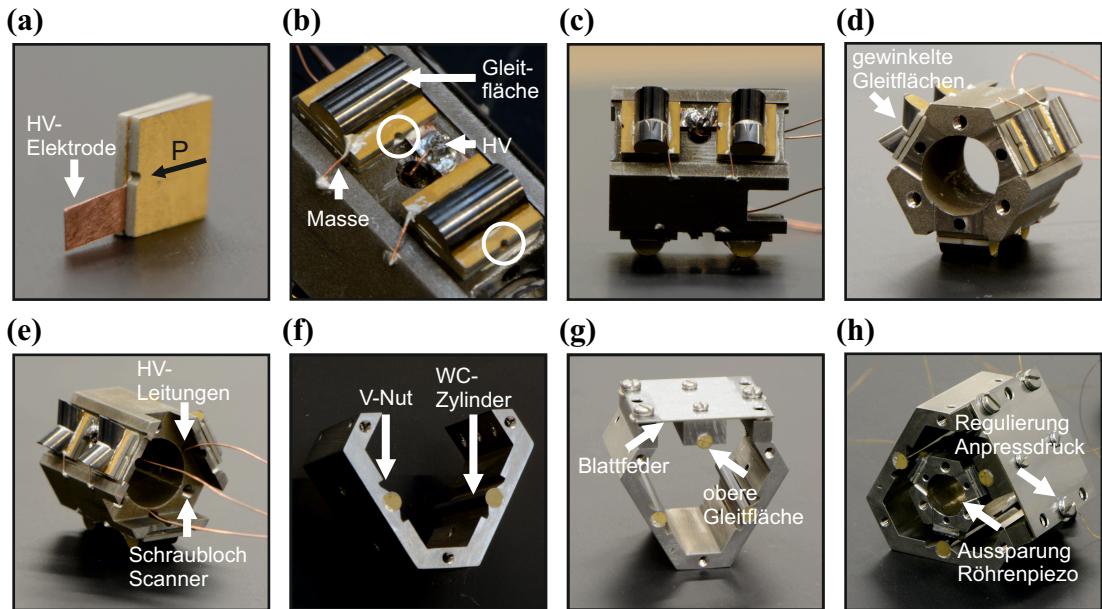


Abbildung 3.7: Aufbau des piezoelektrischen Schrittmotors. (a) Stack aus zwei Scherpiezoplättchen. Die Kerbe markiert die Polarisationsrichtung \vec{P} . Die Plättchen sind so zusammengeklebt, dass \vec{P} beim oberen und unteren in die jeweils entgegengesetzte Richtung zeigt. (b) Die Stacks werden so auf den Schlitten geklebt, dass die Transvektion bei allen in die gleiche Richtung erfolgt. Die Elektroden werden paarweise verlötet und die Zuleitungen durch Bohrlöcher an die Hinterseite geführt. Ein separater Draht legt die Oberseite des Stacks auf Masse. Auf den Stack werden die Gleitflächen geklebt. (c) Seitenansicht des Schlittens. (d) Der Schlitten hat ein sechseckiges Profil. Die Stacks sitzen paarweise an den breiteren Seitenflächen. An einer Seite sind angewinkelte Gleitflächen verbaut, um zu verhindern, dass sich der Schlitten im Betrieb verdrehen kann. (e) An der Rückseite treten die Leitungen aus dem Schlitten. (f) Gehäuse, in dem der Schlitten gehalten wird. Als Gleitfläche dienen hier drei in das Chassis eingeschlagene Wolframcarbid (WC) Stäbe. Die V-Nut verhindert, dass sich das Gehäuse und die Keile berühren. (g) Eine Blattfeder, in die ein WC-Stab integriert ist, bildet den oberen Abschluss des Gehäuses. (h) Durch die Blattfeder wird der Schlitten festgehalten. Der Anpressdruck kann über eine Schraube eingestellt werden.

reichen 5 mm aus. Die Gleitflächen des Schlittens setzen auf in das Gehäuse eingeschlagene Wolframcarbidzylinder auf. Parallel zu den Zylindern verläuft links und rechts je ein V-förmige Nut [Abb. 3.7(f)]. Dadurch ist sichergestellt, dass die keilförmigen Gleitflächen ausschließlich die Zylinder berühren. Die offene Seite des Gehäuses wird durch ein Federblech geschlossen [Abb. 3.7(g)]. An dessen Unterseite befindet sich die dritte zylinderförmige Gleitfläche. Über eine Schraube kann der Anpressdruck des Bleches eingestellt werden [Abb. 3.7(h)]. Von diesem Parameter hängt die Lauffähigkeit des Motors ab, insbesondere wenn er in vertikaler Ausrichtung betrieben wird. Bei zu geringem Druck wird der Schlitten in der in Abb. 3.6(c) gezeigten Phase nicht in Scherrichtung verschoben, da die Wolframcarbidflächen auch bei langsamer Bewegung aufeinander gleiten. Ist der Druck hingegen zu stark, wird das Gleiten auch bei der schnellen Kontraktion der Piezos unterbunden, da die Haftreibung zu groß ist. In der Folge bewegt sich der Motor nicht, sondern oszilliert mit der Frequenz der Antriebsspannung.

3.3.2 Rastereinheit

Als Rastereinheit wird ein 12,7 mm (0,5") langes Piezoröhrchen⁴ mit 6,35 mm (0,25") Durchmesser und einer Wandstärke von 0,5 mm (0,02") verwendet. Innen- und Außenseite sind mit Nickel beschichtet, wobei die Außenelektrode in vier Segmente unterteilt ist. Das Röhrchen ist auf das in Abb. 3.8(a) gezeigte Macorstück mit isolierendem Kleber⁵ aufgeklebt. Die Kontaktierung der Außenelektroden erfolgt über Kupferstreifen, die durch entsprechende Löcher des Macorteils geführt und leitfähig mit den Elektroden verklebt³ sind [Abb. 3.8(b)]. Die sich gegenüberliegenden Elektrodenpaare sind für die Bewegung in x - bzw. y -Richtung verantwortlich, die Innenelektrode sorgt für die Längenänderung [Abb. 3.8(c)]. Drei Schrauben verbinden die Rastereinheit mit dem Schlitten [Abb. 3.8(d)]. Beim Einbau muss darauf geachtet werden, dass das Röhrchen zentral in der Aussparung sitzt und keine der Außenelektroden elektrischen Kontakt mit dem Schlitten macht [Abb. 3.8(e)]. Kleine Abweichungen lassen sich durch Unterlegen von Streifen aus dünner Kupferfolie korrigieren. Den vorderen Abschluss der Rastereinheit

⁴ EBL4, EBL Products Inc., East Hartford, CT, USA

⁵ EPO-TEK T7110, Epoxy Technology Inc., Billerica, MA, USA

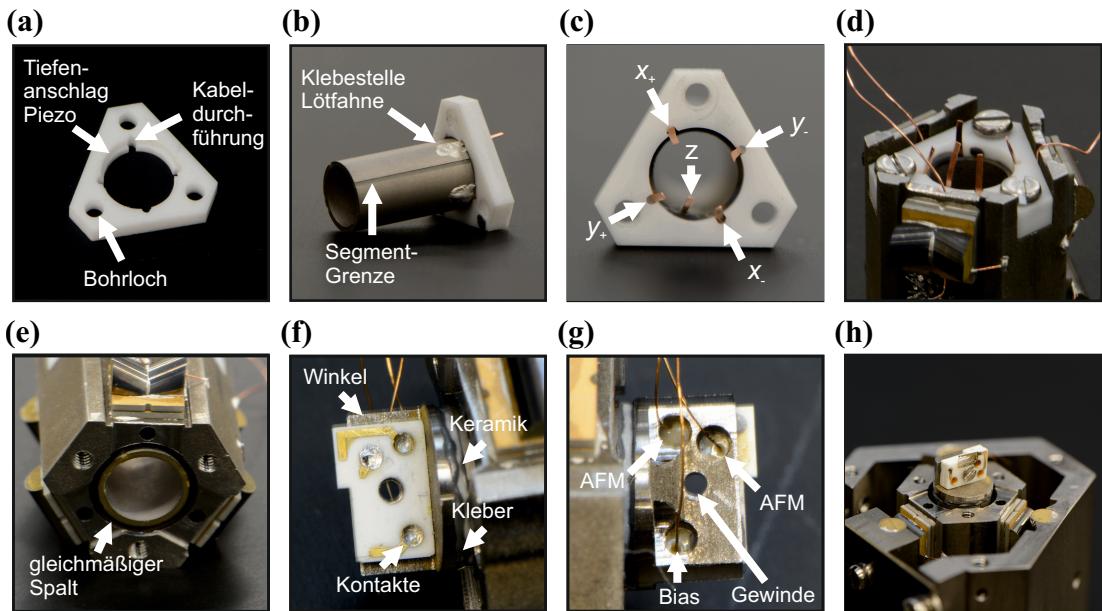


Abbildung 3.8: Zusammenbau der Rastereinheit. (a) Sechseckige Macorplatte, auf die der Röhrenpiezo geklebt wird. Ein Tiefenanschlag erleichtert das rechtwinklige Aufkleben. Für die Kontaktierung der Außenelektroden sind Löcher vorgesehen. (b) Auf die Basisplatte aufgeklebtes Röhrchen. Die Kontaktierung erfolgt über schmale Kupferfähnchen. Um elektrischen Kontakt mit dem Schlitten zu vermeiden, muss die Klebestelle flach sein. (c) Rückansicht mit den fünf Kupferfähnchen. (d) Der Scanner wird über drei Schrauben mit dem Schlitten verbunden. (e) Nach dem Einschrauben sitzt der Scanner zentral in der dafür vorgesehenen Bohrung des Schlittens. (f) Auf der Spitze des Röhrenscanners befindet sich, durch ein Keramikplättchen elektrisch isoliert, der Halter für den Kraftsensor. (g) Beim Einlöten der Kabel muss darauf geachtet werden, dass keine elektrische Verbindung zum Sensorhalter hergestellt wird. (h) Der fertige, in den Schlitten montierte Scanner mit Kraftsensor.

bildet der Halter für den Kraftsensor [Abb. 3.8(f)], der durch ein 0,25 mm dickes Aluminiumoxid-Plättchen (Al_2O_3) elektrisch gegen das Röhrchen isoliert ist. Der Halter ist so orientiert, dass die Seite mit nur einer elektrischen Kontaktfläche in Richtung der nicht keilförmigen Gleitflächen des Schlittens weist. Die elektrische Kontaktierung des Sensors erfolgt über ein auf den Haltewinkel aufgeklebtes Keramiksubstrat. Die Anordnung der Elektroden auf diesem Substrat entspricht der des Sensors. Auf der sensorabgewandten Seite führen Drähte an die Elektroden [Abb. 3.8(g)]. Der metallene Winkel wird über einen extra Draht mit der Masse des Schlittens verbunden. Der fertige Schlitten sitzt so im Gehäuse des Schrittmotors, dass die freie Zinke des Kraftsensors auf die Blattfeder des Gehäuses zeigt [Abb. 3.8(h)].

3.3.3 Probenaufnahme

Um zu einem bestehenden Transfersystem [81] kompatibel zu sein, werden Probenhalter verwendet, die dem „Brotzeitbrett“-Design von Omicron⁶ entsprechen. Dadurch ist die Größe der Probenaufnahme vorgegeben. Die Probe ruht auf den breiten Stegen der Aufnahme [Abb. 3.9(a)], auf die Al_2O_3 -Plättchen aufgeklebt⁵ sind (in der Abb. nicht dargestellt), um Probe und Halter elektrisch gegeneinander zu isolieren. In die seitliche Nut werden ebenfalls Al_2O_3 -Elemente geklebt⁵. Den Tiefenanschlag bildet ein Macorquader, auf dem - ebenfalls elektrisch gegen den Halter isoliert - eine Blattfeder aus Berylliumkupfer⁷ befestigt ist. Ein isolierender Winkel [Abb. 3.9(b)] drückt die Feder von oben gegen die Probe. Diese Anordnung bietet den Vorteil, dass die Feder durch den Winkel vorgespannt wird. Ein Nachlassen des Anpressdrucks durch Aufbiegen der Feder wird so verhindert. Die Aussparung für den Probenhalter ist etwas größer als der Halter. So können durch seitliches Verschieben auch Probenbereiche, die außerhalb der Reichweite der Rastereinheit liegen, für Messungen zugänglich gemacht werden. Abbildung 3.9(d) zeigt die fertig zusammengebaute Probenaufnahme.

⁶ Omicron NanoTechnology GmbH, Taunusstein, Deutschland

⁷ 099-701-WT-20, Omega Shielding Products Inc., Randolph, NJ, USA

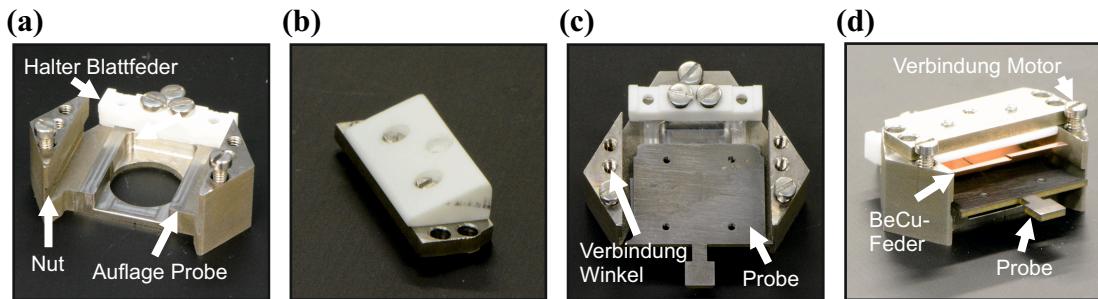


Abbildung 3.9: (a) Die Probe wird von einem Halter aufgenommen, der das gleiche Profil wie das Gehäuse des Schrittmotors hat. In die Nut und auf die Auflageflächen werden Kermikplättchen geklebt, um die Probe elektrisch gegen die Aufnahme zu isolieren. Im rückwärtigen Teil ist ein Macorblock aufgeschraubt, auf dem eine Blattfeder befestigt wird, die die Probe gegen die Auflageflächen drückt. (b) Ein Macorwinkel spannt die Feder vor und verhindert elektrischen Kontakt von Feder und Gehäuse. (c) Dieser Winkel wird von oben auf den Halter geschraubt. (d) Die Verbindung des Halters mit dem Gehäuse des Motors erfolgt mit drei Schrauben.

3.3.4 Kraftsensor

Die Kraftdetektion erfolgt mit einem qPlus-Sensor [61], der über den Sensorhalter fest mit der Rastereinheit verbunden ist [Abb. 3.8(f)]. Prinzipiell kann jeder Dreikontakt-Sensor verwendet werden. Bei den Messungen in Kapitel 4 und 5 wurde ein Sensor mit optimierter Geometrie und Elektrodenkonfiguration⁸ benutzt [82]. Wird ein piezoelektrischer Sensor ausgelenkt, kommt es zu einer Ladungsseparation zwischen den Seitenflächen, die senkrecht und denen, die parallel zur Schwingungsebene stehen. Bei einem oszillierenden Sensor sind die Signale, die an den beiden verschiedenen Seitenflächen detektiert werden, daher um 180° phasenverschoben. Durch die differentielle Messung beider Signale wird das Signal-Rausch-Verhältnis (engl. *signal to noise ratio - SNR*) verbessert: Die Sensitivität verdoppelt sich, während das Rauschen nur um einen Faktor $\sqrt{2}$ ansteigt [83]. Bei früheren Versionen des qPlus-Sensors erfolgt bei diesem Kraftdetektionsschema die Kontaktierung der Spitze über einen separaten Golddraht. Problematisch an dieser Konfiguration war, dass die Güte der Schwingung kritisch von der Lage des Drahtes abhängig war. Im hier verwendeten Sensor⁸ ist Spitze daher über eine separate Elektrode in der Mitte kontaktiert, wie in Abb. 3.10(a) gezeigt. Ein Golddraht verbindet diese Elektrode mit einem der Kontakte

⁸ Statek Corporation, Orange, CA, USA

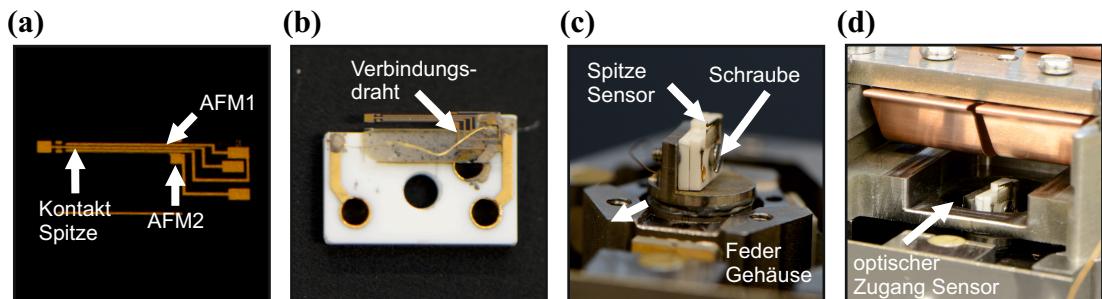


Abbildung 3.10: (a) Quarzschwings balken. Das Schwingungssignal wird über zwei Elektrodenpaare abgegriffen, die sich auf den Seitenflächen parallel bzw. senkrecht zur Schwingungsebene befinden. Über den Leiter in der Mitte ist der vordere Teil kontaktiert, auf den die Spitze aufgeklebt wird. (b) In der qPlus-Konfiguration wird der Balken auf ein Keramiksubstrat aufgeklebt. Die Kontaktierung der Mittelelektrode erfolgt über einen dünnen Golddraht; die Elektroden zur Schwingungsdetektion sind mit leitfähigem Kleber mit den Kontakten auf dem Substrat verbunden. (c) Der Sensor wird mit einer Schraube auf dem Sensorhalter befestigt. Die Spitze zeigt in Richtung der Blattfeder des Gehäuses. (d) Im zusammengesetzten Mikroskop erfolgt der optische Zugang von dieser Seite.

auf dem Keramik-Substrat [Abb. 3.10(b)]. Das Schwingungssignal liegt über eine Verbindung aus leitfähigem Kleber³ an den Kontaktstellen des Substrats an. Eine Schraube hält den Sensor auf dem Halter⁹ [Abb. 3.10(c)]. Relativ zum Gehäuse ist der Sensor so orientiert, dass die Spitze in Richtung der Blattfeder zeigt, die den Schlitten in das Gehäuse klemmt. Von dieser Seite ist auch mit aufgesetzter Probenaufnahme ein optischer Zugang zur Sensorspitze gegeben [Abb. 3.10(d)]. Dieser wird benötigt, um die Spitze an die Probe anzunähern.

3.3.5 Beheizbare Mikroskop-Gondel

Alle in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Baugruppen werden zusammengefügt und in die sog. Mikroskop-Gondel eingebaut. Diese stellt die Schnittstelle zur Schwingungsentkopplung und zur Arretierung dar. Die integrierten Steckverbinder erlauben einen leichten Ein- und Ausbau, wenn Arbeiten wie z.B. das Tauschen des qPlus-Sensors erforderlich sind.

⁹ Eine bessere mechanische Ankopplung erhält man, wenn man den Sensor aufklebt.

3. Entwicklung eines kombinierten Tieftemperatur-Rastertunnel-/ Rasterkraftmikroskops

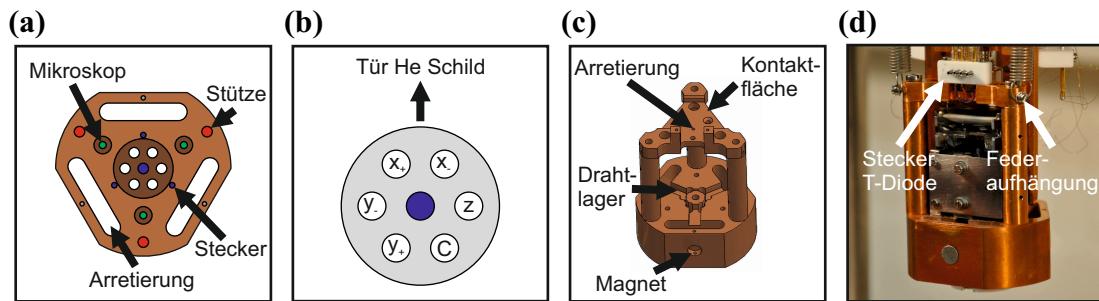


Abbildung 3.11: (a) Grundplatte der Gondel von unten. Die Zuleitungen zum Scanner werden durch fünf Löcher an die Unterseite geführt. An den weiteren Bohrungen werden Mikroskop und Gondelstützen befestigt. Die Langlöcher dienen als Führung für den Arretiermechanismus. (b) Detailansicht (von unten) des Steckers, über den der Scanner kontaktiert wird. (c) Gesamtansicht der Gondel. Die drei Magneten in den Seitenflächen sind Teil der Wirbelstrombremse. In den drei Furchen in der Mitte kann überschüssiger Draht der Scannerzuleitungen untergebracht werden. Wenn das Mikroskop arretiert ist, wird die Kontaktfläche an der Oberseite gegen ein entsprechendes Gegenstück gedrückt. (d) Gesamtansicht mit eingebaute Mikroskop. Die Federn der Schwingungsentkopplung sitzen seitlich an den Ecken. In der Mitte ist der Stecker der Temperaturdiode zu sehen.

Die Basis der Gondel bildet ein Kupferblock, der in Abb. 3.11(a) von der mikroskopabgewandten Seite gezeigt ist. Das Gehäuse des Schrittmotors wird direkt mit dem Block verschraubt. Die Drähte, über die die Spannungsversorgung von Rastereinheit und Motor erfolgt, werden durch fünf Bohrlöcher an die Unterseite des Blocks geführt, mit Pins versehen und in einen selbst entworfenen Macorstecker eingeschraubt. Die Steckerbelegung ist aus Abb. 3.11(b) ersichtlich. Abbildung 3.11(c) zeigt die gesamte Gondel ohne Mikroskop. Bei Betätigung des Arretiermechanismus wird die vertiefte Fläche an der Oberseite gegen einen Kupferblock gedrückt. Auf das eingebaute Mikroskop [Abb. 3.11(d)] ist auf der Rückseite eine Siliziumdiode¹⁰ zur Temperaturmessung aufgeklebt⁵. Zur besseren thermischen Ankopplung sind die zwei Zuleitungen mehrmals um die hintere Stütze gewickelt. Die Drähte führen zu einem Macorstecker auf der Oberseite der Gondel. Um das Mikroskop auch oberhalb der Basistemperatur betreiben zu können, sind seitlich auf das Gehäuse des Motors vier $560\ \Omega$ Heizwiderstände¹¹ aufgeklebt⁵,

¹⁰ DT-670-SD-4L, kalibriert von 4 K bis 325 K, Lakeshore Crytronics Inc., Westerville, OH, USA

¹¹ SMD 1206, CRCW1206560RFKEA, Vishay, Malvern, PA, USA

die in einer Reihenschaltung betrieben werden. Die Widerstände sind hochohmig ausgelegt, da die Zuleitungen¹⁹ einen Eigenwiderstand um 100Ω haben. In alle drei Ecken der Oberseite sind seitlich Schrauben eingedreht, in die die Federn der Schwingungsentkopplung eingehängt werden. In die Seitenflächen sind drei SmCo-Magneten integriert. Diese sind Teil der in Abschnitt 3.3.8 beschriebenen Schwingungsentkopplung.

3.3.6 Helium-Badkryostat

Die Gondel mit dem Mikroskop wird in einen Badkryostaten¹² integriert, der auf eine bestehende UHV-Kammer aufsetzt. Für eine ausführliche Beschreibung der Vakuumkammer sei auf [81] verwiesen. Der Kryostat wurde nach unseren Vorgaben gebaut. Der Aufbau ist in Abb. 3.12(a) schematisch im Querschnitt dargestellt. Der 4 Liter fassende Tank für das flüssige Helium (engl. *liquid Helium - LHe*), hängt an einem dünnwandigen Rohr in der UHV-Kammer. Auf den Tank einfallende Wärmestrahlung wird durch ein Schild abgefangen, das durch das entweichende gasförmige Helium gekühlt wird. Das He-Schild ist von einem Tank mit 15 Liter flüssigem Stickstoff (engl. *liquid Nitrogen - LN2*) umgeben, der wiederum von einem kaltgasgekühlten Schild umschlossen wird. Dieser Aufbau nutzt die Kühlmittel sehr effizient: Das Mikroskop wird durch die Energie gekühlt, die das Helium beim Phasenübergang von flüssig nach gasförmig aufnimmt (latente Wärme). Da die latente Wärme von He mit $2,6\text{ kJ/l}$ zwei Größenordnungen kleiner als die Enthalpie zwischen $4,2\text{ K}$ und 300 K ist [75], kann der Kühlmittelverbrauch durch die Nutzung der Enthalpie drastisch reduziert werden. LN2 wird aufgrund seiner latenten Wärme von 161 kJ/l und des niedrigen Preises dazu benutzt, ein Gros der von außen einfallenden Wärme aufzunehmen.

Durch den He-Tank führen drei Rohre. Zwei von ihnen werden zur Durchführung der elektrischen Zuleitungen verwendet [Abschnitt 3.3.7], das Dritte nimmt ein Stahlseil auf, über das der Arrtiermechanismus bedient wird [Abschnitt 3.3.9]. Der Boden des He-Tanks ist aus vergoldetem Kupfer gefertigt, um eine bestmögliche

¹² Kundenspezifisches Teil - Zeichnung im Anhang, CryoVac GmbH & Co. KG, Troisdorf, Deutschland

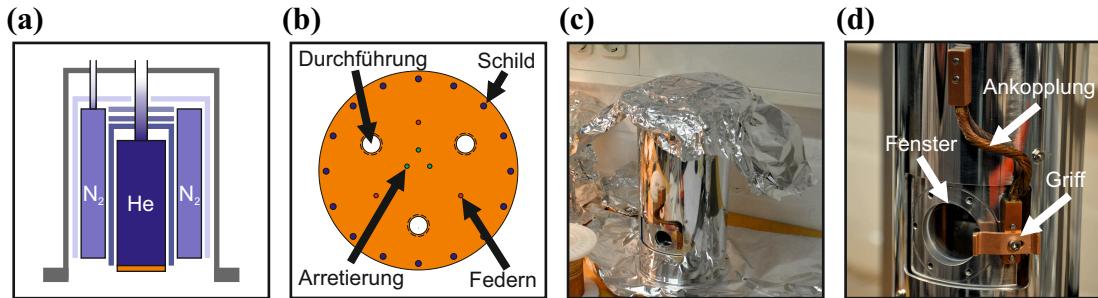


Abbildung 3.12: (a) Prinzipzeichnung des Kryostaten im Querschnitt. Der Heliumtank in der Mitte ist von einem Schild umgeben, das durch das entweichende Helium gekühlt wird. Um das Heliumschild herum verläuft der Stickstofftank, der ebenfalls durch ein Gasschild gegen Strahlungswärme abgeschirmt ist. (b) Boden des Heliumtanks. An den drei Gewinden in der Mitte (grün) wird die Arrtierung befestigt; das Mikroskop ist über Federn mit den rot markierten Bohrlöchern verbunden. Drei Rohre führen durch den Heliumtank nach oben. Sie werden als Kabel- bzw. Seildurchführungen benutzt. Die ringförmig angeordneten Gewinde außen (blau) dienen der Befestigung des He-Schildes. (c) Das Mikroskop ist von zwei Schilden umgeben. Eines setzt an den Stickstofftank an, das anderen an den Heliumtank. (d) In den Schilden befinden sich Türen, die mit einem UHV-Manipulator bedient werden können. Das Fenster schafft einen optischen Zugang zum Sensor.

thermische Ankopplung an das Kühlmittel zu gewährleisten. Die Befestigung des Mikroskops erfolgt über die in Abb. 3.12(b) dargestellten Gewinde. Das Mikroskop ist von zwei Schilden umgeben, von denen das Innere mit dem Boden des LHe-Tanks und das Äußere mit dem LN₂-Tank verschraubt ist. Die Schilder sind aus poliertem Aluminium gefertigt [Abb. 3.12(c)]. Die polierte Oberfläche reflektiert einfallende Strahlung größtenteils. Aluminium ist zudem auch bei tiefen Temperaturen ein guter Wärmeleiter [siehe Abschnitt 3.2.4]. Proben können durch Türen, die sich in den Schilden befinden, in das Mikroskop transferiert werden. Die Türen werden mit einem Vakuummanipulator¹³ (engl. *wobble-stick*) durch seitliches Verschieben geöffnet und geschlossen. Die Fenster erlauben optischen Zugang auf die Spitze des Sensors. Dieser wird zum Annäheren von Spitzene und Probe benötigt.

¹³ ZMH, DN 38 CF, VG Scienta Ltd., St Leonards-on-Sea, East Sussex, UK

3.3.7 Verdrahtung des Kryostaten

Alle für den Betrieb des Mikroskops nötigen Kabel werden durch elektrische Durchführungen in die UHV-Kammer geleitet. Für das STM- und AFM-Signal sowie die Biasspannung werden BNC-Durchführungen mit erdfreiem Schirm¹⁴ verwendet. Die Temperaturdiode ist über eine Mini-Snap-Durchführung¹⁵ mit dem Temperaturregler¹⁶ verbunden. Für den Anschluss der übrigen Signale werden zwei 10-polige Stecker mit Schraubverbindung¹⁷ benutzt. Bei der Wahl der Kabel wird auf eine geringe thermische Leitfähigkeit geachtet, wobei zwei unterschiedliche Kabeltypen eingesetzt werden. Die Messsignale (AFM und STM) und die Biasspannung werden über Edelstahl-Koaxialkabel mit isoliertem Schirm¹⁸ geführt. Da dieses Kabel für Spannungen bis 600 V spezifiziert ist, wird es auch zur Versorgung der z -Elektrode des Piezoröhrchens verwendet. Um die Zahl der verbauten Kabel gering zu halten, wird für alle übrigen Zuleitungen ein doppeladriges Kabel¹⁹ verwendet. Die Mangandrähte, die die zwei Adern bilden, sind verdrillt (engl. *twisted pair - TP*) und von einem Edelstahlschirm umgeben. Die Spannungsbelastbarkeit dieses Kabels liegt bei ca. 300 V. Die gesamte Verdrahtung ist in Tab. 3.1 aufgeführt. Die einzelnen Stränge sind fortlaufend nummeriert, um ersichtlich zu machen, welche Signale zusammen in den doppeladrigen Kabeln geführt werden. In der dritten Spalte ist aufgeführt, an welcher Vakuumdurchführung das Kabel angeschlossen ist. Die verwendeten Abkürzung sind am Ende der Tabelle erklärt. Die einzelnen Pins sind gemäß Abb. 3.13(a) und (b) bezeichnet. Von den Durchführungen kommend werden die Kabel am Abgasrohr des He-Tanks nach unten geleitet. An zwei Stellen sind sie mehrfach um das Rohr geschlungen [Abb. 3.13(c)], damit ein Teil der eingetragenen Wärme an das kalte He-Gas abgegeben wird. Ein Einschneiden des Drahtes, mit

¹⁴ CF16-BNC-FS-DE-CE-SS, VACOM GmbH, Jena, Deutschland

¹⁵ CF16-VB-1B-05, VACOM GmbH, Jena, Deutschland

¹⁶ Model 335, Lakeshore Crytronics Inc., Westerville, OH, USA

¹⁷ CF16-MPC5-10-SE-CE-AM (nach MIL-C-5015 Standard), VACOM GmbH, Jena, Deutschland

¹⁸ Model CC-SS, Lakeshore Crytronics Inc., Westerville, OH, USA

¹⁹ Shielded Twisted Pair Manganese Wire, Janis Research Co LLC, Woburn, MA, USA

**3. Entwicklung eines kombinierten Tieftemperatur-Rastertunnel-/
Rasterkraftmikroskops**

Signal	Kabelart	Anschluss oben	Anschluss unten
+x	TP-1	HS-D	LK-6 / GS-1
-x	TP-1	HS-E	LK-5 / GS-2
+y	TP-2	HS-F	LK-1 / GS-5
-y	TP-2	HS-G	LK-2 / GS-6
z	Koax-1	HS-H	LK-4 / GS-3
Motor	TP-3	HS-C	LK-3 / GS-4
+ Heizer	TP-4	HS-I	SL-1
- Heizer	TP-4	HS-J	SL-2
HV Masse	TPS-1/2/3/4, KoaxS-1	HS-B	Gehäuse
+ Heizer-VS	TP-5	VS-G	VP-6
- Heizer-VS	TP-5	VS-H	VP-7
+ Versorgung	TP-6	VS-A	VP-8
- Versorgung	TP-6	VS-B	VP-1
AFM	Koax-4	BNC	VP-4
AFM Masse	KoaxS-4	BNC-S	VP-5
Masse	TPS-5/6	VS-C	Gehäuse
Bias	Koax-2	BNC	SR-4
Bias Masse	KoaxS-2	BNC-S	SR-3
STM	Koax-3	BNC	SL-4
STM Masse	KoaxS-3	BNC-S	SL-3
$-V_{\text{Diode}}$	TP7	MS-A	DS-1
$+V_{\text{Diode}}$	TP7	MS-D	DS-3
$+I_{\text{Diode}}$	TP8	MS-C	DS-2
$-I_{\text{Diode}}$	TP8	MS-B	DS-4
Masse-Diode	TPS-7/8	MS-E	Gehäuse
Kabel: TP(S): Twisted-Pair (Schirm), Koax(S):Koaxialkabel (Schirm)			
Stecker UHV: LK: Lüsterklemme, GS: Gondelstecker, SL: Stecker links,			
VP: Verstärker-Platine, SR: Stecker rechts, DS: Diodenstecker			
Durchführungen: HS: Hochspannung, BNC(-S): BNC isoliert (-Schirm)			
VS: Versorgung, MS: Mini-Snap			

Tabelle 3.1: Verdrahtungsschema. Kabel des gleichen Typs sind fortlaufend nummeriert. Zwischen den zwei Adern der TP-Kabel wird nicht unterschieden.

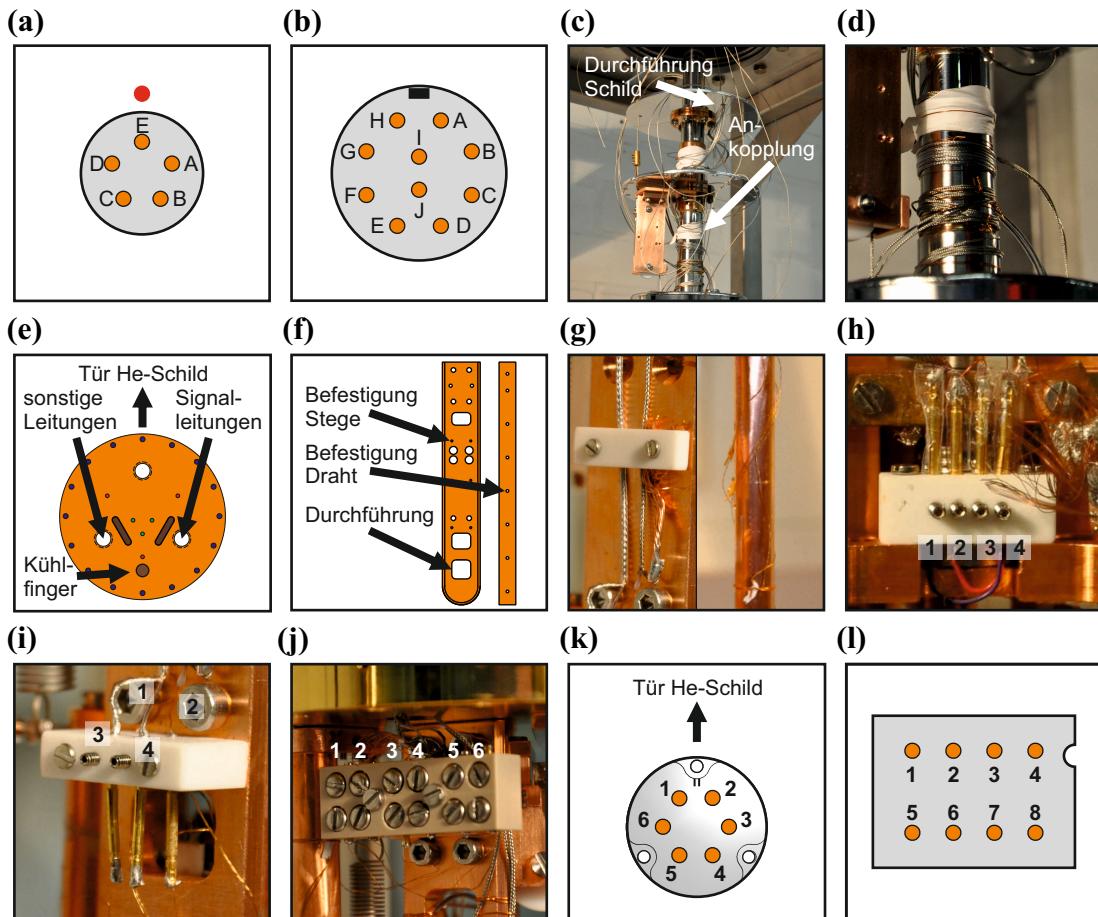


Abbildung 3.13: (a) Pinbelegung des Mini-Snap-Steckers. (b) Pinbelegung des 10-poligen Steckers. (c) Die Kabel werden durch Bohrungen in den oberen Schilden geführt und am Abgasrohr thermisch geankert. Um Schäden an den Zuleitungen zu verhindern, sind diese im Klemmbereich mit Teflonband umwickelt. (d) Detailansicht der thermischen Ankerung der Zuleitungen. (e) Boden des He-Tanks mit Kabeldurchführungen. Die Kabel werden bis nahe an die Gondel entlang der Kühlfinger geführt. (f) Detailansicht der zwei verschiedenen Typen von Kühlfingern. (g) Die thermische Ankerung erfolgt durch aufgeschraubte Macorstege oder durch Drähte. (h) Stecker der T-Diode mit Pinbezeichnung. (i) Lüsterklemme mit Pinbezeichnung. (j) Seitliche Macorstecker. (k) Pinbezeichnung Gondelstecker. (l) Pinbezeichnung Verstärkerplatine in der Draufsicht.

dem die Kabel am Rohr fixiert sind, wird durch eine Zwischenlage Teflonband²⁰ verhindert. In den am Rohr befindlichen Strahlungsschilden sind Bohrungen als Kabeldurchführung vorgesehen. In Rohren werden die Kabel durch den He-Tank geführt; die Signalleitungen (STM, AFM und Biasspannung) im, von den Türen der Schilde aus gesehen, Rechten, die übrigen Leitungen im Linken [Abb. 3.13(e)]. An der Unterseite des He-Tanks sind drei Kühlfinger befestigt, an denen die Kabel mehrmals thermisch geankert sind [Abb. 3.13(f) und (g)]. Die vier Drähte, die der Temperatormessung dienen, führen zu einem Macorstecker, der oben auf der Mikroskopgondel sitzt [Abb. 3.13(h)]. Die Leitungen für die Mikroskopheizung und Tunnelstrommessung enden an dem in Abb. 3.13(j) dargestellten vierpoligen Stecker, der auf dem linken Kühlfinger befestigt ist. In gleicher Weise wird die Biasspannung über den rechten Kühlfinger geleitet. Die für den Betrieb der Rastereinheit und des Motors erforderlichen Zuleitungen führen zu einer sechspoligen Lüsterklemme²¹ [Abb. 3.13(i)]. Von dort aus werden die Signale in Kupferdrähten²² entlang des runden Kühlfingers zu dem in Abb. 3.13(k) dargestellten Stecker geleitet. Dieser wird auf ein entsprechendes Gegenstück gesteckt, das sich in der Basis der Gondel befindet [Abb. 3.11(b)]. Auf dem rechten Kühlfinger ist der AFM-Verstärker montiert, zu dem die übrigen Kabel führen. Die Pinbelegung der Verstärkerplatine ist in Abb. 3.13(l) gezeigt.

3.3.8 Schwingungsentkopplung

Drei Spiral-Zugfedern²³ verbinden die Mikroskop-Gondel mit dem Boden des He-Tanks [Abb. 3.14(a)]. Die Befestigungspunkte können in der Höhe verstellt werden und erlauben so ein horizontales Ausrichten der Gondel [Abb. 3.14(b)]. Die Federn sind aus VA-Federstahl mit einem Schubmodul von $G = 0,073 \text{ GPa}$ gefertigt.

²⁰ EN751-3GRp, BAUHAUS AG, Mannheim, Deutschland

²¹ 360-SC1X6-1.8 Connector Block 6 pins, Allectra GmbH, Schönlöffel, Deutschland

²² M276220, 0,003" Copper 99.99%, California Fine Wire Company, Grover Beach, CA, USA

²³ Zugfeder 05429 - Werkstoff 1.4310, Federnshop-Bayern A. Lade, Kelheim, Deutschland

Mit den Abmessungen der Feder (Drahtdurchmesser $d_D = 0,5$ mm, Federdurchmesser $d_F = 7$ mm, Windungszahl $n = 80$) ergibt sich mit

$$k = \frac{Gd_D^4}{8d_F^3n} \quad (3.14)$$

eine Federkonstante von $k = 20$ N/m pro Feder bzw. von $k = 60$ N/m für die Schwingungsentkopplung. Belastet man die drei Federn mit der Masse der Mikroskops von $m = 420$ g, führt das zu einer Längenänderung der Feder von $\Delta L = 6,9$ cm. Nach Gl. (3.6) beträgt die Eigenfrequenz des Systems damit 2 Hz. Schwingungen werden durch eine Wirbelstrombremse gedämpft. Die dazu nötigen Magneten²⁴ sind in die drei Seitenflächen der Gondelbasis integriert [Abb. 3.14(a)]. Sie haben einen Radius von $a = 2,5$ mm und eine Remanenzflussdichte von $B = 1$ T. Am Boden des He-Schildes ist ein Kupferring befestigt [Abb. 3.14(c)]. In die Bereiche des Ringes, die den Magneten gegenüberliegen, sind rechteckige Vertiefungen eingefräst. Diese haben eine Höhe von $d = 28$ mm, eine Breite von $b = 26$ mm und sind $t = 6$ mm tief. In diese Abschnitte des Ringes werden Wirbelströme induziert, wenn die Gondel vertikal schwingt. Der geometrieabhängige Vorfaktor $C_0(a, b, d)$ in Gl. (3.7) hängt vom Verhältnis $\frac{b}{d}$ und $\frac{2a}{b}$ ab. Für die hier verwendeten Abmessungen gilt $C_0 = 0,5$ [70]. Die Magneten sind 8 mm von der Aussparung entfernt [Abb. 3.14(d)]. In diesem Abstand beträgt das B -Feld nur noch 1% der Remanenzflussdichte, also 10 mT. Die Höhe des Wirbelstroms ist durch den spezifischen Widerstand ρ_{el} des Kupfers beschränkt. Bei tiefen Temperaturen unterscheiden sich die Werte von ρ_{el} für verschiedene Reinheiten des Materials im Bereich einer Größenordnung. Für „Standard“-Kupfer ($50 < \text{RRR}^{25} < 100$) [75] wird bei Raumtemperatur $\rho_{\text{el}}(\text{RT}) = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \text{m}$ und bei Temperaturen unter 10 K ein Wert von $\rho_{\text{el}}(\text{LT}) = 2 \cdot 10^{-10} \Omega \text{m}$ angenommen [84]. Nach Gl. (3.7) ergibt sich damit eine Dämpfung von $c(\text{RT}) = 6,9 \cdot 10^{-4}$ bei Raumtemperatur bzw. von $c(\text{LT}) = 5,9 \cdot 10^{-2}$ bei tiefen Temperaturen. Die entsprechenden theoretischen Gütefaktoren sind $Q(\text{RT}) = 724$ und $Q(\text{LT}) = 85$. Die rechnerische Güte ist höher als es nach Abschnitt 3.2.2 und [33] optimal ist.

²⁴ SmCo-Magnet DE53, IBS Magnet, Berlin, Deutschland

²⁵ Das RRR (engl. *residual resistivity ratio*) ist das Verhältnis des Widerstands bei Raumtemperatur zu dem bei 4,2 K und damit ein Maß für die Reinheit des Materials.

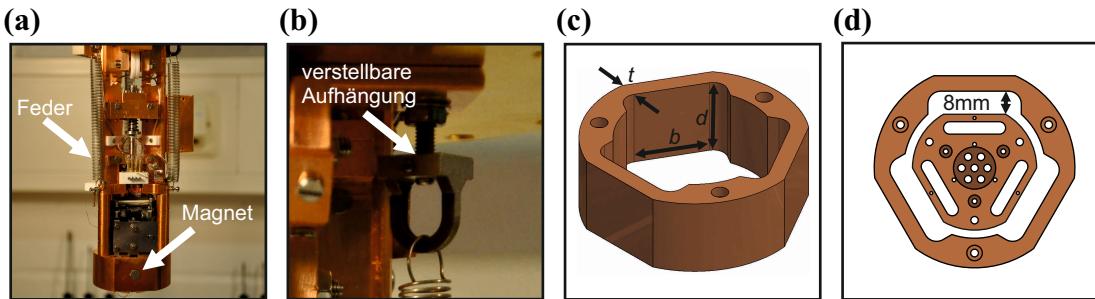


Abbildung 3.14: (a) Die Gondel ist über drei Federn mit dem Boden des He-Tanks verbunden. In die Basis der Gondel sind drei Magneten integriert. (b) Die horizontale Ausrichtung der Gondel erfolgt über höhenverstellbare Befestigungspunkte am Kryostatboden. (c) Schwingt die Gondel vertikal, wird in den rechteckigen Einfrässungen des Kupferrings ein Wirbelstrom induziert. (d) Der Abstand zwischen der Gondelbasis und diesem Bereich des Ringes beträgt 8 mm.

Experimentell zeigt sich jedoch, dass die vertikale Stabilität dieses Aufbaus mit 0,8 pm sehr hoch ist [Abschnitt 3.4.6].

3.3.9 Arretiermechanismus

Im entkoppelten Zustand ist das Mikroskop mit dem Kältebad nur über die elektrischen Zuleitungen verbunden. Die drei Federn tragen aufgrund ihrer Länge und ihrer geringen thermischen Leitfähigkeit kaum zum Wärmetransport bei. Beim Einkühlen der Probe wird die Schwingungsentkopplung daher über einen Arretiermechanismus, der das Mikroskop starr mit dem Kryostaten verbindet, außer Kraft gesetzt. Diese starre Verbindung gibt auch die nötige Stabilität, um Proben in das Mikroskop zu transferieren. Die Arretierung erfolgt über den in Abb. 3.15(a) schematisch dargestellten Koppelmechanismus. Auf der Oberseite der Gondel ist eine Buchse befestigt, in die von oben ein Stößel greift. Der Kolben, an dessen Spitze der Stößel sitzt, ist in Teflonringen gelagert. Im entkoppelten Zustand wird er von einer Druckfeder²⁶ nach unten gedrückt, bis der Tiefenanschlag auf dem unteren Gleitlager aufsitzt. Die Höhe dieses Anschlags ist so eingestellt, dass das Mikroskop in dieser Stellung frei an den Federn hängt. zieht man den Kolben mit dem Seil nach oben, greift der Stößel in die Buchse und bewegt die Gondel, bis sie Kontakt mit dem unteren Lager macht. Nimmt man die Spannung vom

²⁶ Fundstück Werkstatt

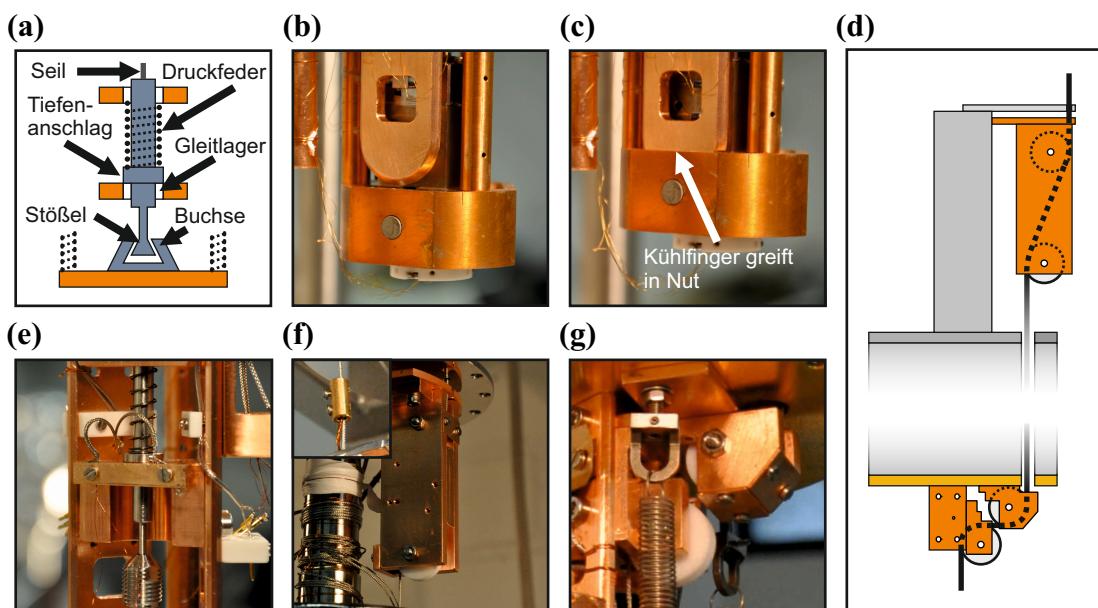


Abbildung 3.15: (a) Bei der Arretierung wird das Mikroskop von einem Stößel, der frei beweglich in einer auf der Gondel befestigten Buchse ist, in die Höhe gezogen. Löst man die Arretierung, wird der Stößel durch eine Druckfeder in seine Ausgangslage gedrückt. Die untere Position kann über einen Tiefenanschlag eingestellt werden. Der Stößel ist in Teflonringen gelagert. (b) Die Kühlfinger dienen als seitliche Führung. Im entkoppelten Zustand schwebt das Mikroskop frei darunter. (c) Im arretierten Zustand greifen sie in die seitlichen Nuten der Gondel-Basisplatte. (d) Der Arretiermechanismus wird über einen Seilzug betätigt, der über mehrere Umlenker läuft. (e) Foto zu der in (a) diskutierten Schematik. (f) Obere Umlenkrollen. (g) Untere Umlenkrollen.

Seil, drückt die Feder den Kolben in seine Ausgangslage zurück. Der gesamte Mechanismus ist auf dem Foto in Abb. 3.15(e) zu sehen. Um das Mikroskop beim Hochziehen seitlich zu führen und um die Stabilität im angekoppelten Zustand zu erhöhen, greifen zwei Kühlfinger [Abb. 3.13(f)] seitlich in die Langlöcher der Gondelbasis [Abb. 3.11(a)]. Die Position der Gondel relativ zu einem der Kühlfinger im entkoppelten bzw. arretierten Zustand ist in Abb. 3.15(b) und (c) gezeigt. Der Arretiermechanismus wird über einen Seilzug betätigt [Abb. 3.15(d)]. Das Seil²⁷ führt von unten über zwei Umlenkrollen aus Teflon [Abb. 3.15(e)] durch das nicht mit Kabeln belegte Rohr durch den He-Tank. Ein zweites Rollenpaar [Abb. 3.15(f)] lenkt es weiter zur Außenseite. Dadurch wird verhindert, dass entlang des Seils Strahlungswärme von oben auf das Mikroskop einfallen kann. Das Seil selber ist durch eine Kupferlitze thermisch an das He-Abgasrohr gekoppelt, wie auf dem kleinen Bild links oben in Abb. 3.15(f) zu sehen ist. Die Betätigung des Seils erfolgt von außen durch eine Drehdurchführung²⁸, auf die das Seil aufgewickelt wird.

3.3.10 Verstärker für Strom- und Schwingungssignal

Aufgrund ihrer geringen Pegel müssen STM- und AFM-Signal verstärkt werden, bevor sie von der Steuerelektronik verarbeitet werden können. Die Verstärkung des Tunnelstromsignals erfolgt *ex-situ* mit einem Strom-Spannungswandler, der auf einer Operationsverstärker-Schaltung basiert. Der systematische Vergleich verschiedener Operationsverstärker zeigte [64], dass sich der Baustein AD8616²⁹ aufgrund seines niedrigen Rauschens für die Strom-Spannungswandlung des Tunnelstromsignals besonders eignet. In der hier verwendeten Beschaltung wird der Ausgang über einen $100\text{ M}\Omega$ Widerstand auf den invertierenden Eingang rückgekoppelt, womit sich ein Verstärkungsfaktor von 10^8 V/A ergibt. Der Verstärker wird mit $\pm 3\text{ V}$ versorgt. Somit können Ströme von -30 nA bis $+30\text{ nA}$ gemessen werden. Ein Schaltbild des Strom-Spannungswandlers ist in Abb. 3.16(a) gezeigt.

²⁷ CG 077100 Drahtseil 7 × 7 Werkstoff 1.4401, Carl Stahl GmbH Regensburg, Regensburg, Deutschland

²⁸ L6391-301, Varian Inc., Palo Alto, CA, USA

²⁹ AD8616 CMOS Rail-to-Rail Amplifier, Analog Devices Inc., Norwood, MA, USA

Die Masseverbindung erhält die Schaltung über den Schirm des Koaxialkabels, der mit der Mikroskop-Gondel verbunden ist. Das Rauschen sinkt jedoch, wenn eine zusätzlich Verbindung zur Masse der Kammer hergestellt wird.

Der AFM-Verstärker ist *in-situ* auf dem rechten Kühlfinger positioniert. Auch hier wird eine auf dem Operationsverstärker AD8616 basierende Schaltung verwendet. Die Messung erfolgt jedoch differentiell [Abschnitt 3.2.5] in der in Abb. 3.16(b) dargestellten Beschaltung. Die Widerstände sind mit $20\text{ G}\Omega$ deutlich größer dimensioniert als beim STM-Verstärker. Im Betrieb ergibt sich dadurch eine Auslenkungssensitivität des Verstärkers von $S = 6,8\text{ }\mu\text{V}/\text{pm}$. Um die dissipierte Energie des Verstärkers zu minimieren, wird er mit einer reduzierten Versorgungsspannung von $\pm 1,5\text{ V}$ betrieben. Integrierte Schaltkreise funktionieren erst ab einer gewissen Mindesttemperatur [Abschnitt 3.2.5]. Vorversuche haben gezeigt, dass der verwendete Verstärkertyp bereits bei 77 K betrieben werden kann. Die thermische Ankopplung ist daher so ausgelegt, dass die dissipierte Energie den Verstärker auf etwa dieser Temperatur hält. Die Leistungsaufnahme beträgt dann $2,2\text{ mW}$, was einem Heliumverbrauch von 73 ml/Tag entspricht. Dieser Mehrverbrauch an Helium verringert die Standzeit des Kryostaten um 5 h . Der praktische Aufbau der Verstärkerschaltung orientiert sich an [62, S. 134-137]. Der Baustein befindet sich nicht direkt auf der Platine, sondern steht lose auf acht ca. 6 mm langen Edelstahl-Drähten³⁰ [Abb. 3.16(c)], die mit den Pins der Platine bzw. mit denen des Verstärkers verlötet sind. Sollte die Temperatur nach einer längeren Betriebspause unter die Arbeitstemperatur des Verstärkers abgefallen sein, kann mit einem $1\text{ k}\Omega$ Widerstand, der oben auf das Verstärkergehäuse geklebt⁵ ist, gegengeheizt werden. Da der temperaturbedingte Kapazitätsverlust der 100 nF großen Pufferkondensatoren bei 80 K weniger stark ausgeprägt ist (ca. 65 %), sind diese ebenfalls auf das Verstärkergehäuse geklebt⁵. Das Rauschen der Rückkoppelwiderstände sinkt mit der Temperatur. Die Widerstände sind daher direkt mit den in der Platine sitzenden Pins verlötet. Der Anschluss des Sensors erfolgt über einen Macorstecker, der mit dem Kühlfinger verschraubt ist [Abb. 3.16(d)]. Durch diese thermische Verankerung soll verhindert werden, dass die

³⁰ 0,009" stainless steel 304 wire HML, California Fine Wire Company, Grover Beach, CA, USA

3. Entwicklung eines kombinierten Tieftemperatur-Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskops

54

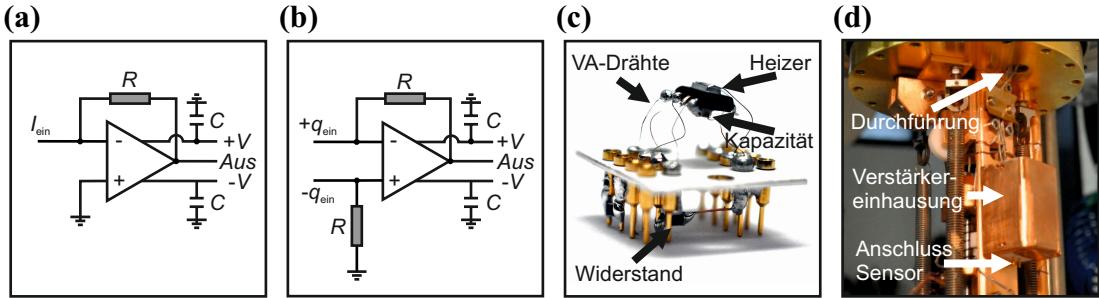


Abbildung 3.16: (a) Schaltplan des Strom-Spannungswandlers, wie er zur Verstärkung des STM-Signals verwendet wird. (b) Die Detektion der Schwingung erfolgt durch einen differentiell beschalteten Operationsverstärker. (c) Foto des AFM Verstärkers. Der Baustein ist fliegend mit Zuleitungen aus Edelstahl verdrahtet. Auf die Oberseite des Verstärkergehäuses ist ein Heizwiderstand aufgeklebt. An der Unterseite des Operationsverstärkers sind die Pufferkondensatoren befestigt. Die Rückkoppelwiderstände befinden sich zwischen den Goldpins. (d) Die Verstärkerplatine ist am rechten Kühlfinger in einem Kupfergehäuse montiert. Das Gehäuse verhindert die Abgabe von Strahlungswärme an das Mikroskop.

vom Verstärker erzeugte Wärme auf den Kraftsensor übertragen wird. Eine Einhausung aus Kupfer vermindert die Abgabe von Strahlungswärme an die Umgebung. Der Verstärker hat keine direkte Masseverbindung zum Mikroskop. Stattdessen erhält er seine Masse über den Schirm des Koaxialkabels, dessen anderes Ende mit einer erdfreien BNC-Durchführung verbunden ist. Dadurch kann die Verstärkermasse auf beliebige Potentiale gelegt werden, was für die Präparation der Spitze wichtig ist [Abschnitt 3.4.2].

3.3.11 Integration in die bestehende UHV-Kammer

Bei der Konzeption der Vakuumkammer wurde die Integration eines Kryostaten bereits berücksichtigt. Der Kryostat setzt direkt auf die Oberseite der Analysekammer auf, die als DN 250 CF-Flansch ausgeführt ist [Abb. 3.17(a)]. Der manipulative und optische Zugang erfolgt seitlich durch einen speziellen Clusterflansch. Proben werden im rechten Winkel zum Clusterflansch mit einer magnetisch gelagerten Lineardurchführung³¹ aus der Präparationskammer in die Analysekammer transferiert [Abb. 3.17(b)]. Eine Beschreibung der Kammer und des Transfersystems ist in [81] zu finden. Der weitere Transfer ins Mikroskop erfolgt

³¹ MLRV4, DN 64 CF, VG Scienta Ltd., St Leonards-on-Sea, East Sussex, UK

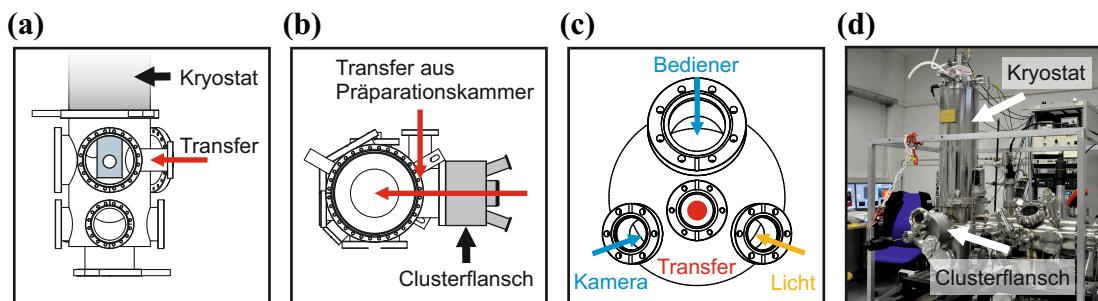


Abbildung 3.17: (a) Der Kryostat sitzt oben auf der Analysekammer. (b) Proben werden seitlich aus der Präparationskammer eintransfertiert. Um die Zahl der Flansche in der Sichtachse zur Probe zu erhöhen, wird ein Clusterflansch aufgeschraubt. (c) Auf diesen sind vier kleinere Flansche geschweißt. Der mittlere nimmt einen Wobble Stick auf, mit dem die Proben ins Mikroskop befördert werden. Am großen Flansch oben ist ein Fenster montiert, das optischen Zugang zum Mikroskop erlaubt. Auf den beiden unteren Flanschen befinden sich ebenfalls Fenster. Durch das Rechte wird das Mikroskop beleuchtet, durch das Linke wird das Annäheren der Spitze mit einer Kamera beobachtet. (d) Foto der kompletten UHV-Kammer mit Kryostat und Clusterflansch.

mit einem Wobble-Stick¹³, der auf einer Höhe mit der Probenaufnahme des Mikroskops zentral auf dem Clusterflansch³² sitzt. Neben dem Wobble-Stick sind noch drei Fenster an diesem Bauteil befestigt. Die Anordnung und Funktion der einzelnen Flansche ist in Abb. 3.17(c) dargestellt. Durch das Fenster unten rechts kann das Mikroskop beleuchtet werden. Das obere Fenster bietet dem Nutzer während des Probentransfers optischen Zugang. Vor dem Fenster unten links wird eine Kamera postiert, mit der das Annäheren der Spitze an die Probe verfolgt werden kann. Der komplette Aufbau ist in Abb. 3.17(d) gezeigt.

3.3.12 Steuerelektronik

Die Steuerung der Mikroskops erfolgt mit einer Nanonis-Elektronik¹. Die Hardware besteht aus fünf Einzelkomponenten, die von einem Computer angesprochen werden.

- Echtzeit-Steuereinheit (*Real Time Controller RC5*)

Dieser Baustein empfängt über die LAN-Schnittstelle Nutzereingaben und gibt die entsprechenden Befehle an die anderen Komponenten weiter. Au-

³² Kundenspezifisches Bauteil - Zeichnung im Anhang, VACOM GmbH, Jena, Deutschland

3. Entwicklung eines kombinierten Tieftemperatur-Rastertunnel-/ Rasterkraftmikroskops

Bei dem erfolgt hier die Echtzeitberechnung³³ der Steuersignale für die Rastereinheit.

- Signalverarbeitung (*Signal Conditioner SC5*)

Der *SC5* ist die Schnittstelle zwischen den digitalen Signalen der Steuerelektronik und den Analogen des Mikroskops. Es stehen je acht Digital-Analog- und Analog-Digital-Wandler zu Verfügung. An diesen Ein- bzw. Ausgängen können Spannungen im Bereich $\pm 10\text{ V}$ verarbeitet werden. Die maximale Auflösung der Eingänge beträgt dabei 24 bit, die der Ausgänge 22 bit.

- Hochspannungsversorgung (*High Voltage Supply HVS4*)

Um Störungen anderer Komponenten zu verhindern, sind die Transformatoren, mit denen die zum Betrieb der Piezoaktoren nötigen Spannungen von bis zu 400 V erzeugt werden, in ein extra Gehäuse ausgelagert. Insgesamt stehen sechs Hochspannungskanäle bereit.

- Hochspannungsverstärker (*High Voltage Amplifier HVA4*)

Der *HVA4* erhält vom *SC5* Niedervolt-Steuersignale. Diese werden unter Verwendung der vom *HVS4* erzeugten Hochspannungen in ein verstärktes Ausgangssignal übersetzt, mit dem die Piezoaktoren angesteuert werden. Mögliche Verstärkungsfaktoren sind 1, 4, 15 und 40.

- Schwingungssteuerung (*Oscillation Controller OC4*)

In den *OC4* sind alle für die Regelung der Sensorschwingung erforderlichen Komponenten integriert. Das Sensorsignal wird über einen analogen Eingang mit einer Bandbreite von 100 Hz bis 5 MHz eingespeist. Die Auflösung dieses Eingang beträgt 14 bit, bei einer Samplingrate von 40 MS/s. Damit lassen sich Schwingungsamplituden von unter 50 pm stabil regeln. Frequenzverschiebungen können bis in den Milliherzbereich aufgelöst werden.

³³ PXIe-8115, National Instruments Corporation, Austin, TX, USA

3.4 Betrieb des Mikroskops

Dieses Unterkapitel beschreibt den praktischen Betrieb des Mikroskops und ist als eine Art Bedienungsanleitung zu verstehen. Er erklärt, wie das Mikroskop zu Wartungsarbeiten aus dem Kryostaten ausgebaut wird und listet auf, welche Parameter vor dem Wiedereinbau geprüft werden müssen. Im gleichen Stil sind die verschiedenen Möglichkeiten der Spaltenpräparation erläutert. In den folgenden zwei Abschnitten sind die typischen Betriebsparameter und Charakteristika von Schrittmotor und Rastereinheit aufgeführt. Das Unterkapitel schließt mit einer Beschreibung der thermischen Stabilität und des Auflösungsvermögens des Aufbaus.

3.4.1 Ein- und Ausbau des Kryostaten

Stehen Wartungsarbeiten wie z.B. das Tauschen des Kraftsensors an, muss das Vakuum gebrochen und der Kryostat mit dem Mikroskop von der Kammer entfernt werden. Vor dem Öffnen der UHV-Kammer wird das Kühlmittel aus beiden Tanks entfernt. Dabei geht man wie folgt vor:

Nach dem Zurückziehen der Messspitze wird das Mikroskop arretiert. Das Helium verdampft aufgrund seiner niedrigen latenten Wärme innerhalb weniger Stunden, wenn die Türen beider Schilder geöffnet sind. Den flüssigen Stickstoff bläst man aus dem Tank. Dazu verbündet man das Stickstoff-Abgasrohr (Markierung NO) über einem Schlauch mit einer Gasflasche, die Stickstoff enthält. In den mit NI markierten Auslass führt man ein Edelstahlrohr mit 8 mm Außendurchmesser ein; der Bereich zwischen Rohr und Auslass wird mit Klebeband abgedichtet. Auf das Rohr wird ein Gummischlauch geschoben, der zu einem Dewar-Gefäß mit einem Fassungsvermögen von ca. 15 l führt. Beaufschlagt man den LN₂-Tank mit einigen 100 mbar Druck, wird der flüssige Stickstoff durch das Rohr in das Dewar-Gefäß gepumpt. Der Tank ist leer, wenn der Flüssigkeitsstrom versiegt. Um den Kryostaten schneller aufzuheizen, kann eine 50 W Halogenbirne in den He-Tank gesteckt werden. Für den LN₂-Tank steht ein resistiver Heizer zur Verfügung. Ab Temperaturen von 80 K wird Pressluft durch die Tanks geblasen. Hat das Mikroskop Temperaturen über 0 C° erreicht, werden die Schieberventile zu den Ionengetterpumpen geschlossen, das Verbindungsventil zwischen den

Kammern geöffnet und die Druckmessröhren in beiden Kammern ausgeschaltet. Das Belüften erfolgt durch vorsichtiges Lösen einiger Bolzen am Verbindungsflansch von Kryostat und Kammer. Ist die Kammer vollständig belüftet, werden alle Bolzen gelöst, der Kryostat mit dem Laborkran aus der Kammer gehoben und in einem Halter abgesetzt. Um Zugang zum Mikroskop zu erhalten, müssen zunächst die Schrauben, die die Schilde halten, gelöst und die Schilde entfernt werden. Sollte Zugang zum vakuumseitigen Teil der elektrischen Durchführungen erforderlich sein, wird der Kryostat mit Halter auf dem Laborboden abgesetzt und die Schrauben am oberen Flansch gelöst. Jetzt kann der He-Tank herausgehoben werden. Nach dem Entfernen der Schilde löst man alle elektrischen Verbindungen zum Mikroskop. Um ein Abreißen der Drähte zu verhindern, empfiehlt es sich, den Stecker, der die HV-Zuleitungen mit der Mikroskop-Gondel verbindet, mit einem Haken am linken Kühlfinger aufzuhängen. Sind alle Verbindungen entfernt, werden die Federn an der Gondel ausgehängt. Das Mikroskop ist jetzt nur noch über die Buchse des Arretiermechanismus mit dem Kryostaten verbunden. Nun löst man die Arretierung und lässt das Mikroskop ab. Als letztes schraubt man die Buchse aus dem Gewinde und nimmt die Gondel heraus. Um an den Sensor zu gelangen, entfernt man zwei der drei Schrauben, mit denen das Oberteil der Gondel befestigt ist und schwenkt es zur Seite. Jetzt liegen die Schrauben frei, die die Probenaufnahme mit dem Gehäuse des Schrittmotors verbinden. Nach dem Entfernen dieser Schrauben kann die Aufnahme abgenommen werden. Zum Ausbau des Sensors hat es sich bewährt, den Gondeldeckel in der verschwenkten Position festzuschrauben, damit die Gondel beim Lösen des Sensors stabil liegt.

Nach dem Tausch des Sensors wird überprüft, ob alle drei Kontakte auf dem Sensorsubstrat mit den entsprechenden Zuleitungen verbunden sind. Der anschließende Zusammenbau erfolgt in umgekehrter Reihenfolge. Vor dem Einbau der Schilde muss die Funktion aller Komponenten geprüft werden. Die Prüfungen umfassen folgende Punkte:

- Der Arretiermechanismus darf im entkoppelten Zustand keinen Kontakt mit der Buchse haben. Der Zugkolben muss zentral in die Buchse führen und das Mikroskop waagrecht hängen. Werden Abweichungen oder mechanischer Kontakt festgestellt, genügt es, die Aufhängung der Feder am Kryostaten höher zu setzen. Ein Verschieben des Tiefenanschlags ist nicht erforderlich.

- Alle Leitungen, die nicht zum AFM-Verstärker und zur Temperatur-Diode führen, werden auf Kurzschlüsse zueinander und auf Masseschluss geprüft. Hier darf, außer bei den Kontaktpaaren, die zu den Heizern führen, keine messbare Spannung abfallen. Die Widerstandswerte für die Heizer sind in Tab. 3.2 zu finden.
- Der korrekte Anschluss des Röhrenpiezos und des Schrittmotors lässt sich feststellen, indem man die Kapazität der einzelnen Kontakte gegen z bzw. Masse misst. Referenzwerte sind in Tab. 3.2 aufgelistet. Kleinere Abweichungen bei den Kapazitäten des Röhrenpiezos deuten auf eine teilweise Depolarisation hin. In diesem Fall muss die Kalibrierung überprüft werden. Ist der Effekt stark, empfiehlt es sich den Piezo neu zu polarisieren. Eine entsprechende Methode wird in [33] beschrieben. Beim Repolarisieren darf die Spannungsbelastbarkeit der Zuleitungen nicht überschritten werden. Ist die Kapazität des Schrittmotors kleiner als in Tab. 3.2 angegeben, ist in den meisten Fällen der Kontakt zu einem oder mehreren Piezoplättchen unterbrochen. Die Zahl der nicht verbundenen Plättchen lässt sich leicht feststellen. Dazu vergleicht man den Quotienten aus gemessener Kapazität und dem Wert aus Tab. 3.2 mit $\frac{n}{12}$. Die Größe von n entspricht der Zahl der angeschlossenen Plättchen, $12 - n$ der Zahl der nicht Verbundenen.
- Biasspanung- und Tunnelstromleitung sind korrekt verbunden, wenn der Widerstand zwischen Durchführung und Mikroskop ungefähr 45Ω beträgt [Tab. 3.2].
- Der Funktion der Temperatur-Diode versichert man sich durch Anstecken des zugehörigen Steuergeräts. Wird ein offenkundig falscher Wert oder gar kein Wert angezeigt, sind meist die Kabel vertauscht, oder der Mini-Snap Stecker macht *ex-situ* keinen Kontakt.
- Zum Test des Sensors wird die Versorgungsspannung an den Verstärker angelegt und ein Spektrum-Analysator an die BNC-Durchführung angeschlossen, an der das AFM-Signal ausgegeben wird. Aus dem aufgenommenen thermischen Spektrum werden die Güte Q und die Sensitivität S des Sensors, sowie das Auslenkungsrauschen n_q bestimmt [42]. An Luft hat ein

3. Entwicklung eines kombinierten Tieftemperatur-Rastertunnel-/ Rasterkraftmikroskops

qPlus-Sensor eine Güte Q von 3000 bis 5000 und eine Sensitivität von ca. $5,8 \mu\text{V}/\text{pm}$. Das aus dem thermischen Spektrum ermittelte Auslenkungsrauschen liegt bei Raumtemperatur um $60 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Messung	300 K	77 K	7 K
<i>Widerstände Zuleitungen (Ω)</i>			
x_+	113,5		
x_-	111,5		
y_+	111,3		
y_-	113,5		
z	45,5		
Motor	55,3		
<i>Kapazitäten Piezos (nF)</i>			
$z - x_+$	1,62	1,18	0,76
$z - x_-$	1,58	1,20	0,76
$z - y_+$	1,60	1,18	0,77
$z - y_-$	1,59	1,19	0,79
Motor - Masse	6,4	2,3	1,4
<i>Widerstände Heizer (Ω)</i>			
Opamp Heizer HS-I/J	2460		
Gondel Heizer VS-G/H	1300		

Tabelle 3.2: Typische Parameter des betriebsbereiten Mikroskops

Wenn alle Komponenten fehlerfrei arbeiten, werden die Schilde aufgeschraubt, der Kryostat zurück auf die UHV-Kammer gehoben und die Schrauben am Flansch festgezogen. Zum Ausbacken muss der Arretierungsmechanismus in eine Mittelstellung gebracht werden, bei der sich Stößel und Hülse berühren, die Federn aber nicht vollständig entlastet werden. Unterlässt man dies, können sich die Federn beim Ausbacken dehnen und es besteht die Gefahr, dass das Mikroskop nach dem Erkalten mechanischen Kontakt zur Arretierung hat (Aufsitzen der Hülse auf dem Stößel). Die Qualität des Vakuums wird erheblich verbessert, wenn beim Abpumpen die Türen beider Schilde geöffnet sind. Ein Überprüfen der UHV-Kammer auf

Leckagen ist ca. 8 h, nachdem die Pumpen gestartet wurden, möglich. Nach dem (optionalen) Lecktest werden zum Ausbacken thermisch isolierende Platten über der Kammer aufgebaut. Der überstehende Teil des Kryostaten und die Transfer-Arme werden mit Decken eingeschlagen [81] und das Ausbacken gestartet. Ist der Druck in den unteren $1 \cdot 10^{-8}$ mbar Bereich abgefallen (typischerweise Dauer ca. 48 h), wird der Heizer ausgeschaltet. Man entfernt die Decken und Platten und lässt die Kammer auf Raumtemperatur (RT) abkühlen. Das Abkühlen des Kryostaten lässt sich beschleunigen, wenn beide Tanks mit Pressluft durchgeblasen werden. Ist die Temperatur des Mikroskops laut der T-Diode auf ca. 40 C° abgefallen, werden die Türen beider Schilde geschlossen, das Mikroskop arretiert und beide Tanks mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Wenn eine Mikroskoptemperatur von ca. 80 K erreicht ist, bläst man das LN2 mit gasförmigem Stickstoff aus dem He-Tank. Um ein Vereisen mit Stickstoff zu verhindern, wird erst mit dem Überheben des Heliums begonnen, wenn ein merklicher Anstieg der Temperatur festzustellen ist (typische Rate: 0,1 K/min). Für die Erstbefüllung steht eine Heerverlängerung zur Verfügung, durch die das flüssige Helium bis zum Boden des Tanks gelangt. Dies reduziert den LHe-Verbrauch. Während die Mikroskoptemperatur sinkt, muss der Schrittmotor mehrfach bewegt werden, um die Gleitflächen von Kondensaten zu befreien. Die Arbeitsfrequenz des Motors hängt stark von der Klemmung ab und ist durch Ausprobieren zu ermitteln. Eine zu starke oder schwache Klemmung kann nachträglich *in-situ* mit einem Vakumschraubenzieher korrigiert werden. Die Bedienung dieses Schraubenziehers erfolgt mit dem Wobblestick¹³.

3.4.2 Spitzenpräparation

Die Spitzen, mit denen die Tunnelstrom- und Kraftdetektion erfolgt, werden durch elektrochemisches Ätzen hergestellt. Ihre Oberfläche ist durch den Kontakt mit der Luft häufig mit einer nicht leitfähigen Schicht bedeckt, die entfernt werden muss, bevor STM-Messungen durchgeführt werden können. Bereits leitfähige Spitzen werden mit den unten genannten Methoden präpariert, wenn sie stumpf oder instabil sind.

Da kein *in-situ* Sensorwechsel möglich ist, erfolgt die Präparation der Spitze im Mikroskop. Bei der Beschaltung der Verstärker wurde die Möglichkeit vorgesehen, Spannungen von bis zu 200 V an die Spitze anlegen zu können. Um Spannungsüberschläge zwischen den Elektroden des Sensors zu verhindern, wird der gesamte AFM-Verstärker auf dieselbe Spannung wie die Spitze gelegt. Dies erfolgt über ein entsprechendes Kabel, dass die Pins VS-G/H/A/B sowie Innenleiter und Schirm des Koaxialkabels, über das das AFM-Signal ausgegeben wird, mit dem Leiter eines SHV-Steckers verbindet. Der Schirm dieses Kabels liegt über den Pin VG-C auf der Kammermasse. Zur Begrenzung des Stroms auf 2 mA ist ein $1\text{ M}\Omega$ Widerstand zwischengeschaltet. Der STM-Verstärker wird abgenommen und durch ein Modell ersetzt, dass Ströme bis 1,5 mA verarbeiten kann (Verstärkungsfaktor 10^4 V/A , max. Ausgangsspannung $\pm 15\text{ V}$). In dieser Konfiguration sind drei verschiedene Präparationsmethoden möglich:

- Feldemission

Bei dieser Methode wird die Spitze resistiv durch den Emissionstrom geheizt. Dazu legt man eine negative Spannung an die Spitze an und positioniert sie einige hundert Nanometer über einer sauberen Metalloberfläche. Aufgrund des elektrischen Feldes können Elektronen aus Bereichen mit einem hohen Krümmungsradius durch das Vakuum zur Metalloberfläche tunneln. Typischerweise wird mit einer Stromstärke von bis zu $100\text{ }\mu\text{A}$ bei Spannungen von 200 V gearbeitet. Dabei werden 20 mW Leistung an der Spitze dissipiert. Der Stromfluss erfolgt aufgrund der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Effekts nur durch kleine Bereiche der Oberfläche. Das resistive Heizen erfolgt daher sehr lokal [85].

- Harte Kollisionen mit der Probe

Häufig lässt sich die Spitze durch Feldemission nicht stabilisieren. In diesem Fall hilft es die Spitze 500 bis 1000 Schritte mit dem Motor zur Grobannaherung in die Probe zu fahren, während eine Spannung vom 200 V anliegt.

- Beschuss mit Edelgas-Ionen

Prinzipiell ist es auch möglich, die Spitze mit ionisiertem Edelgas zu beschließen (engl. *self-sputtering*). Dazu wird eine negative Spannung an die Spitze angelegt und ein Sputtergas in die Kammer eingelassen. Typischerweise wird Neon bei einem Partialdruck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar verwendet. Im elektrischen Feld der Spitze werden die Gasatome ionisiert und zur Spitze hin beschleunigt. Die einfallenden Ionen tragen Material von der Spitze ab [86]. Häufig wird die Spitze dadurch stumpfer, weshalb diese Methode im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet wurde.

- Erwärmung der Spitze

Dosiert man Gase wie CO auf die kalte Probe, kondensiert ein erheblicher Teil davon auf dem Mikroskop. Unter ungünstigen Bedingungen können Gasatome bzw. Moleküle an die Vorderseite der Spitze wandern. Die Spitze wird dann bistabil. Dieser Zustand lässt sich normalerweise nicht durch harte Kollisionen mit der Probe oder durch Feldemission beseitigen. Stattdessen hat es sich bewährt, den He-Tank zu leeren [siehe Abschnitt 3.4.1] und auf ca. 80 K zu erwärmen, damit das Gas desorbieren kann.

3.4.3 Charakteristika des Schrittmotors

Der Schrittmotor wird über den Aux-Ausgang des *HVA4* mit einer bipolaren Sägezahn-Spannung von 400 V Amplitude versorgt. Der Spannungsabfall an der steilen Flanke erfolgt innerhalb von 5 ms. Abhängig von der Klemmung des Schlittens liegt die Betriebsfrequenz zwischen 3,5 kHz und 4 kHz. Die Schrittweite ist stark temperaturabhängig und beträgt bei 7,5 K ca. 30 nm bis 50 nm. Die Spitze wird mit dem Motor unter optischer Kontrolle durch eine Kamera manuell bis auf ca. $100 \mu\text{m}$ an die Probe angenähert [Abb. 3.18(a)]. Das weitere Annäheren auf den Tunnelabstand erfolgt durch eine automatische Routine, die in die Nanonis-Steuersoftware integriert ist. Der Motor fährt zunächst eine vorgegebene Anzahl von Schritten auf die Probe zu. Um Kollisionen mit der Probe zu vermeiden, muss die dabei zurückgelegte Strecke kleiner als der Stellweg des Piezoröhrchens in *z*-Richtung sein. Danach wird das Scanröhrchen in *z*-Richtung ausfahren. Wird

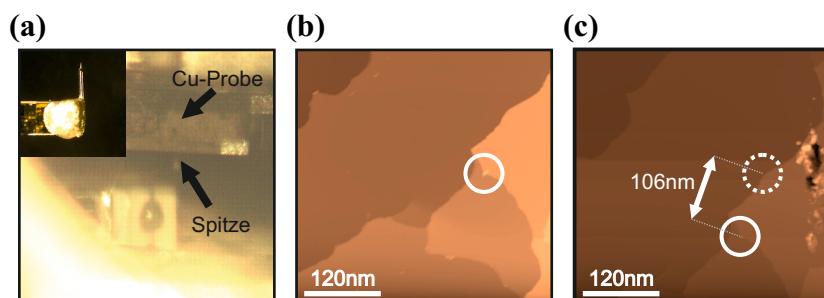


Abbildung 3.18: (a) Mit optischer Kontrolle durch die Kamera wird die Spitze von Hand bis auf einen Abstand von ca. $100\ \mu\text{m}$ an die Probe angenähert. Durch die Kamera ist hauptsächlich der Kleber zu erkennen, mit dem die Spitze aufgebracht ist. Das kleine Bild zeigt eine Mikroskopaufnahme einer Sensorspitze. (b) Übersichtsbild einer Cu(111)-Oberfläche mit unscharfer Spitze. (c) Nach einem Poke wurde die Spitze einige tausend Schritte zurückgefahren und neu angenähert. Spitze und Probe haben sich dadurch seitlich um ca. $100\ \text{nm}$ verschoben.

beim Ausfahren der zuvor eingestellte Sollwert für den Strom erreicht, stoppt die Routine, andernfalls wird erneut der Schrittmotor bewegt. Je nach Startposition dauert das automatisierte Annähern 1 h bis 3 h. Abbildung 3.18(b) zeigt eine topographische Aufnahme der Cu(111)-Oberfläche. Nach einer starken Kollision mit der Probe wurde die Spitze einige tausend Schritte zurückgezogen und erneut angenähert. Die laterale Position der Spitze über der Probe ist danach um ca. $100\ \text{nm}$ verschoben [Abb. 3.18(c)]. Bei einer Kollision mit der Probe wird eine neue Mikroasperität geformt, durch die ein Großteil des Tunnelstroms fließt. Die Position dieser Mikroasperität auf dem Spitzenschaft schwankt gewöhnlich im Bereich von $1\ \text{nm}$ bis $50\ \text{nm}$. Die beobachtete Verschiebung nach dem Wiederannähern beeinhaltet diesen Effekt. Die Wiederholgenauigkeit des Motors liegt also unter $100\ \text{nm}$.

3.4.4 Charakteristika der Rastereinheit

Die Sensitivität des Röhrenscanners ist stark temperaturabhängig. Wird bei Temperaturen oberhalb der Basistemperatur gearbeitet, müssen die Kalibrierungsfaktoren zuvor durch Messungen auf einer Probe mit bekannten Abständen bestimmt werden. Auch eine teilweise Depolarisierung, z.B. durch das Erhitzen während des Ausbackens oder das Anlegen einer hohen Spannung entgegen der Polarisationsrichtung des Materials, verändert die Kalibrierung.

Die vier äußeren Elektroden werden über Twisted-Pair-Kabel¹⁹ mit Spannung versorgt. Die Belastbarkeit dieser Kabel liegt bei 300 V. Um Schäden zu vermeiden, wird die Spannung hardwareseitig auf ± 150 V begrenzt (Drehschalter am *HVA4* auf 15). Die Spannung wird differentiell an die gegenüberliegenden Elektroden angelegt.

An die z -Elektrode kann die maximale Spannung von ± 400 V, die der *HVA4*¹ liefert, angelegt werden, da hier ein anderes Kabel¹⁸ verbaut ist. Um einem Depolarisieren des Piezoröhrchens vorzubeugen, werden allerdings nur negative Spannungen verwendet. Damit ist das elektrische Feld für z -Spannungen von -400 V bis -150 V, unabhängig von der Spannung an den Außenelektroden, parallel zur Polarisationsrichtung des Röhrchens ausgerichtet. Für Spannungen größer -150 V beträgt die antiparallele Spannungsdifferenz maximal 150 V. Die durch Kalibrierungsmessungen bestimmten Sensitivitäten sind:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta x}{\Delta U} &= 2,8435 \frac{\text{nm}}{\text{V}} \\ \frac{\Delta y}{\Delta U} &= 2,7158 \frac{\text{nm}}{\text{V}} \\ \frac{\Delta z}{\Delta U} &= 0,3942 \frac{\text{nm}}{\text{V}}\end{aligned}$$

Die Auflösung des Scanners ist durch das Spannungsrauschen des HV-Verstärkers ($80 \mu\text{V}_{\text{RMS}}$)¹ lateral auf 0,22 pm und vertikal auf 0,03 pm beschränkt. Verändert man die Spannung an den Elektroden, folgt die Verformung des Röhrchens einer Zeitabhängigkeit nach Gl. (3.4). Der Faktor γ in dieser Gleichung hängt von d_{31} und damit von der Temperatur ab. Das typische Kriechverhalten in vertikaler Richtung ist in Abb. 3.19(a) gezeigt. Nach einer Zeit von 3 h pendelt sich die Rate auf einen konstanten Wert von knapp 1 fm/s ein. Auch in horizontaler Richtung tritt dieses Kriechen auf. Verändert man die laterale Spitzenposition um 100 nm, und verfolgt die Position eines Features im Bild als Funktion der Zeit, erhält man die in Abb. 3.19(b) gezeigte Kurve. Das horizontale Kriechen nähert sich den typischen Driftwerten von 2 fm/s ebenfalls nach ca. 3 h an. Zum Vergleich: unser kommerzielles Tieftemperaturmikroskop³⁴ weist Driftraten von 5 fm/s in x - und y -Richtung auf. Senkrecht zur Probe sind es 3 fm/s. Die Sensitivität des

³⁴ LT-QPlus SPM, Omicron Nanotechnology GmbH, Taunusstein, Deutschland

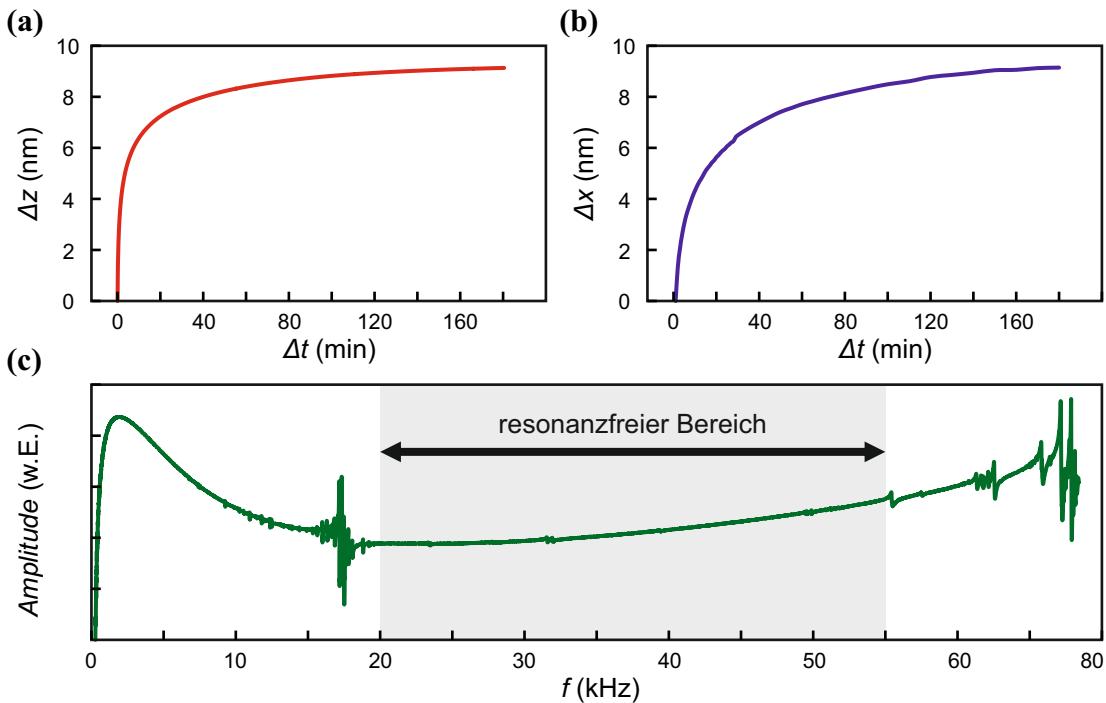


Abbildung 3.19: (a) Nähert man die Spitze an die Probe an, macht sich der Kriecheffekt bemerkbar. Bei 7,5 K dauert es ca. 3 h, bis $\Delta z/\Delta t$ eine konstante Rate erreicht. (b) In lateraler Richtung ist der Effekt noch stärker ausgeprägt. (c) Die Sensitivität des Röhrchens hängt auch von der Frequenz der Anregungsspannung ab. Werden Resonanzen durchfahren, ist die resultierende Auslenkung stärker. Die Schwingung des Sensors kann nur geregelt werden, wenn dessen Eigenfrequenz in einem Bereich liegt, der frei von Resonanzen des Piezoröhrchens ist. Ein qPlus-Sensor mit Spitze schwingt mit 25 kHz bis 30 kHz und kann daher mit diesem Scanner problemlos betrieben werden.

Röhrenscanners hängt auch von der Frequenz der Spannung ab, mit der der Scanner betrieben wird. Trifft man eine der Eigenfrequenzen des Röhrchens, ist die Auslenkung aufgrund der Resonanzüberhöhung stärker. Liegt die Frequenz des Sensors in einem solchen Bereich, ist es nicht möglich auf eine konstante Amplitude zu regeln. Abbildung 3.19(c) zeigt das Anregungsspektrum für Frequenzen bis 80 kHz. Überhöhungen sind um 20 kHz, sowie zwischen 60 kHz und 80 kHz zu sehen. Der Bereich um 30 kHz, in dem die typischen Eigenfrequenzen von qPlus-Sensoren mit Spitze liegen, ist frei von Resonanzen.

3.4.5 Thermische Stabilität

Eine warme Probe kühlt im angekoppelten Mikroskop entsprechend der in Abb. 3.20(a) gezeigten Kurve innerhalb von 50 min auf die Basistemperatur von 7,5 K ab³⁵. Der genaue Wert der Basistemperatur hängt von der Tageszeit ab: Abbildung 3.20(b) zeigt den typischen Temperaturverlauf für einen Wochen- und einen Feiertag. Durch die Heizung des Labors, die tagsüber eingeschaltet ist, erhöht sich die Temperatur um 17 mK. An Feiertagen, wo keine Beheizung erfolgt, ist sie bis auf 1 mK konstant. Da das Mikroskop aus verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufgebaut und die Sensitivität des Röhrenpiezos temperaturabhängig ist, verschiebt sich die Position der Spitze über der Probe bei Temperaturveränderungen. Zwischen 7,5 K und 9 K verringert sich der vertikale Abstand von Probe und Spitze bei einer Temperaturerhöhung mit 7,9 nm/K [Abb. 3.20(c)]. Lateral ändert sich die Position nur mit 3,6 nm/K, da der (nahezu) symmetrische Aufbau weniger stark auf Temperaturänderungen reagiert. Aufgrund der typischen Temperaturschwankungen innerhalb eines Werktags [3.20(b)] ergeben sich Verschiebungen von 63 pm in x - und y -Richtung sowie 135 pm vertikal zur Probe. Für mehrstündige Messungen im ungeregelten Betrieb ist es daher erforderlich, die Spitzenposition entsprechend nachzuführen. Dazu steht ein Skript zur Verfügung, das die laterale Position der Spitze durch Kreuzkorrelation zweier topographischer Bilder und den vertikalen Abstand über den Tunnelstrom bestimmt. Details dazu sind in [82] beschrieben.

³⁵ Im arretierten Zustand liegt die Temperatur des Mikroskops bei 5,3 K. Entkoppelt werden 7,5 K erreicht.

3. Entwicklung eines kombinierten Tieftemperatur-Rastertunnel-/ Rasterkraftmikroskops

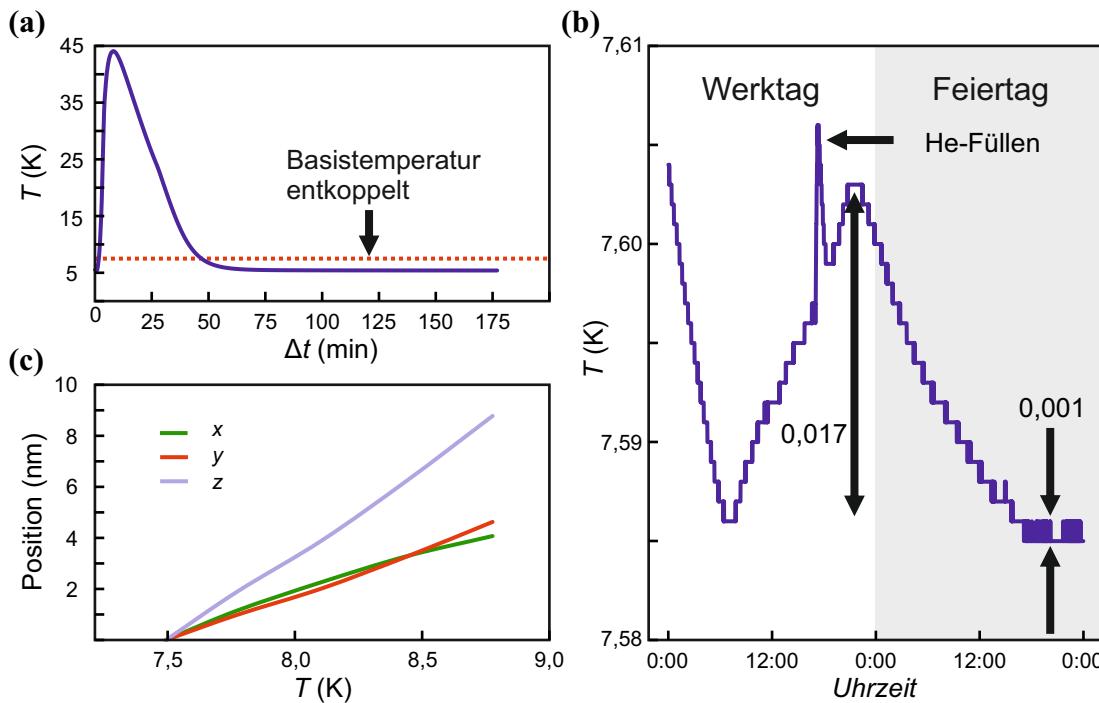


Abbildung 3.20: (a) Transferiert man eine Probe in das arretierte Mikroskop, steigt die Temperatur auf ca. 45 K. Innerhalb von 50 min fällt sie unter die Basistemperatur des entkoppelten Mikroskops von 7,5 K. (b) Die Basistemperatur schwankt im Tagesverlauf mit der Raumtemperatur um 17 mK. An Feiertagen, an denen das Labor nicht beheizt wird, ist sie bis auf 1 mK stabil. Beim Füllen des He-Tanks kann es zu einem kurzzeitigen Ansteigen der Temperatur kommen. (c) Verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten entlang des mechanischen Pfades führen zu einer Temperaturabhängigkeit der Position der Spitze relativ zur Probe. Aufgrund des symmetrischen Aufbaus beträgt die laterale Verschiebung im Mittel 3,7 nm/K. Vertikal nähert sich die Spitze bei einer Erhöhung der Temperatur mit einer Rate von 7,9 nm/K an die Probe an.

Wäre die Raumtemperatur konstant, könnte auf die Driftkompensation verzichtet werden.

3.4.6 Auflösungsvermögen des Mikroskops

Das Auflösungsvermögen des Mikroskops wird durch mehrere Faktoren beschränkt. Die Positionsgenauigkeit der Spitze ist durch das Spannungsrauschen des HV-Verstärkers, die Stärke des Piezokriechens und die Konstanz der Temperatur limitiert [Abschnitte 3.4.4 und 3.4.5]. Zusätzlich wird der Abstand zwischen Probe und Spitze durch äußere mechanische Oszillationen moduliert, die - von der

Schwingungsentkopplung in ihrer Amplitude gedämpft - in den mechanischen Pfad koppeln. Über den Röhrenpiezo werden elektrische Störsignale auf den HV-Stellspannungen ebenfalls in eine Modulation des Spitze-Probe-Abstands übersetzt. Aufschluss darüber, wie stark diese Modulationen sind, gibt ein Amplitudenspektrum (engl. *amplitude spectral density - ASD*) des Tunnelstroms, das in Abb. 3.21(a) für einen Tunnelstrom von $I_t = 100 \text{ pA}$ gezeigt ist. Im Bereich bis knapp unter 50 Hz dominieren mechanische Schwingungen. In der vergrößerten Ansicht sind die einzelnen Resonanzen zu sehen. Die Eigenfrequenz der Schwingungsentkopplung liegt bei ca. $f_{0\text{SE}} = 2 \text{ Hz}$ und damit unterhalb der mechanischen Vibrationen. Durch die niedrige Dämpfungskonstante werden Frequenzen oberhalb $f_{0\text{SE}}$ stark gedämpft [Abb. 3.3(b)] und die Amplituden der Störungen bleiben unter der Resonanzfrequenz $f_{0\text{SE}}$. Der aus den einkoppelnden Schwingungen resultierende Tunnelstrom $I_{t\text{Stab}}$ lässt sich aus der ASD berechnen:

$$I_{t\text{Stab}} = \sqrt{\int I_{\text{ASD}}^2 df} \quad (3.15)$$

Aus dem in Abb. 3.21(a) gezeigten Spektrum erhält man mit Gl. (3.15) im Bereich bis 500 Hz einen Strom von $I_{t\text{Stab}} = 1,6 \text{ pA}$. Die Amplitude der Abstandsmodulationen, die den Stromfluss verursachen erhält man durch Kombination von Gln. (3.15) und (2.1):

$$\Delta z_{\text{Stab}} = \ln \left(\frac{I_t - I_{t\text{Stab}}}{I_t} \right) \frac{1}{2\kappa} \quad (3.16)$$

Mit einem Tunnelstrom von $I_t = 100 \text{ pA}$ und einer Abklingkonstante von $\kappa = 1 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ergibt sich eine vertikale Stabilität von $\Delta z_{\text{Stab}} = 0,81 \text{ pm}$. Das Stabilitätskriterium $\Delta z_{\text{Stab}} < 1 \text{ pm}$ [33] wird also deutlich unterschritten. Die einzelnen Maxima bei Vielfachen von 50 Hz sind auf elektrische Einkopplungen in das Signal zurückzuführen. Prinzipiell können diese durch eine optimierte Verkabelung, insbesondere durch das Vermeiden von Masseschleifen reduziert werden. In der Praxis gestaltet sich dies jedoch schwierig, da z.B. bereits über den Schirm von LAN-Kabeln solche Schleifen hergestellt werden können.

Das Frequenzspektrum des Ausgangssignal des AFM-Verstärkers [Abb. 3.21(b)] zeigt eine Resonanz bei der Eigenfrequenz f_0 des Sensors, dessen Höhe von der Schwinungsamplitude A und der Sensitivität des AFM-Verstärkers $S = 6,8 \mu\text{V}/\text{pm}$

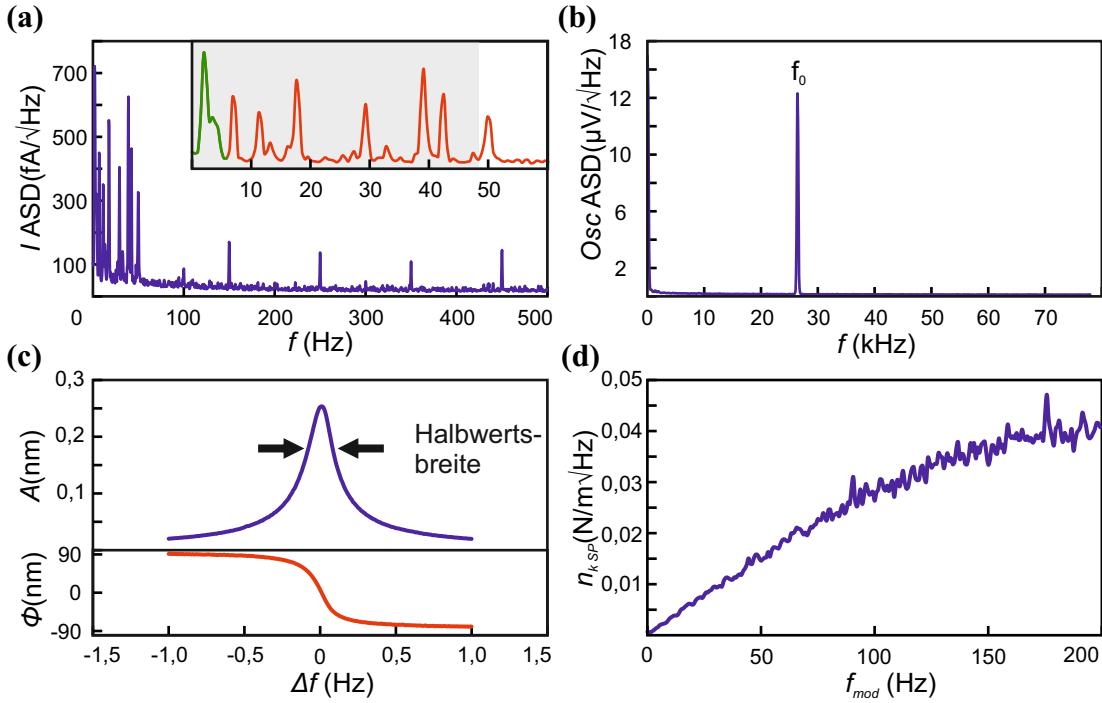


Abbildung 3.21: (a) Spektrale Amplitudendichte des Tunnelstroms. Die Resonanzen unterhalb von 50 Hz sind auf das Einkoppeln mechanischer Schwingungen zurückzuführen, die Maxima bei $f_n = n \cdot 50\text{ Hz}$ auf elektrische Störungen. (b) Das Ausgangssignal des AFM-Verstärkers zeigt einen flachen Rauschuntergrund von $0,15\text{ }\mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ und eine Resonanz bei der Eigenfrequenz $f_0 = 26447\text{ Hz}$ des Sensors. (c) Amplitude der Sensorschwingung im Bereich der Eigenfrequenz. In diesem Bereich ändert sich die Phase um 180° . Aus der Steigung der Phase im Bereich von f_0 bestimmt die Regelelektronik die Güte Q des Oszillators. (d) Die Rauschdichte des Kraftgradienten bestimmt das Auflösungsvermögen des Mikroskops im AFM-Modus. Aus dem linearen Anstieg kann das Detektorrauschen n_{SP} Detektor ermittelt werden.

abhängt. Sind in diesem Signal weitere Resonanzen (egal welcher Natur) in der Nähe von f_0 vorhanden, kann es passieren, dass der PLL auf diese Frequenz springt. AFM-Messungen sind dann unmöglich, da die Steuerelektronik in diesem Fall versucht, die Amplitude dieser Störung anstatt die der Sensorschwingung zu regeln.

Das Auflösungsvermögen eines Rasterkrafmikroskops ist durch den minimal detektierbaren Kraftgradienten bestimmt. Bei tiefen Temperaturen dominieren nach Abschnitt 2.2.2 drei Rauschbeiträge. Neben Parametern wie der Bandbreite und der Amplitude, die bei jeder Messung individuell eingestellt werden können, hängen diese auch von Größen ab, die durch den Aufbau des Mikroskops bestimmt

sind: Das Detektorrauschen [Gl.(2.11)] skaliert mit der Auslenkungsrauschdichte n_q , das Oszillatormauschen [Gl. (2.14)] mit n_q/Q und das thermische Rauschen [Gl. (2.12)] mit $\sqrt{T/Q}$.

Die Güte Q des Sensors bestimmt sich aus der Halbwertsbreite Δf_{FWHM} der Resonanzkurve um die Eigenfrequenz f_0 des Sensors

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f_{\text{FWHM}}} \quad . \quad (3.17)$$

Alternativ kann die Güte $Q = 0,5|\frac{d\Phi}{df}|_{f=0}$ auch aus der Steigung der Phase am Nulldurchgang bestimmt werden. Diese Berechnungsweise wird von der Nanonis-Elektronik¹ genutzt. Typische Q -Werte für diesen Aufbau liegen um $Q \approx 150000$ bei $T = 7,5$ K. Daraus ergibt sich bei einer Schwingungsamplitude von $A = 50$ pm ein thermisches Rauschen von

$$n_{k \text{ SP therm}} = 150 \mu\text{N}/\text{m}\sqrt{\text{Hz}} \quad .$$

Die beiden übrigen Rauschterme $n_{k \text{ SP osz}}$ und $n_{k \text{ SP Det}}$ hängen von der Auslenkungsrauschdichte n_q des Verstärkers ab. Diese lässt sich aus der spektralen Amplitudendichte des Kraftgradienten $n_{k \text{ SP}}$ [Abb. 3.21(d)] bestimmen [42]:

$$n_q = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{n_{k \text{ SP}}}{f_{\text{mod}}} A \quad (3.18)$$

Die spektrale Amplitudendichte des Kraftgradienten $n_{k \text{ SP}}$ beschreibt, mit welchen Frequenzen f_{mod} das Frequenzverschiebungssignal Δf moduliert ist. Mit der Steifigkeit $k = 1800$ N/m und der Eigenfrequenz $f_0 = 26447$ Hz des Sensors erhält man nach Gl. (2.8) ein Auslenkungsrauschen von

$$n_q = 57 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}} \quad .$$

Mit optimierten Sensoren wurden bei diesem Aufbau Werte um $20 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ erreicht. Bei unserem kommerziellen Tieftemperatur-Mikroskop³⁴ ist das Rauschen des Verstärkers mit $n_q = 123 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ doppelt so hoch. Der zweite, von n_q abhängige Rauschterm ist das Oszillatormauschen, das hier bei

$$n_{k \text{ SP osz}} = 20 \mu\text{N}/\text{m}\sqrt{\text{Hz}}$$

liegt.

Das Detektorrauschen hängt explizit von f_{mod} ab:

$$n_{k \text{ SP Det}} = \sqrt{8} \frac{k n_q}{f_0 A} f_{\text{mod}} \quad (3.19)$$

Aus den einzelnen Rauschdichten lässt sich das Rauschen im Kraftgradienten bei der Bandbreite B bestimmten [42]:

$$\delta k_{\text{SP}} = \sqrt{\int_{1/\tau}^B (n_{k \text{ SP Det}}^2 + n_{k \text{ SP therm}}^2 + n_{k \text{ SP Osz}}^2) df_{\text{mod}}} \quad (3.20)$$

Mit einer Bandbreite $B = 50 \text{ Hz}$ und einer reziproken Messdauer von $1/\tau = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ergibt das Rauschen des Kraftgradienten $\delta k_{\text{SP}} = 7,83 \text{ fN/pm}$. Die minimal detektierbare Kraft hängt von deren Abstandsabhängigkeit ab. Für kurzreichweitige Kräfte, deren Abklingkonstanten λ kleiner als die Schwingungsamplitude $A = 50 \text{ pm}$ ist, beträgt diese näherungsweise [42]

$$\delta F_{\text{SP}} = \sqrt{2\pi} \delta k_{\text{SP}} \frac{A^{3/2}}{2\lambda^{1/2}} \quad (3.21)$$

Nimmt man beispielsweise eine Abklingkonstante von $\lambda = 30 \text{ pm}$ an, wie sie für die elektrostatischen Kräfte über Cu₂N gemessen wurde [87], ergibt sich eine minimal detektierbare Kraft von $\delta F_{\text{SP}} = 0,6 \text{ pN}$.

4 Subatomare Auflösung auf der Probe

Die Ausführungen in diesem Kapitel stützen sich auf unsere Veröffentlichung:

M. Emmrich *et al.*: *Subatomic resolution force microscopy reveals internal structure and adsorption sites of small iron clusters*, Science **348**, 308-311 (2015).

Der Fokus liegt hier auf der Untersuchung von Fe-Adatomen und Clustern auf Cu(111). Die Daten dazu entstanden in Zusammenarbeit mit Ferdinand Huber. Zu Vergleichszwecken und an Stellen, wo es die Argumentation stützt, werden folgende Messdaten von anderen Kollegen gezeigt: Messungen über Cu-Adatomen auf Cu(111) von Joachim Welker [19], COFI-Daten von Fe-Spitzen von Florian Pielmeier [29] und Referenzmessungen mit CO-terminierter Spitze auf Si(111)- 7×7 von Daniel Meuer.

Unter subatomarer Auflösung versteht man, dass das AFM-Bild eines Atoms mehrere Features aufweist, die sich auf die Orbitalstruktur der Spitzen- bzw. Probenatome zurückführen lassen. Experimentell nachgewiesen wurde subatomare Auflösung erstmals im Jahr 2000 bei Messungen auf der Si(111)- 7×7 Oberfläche [88]. Ein einzelnes Adatom erschien nicht als gaußförmige Erhebung, sondern wies zwei getrennte Maxima auf. Diese Feature wurden auf zwei $3sp^3$ -Hybridorbitale an der Spitze zurückgeführt, welche durch die $3sp^3$ -Hybridorbitale abgebildet werden, die senkrecht auf der Si(111)- 7×7 -Oberfläche stehen. AFM-Messungen mit einer Wolframspitze auf Graphit bei tiefen Temperaturen lieferten Daten, die ebenfalls als subatomar aufgelöste Bilder der Spitze gedeutet wurden [89]. Die kleinsten unterscheidbaren Strukturen waren dabei nur 77 pm voneinander entfernt. Die 2012 von Welker und Giessibl eingeführte COFI-Technik

(engl. *carbonmonoxide front atom identification*) [22] nutzt ein CO-Molekül, um das Kraftfeld der Spitze abzubilden (sog. COFI-Bilder). Die betrachteten Spitzen zeigten verschiedene Symmetrien, welche als unterschiedliche kristallographische Orientierungen des Spitzenatoms interpretiert wurden [22, 29].

In diesem Kapitel wird die Möglichkeit untersucht, subatomare Auflösung auf der Probe zu erreichen. Das Messschema ist komplementär zur COFI-Methode: Als Probensystem dienen metallische Adatome auf der (111)-Oberfläche eines Cu-Einkristalls, die mit einer CO-terminierten Spitze vermessen werden. Erste Ergebnisse für Cu/Cu(110) zeigten dabei andere Symmetrien als von den COFI-Messungen erwartet [29, 82]. Um die Diskrepanzen zu erklären, werden außerdem kleine Metalcluster untersucht und mit den COFI-Daten in [29] verglichen.

4.1 CO als Sonde in der Kraftmikroskopie

Erste STM-Experimente, die eine CO-Molekül als Sonde nutzten, wurden von Bartels *et al.* durchgeführt [23]. Nach dem Transfer eines COs von der Probe an die Spitze wurde eine Kontraständerung im STM-Bild festgestellt. Gross *et al.* untersuchten systematisch, wie sich die laterale Auflösung eines AFM-Bildes durch das Funktionalisieren der Spitze ändert [21]. Von den betrachteten Terminierungen wurde mit CO die höchste Auflösung erzielt [21, 24]. Mit solchen Spitzen konnte die chemische Struktur innerhalb von Molekülen [21] und sogar die verschiedenen Bindungslängen in C₆₀-Fullerenen aufgelöst werden [90].

4.1.1 AFM mit CO-terminierter Spitze

CO-Moleküle adsorbieren auf Metallen mit der Kohlenstoffseite [91, 92]. Das vorderste Atom einer CO-funktionalisierten Spitze ist also Sauerstoff. Die Kräfte, die mit einer solchen Spitze gemessen werden, sind zum überwiegenden Teil auf die Wechselwirkung mit dem CO-Molekül zurückzuführen [25]. Der metallische Spitzenzumpf liefert einen diffusen attraktiven Hintergrund ohne atomare Auflösung. Bei großen Abständen dominieren van-der-Waals- und langreichweitige, elektrostatische Kräfte [21, 26]. Für den atomare Kontrast sind kurzreichweitige Kräfte verantwortlich. Der zugrundeliegende Kontrastmechanismus hängt dabei von der

Art der Probe ab. Messungen auf der polaren Cu₂N-Oberfläche zeigten eine Kontrastinversion zwischen Bildern, die mit einer metallischen und einer CO-terminierten Spitze aufgenommen wurden. Da metallische Spitzen aufgrund des Smoluchowski-Effekts [60] ein zur Probe gerichtetes Dipolmoment haben (d.h. das vorderste Spitzenatom ist leicht positiv geladen), wurde die Kontrastinversion mit einem in entgegengesetzte Richtung zeigendem Dipolmoment der CO-terminierten Spitze erklärt [87]. Rechnungen stützen diese These [93, 94]. Auf polaren Oberflächen wird der Kontrast also von elektrostatischen Kräften dominiert: Aufgrund der Orientierung des Dipolmoments der Spitze erscheinen positiv geladene Bereiche attraktiv und negativ geladene repulsiv.

Moll *et al.* berechneten die Wechselwirkung zwischen einem Pentacen- und einem CO-Molekül [25]. Die Analyse der einzelnen Beiträge zur Wechselwirkung zeigte, dass der von Gross *et al.* experimentell beobachtet repulsive Kontrast über dem Pentacen [36] durch Abstoßung aufgrund des Pauli-Prinzips erklärt werden kann. Dieses besagt, dass ein Quantenzustand nur von einem einzigen Elektron besetzt werden kann [54]. Eine CO-Spitze hat eine abgeschlossene elektronische Struktur, d.h. alle Orbitale sind vollständig besetzt. Das CO-Molekül kann daher keine Bindungen mit den Oberflächenatomen eingehen. Bringt man CO und Oberfläche auf einen Abstand, in dem sich die Wellenfunktionen überlappen würden, vergrößert sich die Steigung der Wellenfunktionen, um dem Überlapp entgegenzuwirken [25]. Dadurch erhöht sich die kinetische Energie. Die Änderung der kinetischen Energie kann durch ein Potenzgesetz beschrieben werden [26]:

$$V_{\text{Pauli}}(z) = a \rho_P(z)^b \quad (4.1)$$

Die Zunahme der kinetischen Energie nach Gl. (4.1) hängt nur von zwei Parametern a und b und der Zustandsdichte der Probe $\rho_P(z)$ ab. Dominiert Pauli-repulsion den Kontrast eines AFM-Bildes, kann $\rho_P(x, y, z)$ für eine qualitative Beschreibung des Bildes verwendet werden [22, 82, 90]. Die zugrundeliegenden Wellenfunktionen lassen sich auf verschieden Weise modellieren. Eine einfache Möglichkeit wurde von Slater vorgeschlagen [95]. Der Radialteil f_n der Wellenfunktion wird dabei durch die (unnormierten) Slater-Orbitale (engl. *slater type*

orbital - STO)

$$f_n = r^{n-1} \exp\left(-\frac{Z_e r}{n}\right) \quad (4.2)$$

beschrieben. Hier bezeichnet n die Hauptquantenzahl und $Z_e = Z - s$ die effektive Kernladung. Die Abschirmungskonstante s muss nach den Slater-Regeln [95] ermittelt werden. Längen werden in Einheiten des Bohrschen Radius a_B ausgedrückt. Durch Multiplikation mit der entsprechenden Kugelflächenfunktion Y_{lm} wird die vollständige Wellenfunktion konstruiert. Der Faktor N_n normiert die Gleichung.

$$\Psi_{nlm} = Y_{lm} N_n f_n \quad (4.3)$$

$$N_n = \frac{\left(2\frac{Z_e}{n}\right)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} \quad (4.4)$$

Am Beispiel der Si(111)-Oberfläche in der 7×7 -Rekonstruktion soll der Abbildungsmechanismus mit CO-Spitze und die gute Übereinstimmung mit dem STO-Modell gezeigt werden. Diese Oberflächenrekonstruktion wurde bereits mit STM und AFM vermessen [96, 97]. Die Struktur kann im Rahmen des DAS-Modells (engl. *dimer adatom stacking-fault*) erklärt werden [98]. Die Oberfläche einer Einheitszelle besteht demnach aus zwölf Adatomen und sechs Restatomen. Diese 18 Atome bilden vier $3sp^3$ -Hybridorbitale aus. Die Ladungsträgerdichte einer solchen Zelle wurde von Giessibl unter Verwendung von STOs berechnet [99]. Die grafische Darstellung dieser Ladungsverteilung in Abb. 4.1(a) zeigt, in qualitativ guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [Abb. 4.1(b)], gaußförmige Erhebungen an den Positionen der Adatome.

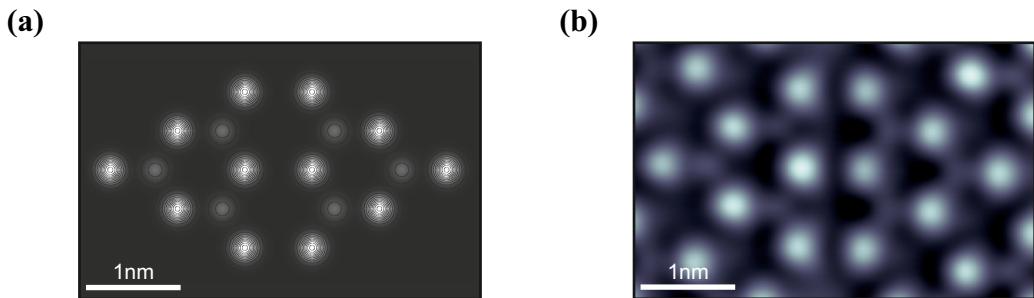


Abbildung 4.1: (a) Mit STOs berechnete Ladungsträgerdichte der senkrecht zur Probenoberfläche orientierten $3sp^3$ -Orbitale der Ad- und Restatome einer Si(111)- 7×7 -Einheitszelle. (b) AFM-Bild einer Si(111)- 7×7 -Einheitszelle, aufgenommen mit CO-terminierter Spitze.

Die hohe vertikale Auflösung der AFM-Bilder erklärt sich mit Gln. (4.1) und (4.2): Die Zunahme der kinetischen Energie ist proportional zu $\rho_P(z)^b$, wobei die Ladungsträgerdichte einer exponentiellen Abstandsabhängigkeit folgt. Da die Wellenfunktionen des CO-Moleküls stark lokalisiert sind, ist auch die laterale Auflösung dieser Spitzen sehr hoch [36]. Betrachtet man Proben, auf denen die repulsiven Erhebungen einen geringeren lateralen Abstand zueinander als auf Si(111)- 7×7 aufweisen, treten allerdings Artefakte auf. Diese können auf ein seitliches Verbiegen des COs infolge seiner geringen lateralen Steifigkeit zurückgeführt werden [21, 100]. So werden beispielsweise Sattelpunkte in der Potentiallandschaft der Oberfläche schärfer dargestellt, als sie tatsächlich sind [90, 101, 102], und können damit nicht von Bindungen unterschieden werden. In Bereichen der Probe, wo das CO von repulsiven Features umgeben ist, also z.B. innerhalb von aromatischen Ringen, tritt bei geringen Abständen von Probe und Spalte eine Kontrastinversion auf [101, 103]. Auf korruzierten Oberflächen werden zudem laterale Abstände falsch wiedergegeben [90, 104].

4.1.2 COFI-Methode

Bei der COFI-Methode ist die Rolle von Spalte und Probe vertauscht: Ein auf einer Cu(111)-Probe adsorbiertes CO-Molekül dient als Sonde, um das Kraftfeld der Spalte zu vermessen. Um ein COFI-Bild zu erhalten, wird die Spalte im unge Regelten Modus in einem Bereich von ca. $2\text{ nm} \times 2\text{ nm}$ in geringer Höhe über das Molekül geführt. Nimmt man nacheinander Bilder über dem Molekül auf, wo-

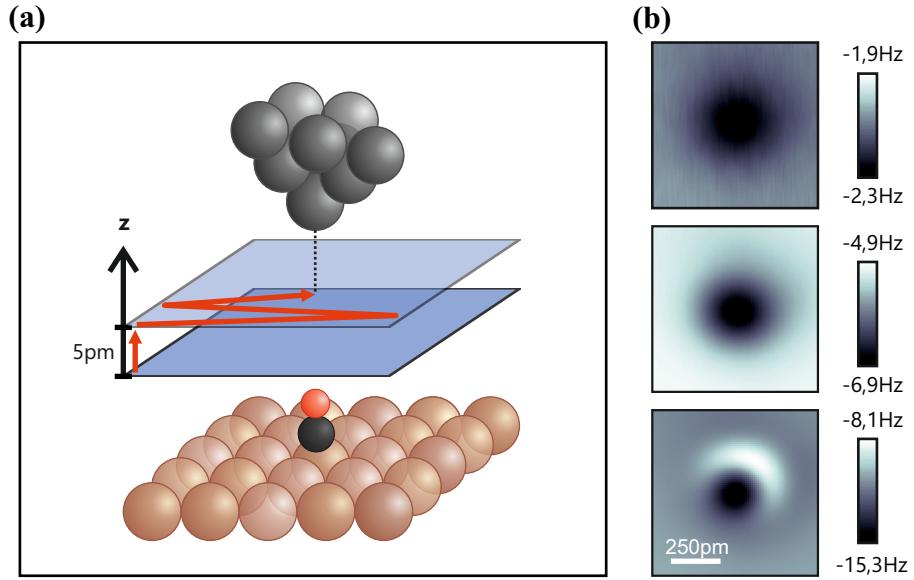


Abbildung 4.2: (a) Bei der COFI-Methode werden Δf -Bilder über einem CO-Molekül im ungeregelten Modus aufgenommen. Aus einer Serie solcher Bilder, die in Abstandsinkrementen von 5 bis 10 pm aufgenommen werden, lassen sich dreidimensionale Kraft- und Energiekarten berechnen [40, 105]. (b) Bei geringen Abständen zwischen Probe und Spitze lässt sich die interne Struktur der Spitze erkennen, während in größerer Entfernung nur langreichweitige, attraktive Kräfte wirken.

bei man den Abstand nach jeder Aufnahme um 5 bis 10 pm erhöht, erhält man einen dreidimensionalen Δf -Datensatz. Daraus können Kraft und Energie entfaltet werden [40, 105]. Der Messablauf ist in Abb. 4.2(a) in Anlehnung an Abb. 1(a) in [22] dargestellt. Abbildung 4.2(b) zeigt am Beispiel einer radialsymmetrischen Spitzene, wie sich der Kontrast in Δf als Funktion des Abstands entwickelt.

Bei der systematischen Analyse verschiedener Spitzen wurde festgestellt, dass es neben radialsymmetrischen Spitzen auch solche mit mehreren attraktiven Minima gibt, die um ein repulsives Zentrum gruppiert sind. Die verschiedenen mehrzähligen Spitzen, die in [22, 29] beobachtet wurden, sind in Abb. 4.3 zusammengefasst. In [22, 29] wurden diese Symmetrien als subatomar aufgelöste Bilder des Spitzennatoms interpretiert: In Richtung der nächsten Nachbarn ist die Elektronendichte erhöht und man erwartet aufgrund des Kontrastmechanismus eine repulsive Wechselwirkung. Für verschiedene Kristallsysteme und Richtungen innerhalb eines solchen Systems hat ein Spitzennatom unterschiedliche viele sol-

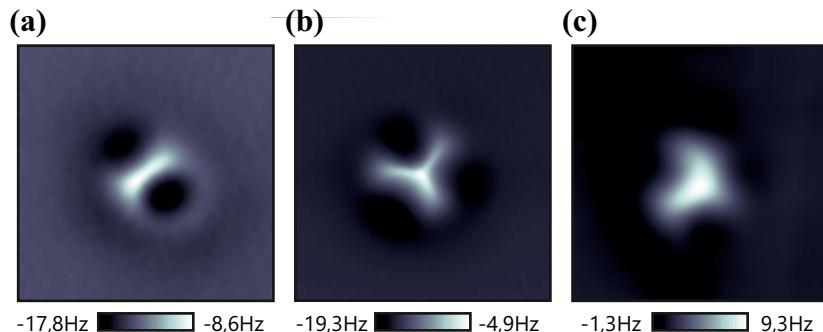


Abbildung 4.3: Verschiedene Spitzensymmetrien: (a) zweizählig, (b) dreizählig und (c) vierzählig. Die einzelnen attraktiven Minima sind durch repulsive Stege von einander getrennt. Eine genauere Charakterisierung ist über Kraft-Abstand-Spektren möglich [22, 29], hier aber ohne Belang.

cher Nachbarn. Materialien mit kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur (engl. *body centered cubic - bcc*) besitzen in [100]-Richtung vier nächste Nachbarn. Da die vierfache Modulation der Elektronendichte nicht räumlich aufgelöst abgebildet werden kann, ist das resultierende COFI-Bild radialsymmetrisch. Die zwei bzw. drei nächsten Nachbarn für [011]- bzw. [111]-Orientierungen erklären das Auftreten von zwei- und dreizähligen Bildern der Spitze. Mit der gleichen Argumentation lassen sich die COFI-Bilder für kubisch-flächenzentriert (engl. *face centered cubic - fcc*) kondensierende Materialien erklären. Hier entspricht die radiale Symmetrie der (100)- bzw. (111)-Richtung. Vier Features zeichnen eine (110)-orientierte fcc-Spitze aus.

4.2 Eisen-Adatome auf Cu(111)

Adatome auf kristallographisch orientierten Metallocberflächen wurden in der Vergangenheit vielfach als Modellsysteme genutzt, u.a. um den Oberflächenzustand auf Cu(111) und die magnetische Kopplung zwischen einzelnen Atomen zu untersuchen [106–111]. Auch für die höchstauflösende AFM stellen sie ein interessantes Probensystem dar. Ein metallisches Adatom adsorbiert so, dass das Kristallgitter des zugrundeliegenden Substrats fortgesetzt wird [112–114]. Es weist daher,

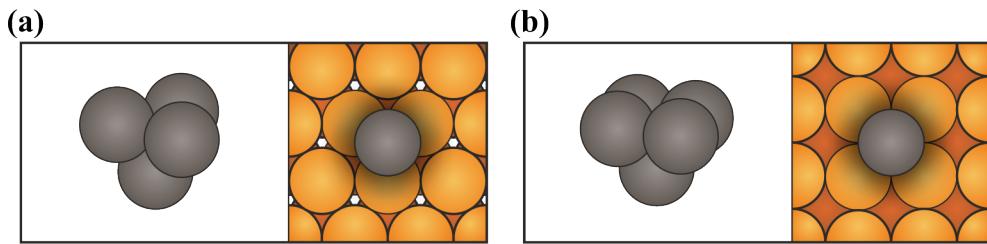


Abbildung 4.4: Kristallographisch orientierte Spitzen und Adatome auf der entsprechenden Gitterebene weisen eine ähnliche Adsorptionsgeometrie auf: (a) fcc(111)-Spitze und Adatom auf fcc(111)-Oberfläche. (b) fcc(100)-Spitze und Adatom auf fcc(100)-Oberfläche.

wie Abb. 4.4 verdeutlicht, eine ähnliche geometrische Struktur wie ein Atom an der Spitze des Kraftsensors auf, das in eine bestimmte Kristallrichtung orientiert ist. Mit einer CO-terminierten Spitze sollten sich somit, abhängig von der Kristallstruktur und Gitterebene der Metallprobe, ähnliche Symmetrien wie mit der COFI-Methode [Abb. 4.3] nachweisen lassen.

4.2.1 Probenpräparation

Um eine atomar saubere Oberfläche zu gewährleisten, wird die Cu(111)-Probe vor den Experimenten präpariert. Zunächst erfolgt ein Beschuss der Probe mit Argon-Ionen (engl. *sputtering*). Dies entfernt unerwünschte Adsorbate, hinterlässt aber eine aufgeraupte Oberfläche [Abb. 4.5(a)]. Durch anschließendes Heizen (engl. *annealing*) heilen die Unebenheiten aus und man erhält atomar flache Stufen [Abb. 4.5(b)]³⁶. Nach drei bis fünf solcher Präparationszyklen ist die Probe sauber und wird in das arretierte Mikroskop transferiert. Wenn die Probe auf die Basistemperatur von 7,5 K abgekühlt ist, werden die Türen von He- und N₂-Schild geöffnet und bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar 5 Minuten lang CO eindosiert. Die Probentemperatur erhöht sich dabei auf ca. 15 K. Nach erneutem Abkühlen wird die Spitz in Tunnelabstand gebracht. Die typische Bedeckung mit CO ist in Abb. 4.5(c) zu sehen.

³⁶ Typischerweise werden - abhängig vom Verschmutzungsgrad der Probe - zwischen 3 und 5 Präparationszyklen durchgeführt. Diese bestehen aus: 20 min Sputtern bei $p_{\text{Analyse}} = 2 \cdot 10^{-6}$ mbar und einem Heizstrom von 1,1 A, danach 20 min Heizen bei 2,2 A.

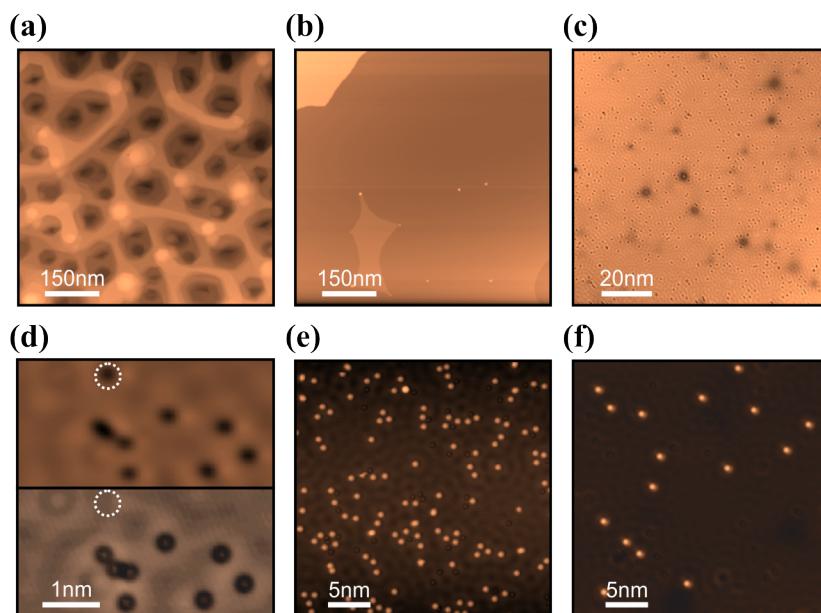


Abbildung 4.5: Präparation der Cu(111)-Probe für Messungen auf Fe-Adatomen. (a) Nach dem Beschuss mit Argon-Ionen ist die Oberfläche rau. (b) Ausheilen bei ca. $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ lässt die Unebenheiten verschwinden und man erhält atomar flache Terrassen von einigen hundert Nanometern Breite. (c) Anschließend wird CO auf die Probe gebracht. Im STM-Bild erscheinen die Moleküle als Senken. (d) Durch vertikale Manipulation lässt sich die Spitze mit einem CO funktionalisieren. Bildet man CO mit einer CO-Spitze ab, zeigt das STM-Bild anstelle der Vertiefung ein sombreroförmiges Feature. (e) Bei höheren Bedeckungen ist eine selbstorganisierte Ordnung der Fe-Atome zu beobachten. (f) Um Wechselwirkungen mit benachbarten Fe-Atomen auszuschließen, werden die Messungen auf den Adatomen bei geringeren Bedeckungen als in (e) durchgeführt.

Um die Terminierung der Spitze zu bestimmen, wird die COFI-Methode verwendet. Ist man nur an der Symmetrie des Kraftfeldes interessiert, genügt es ein Bild in geringem Abstand aufzunehmen. Für das Funktionalisieren mit CO eignen sich nur Spitzen, deren Kraftfeld radialsymmetrisch ist. Spitzen, die zwar radialsymmetrisch sind, aber stark attraktiv mit der Cu-Probe wechselwirken, eignen sich ebenfalls nicht. Geeignete Spitzen zeigen bei einem Strom von 100 pA und einer Tunnelspannung von 10 mV Frequenzverschiebungen von $-0,5\text{ Hz}$ bis $-2,5\text{ Hz}$. Erscheint die Spitze als ungeeignet, wird sie durch kontrollierte Kollisionen mit der Cu-Oberfläche (engl. *poking*) verändert³⁷. Das Aufpicken des COs folgt der-

³⁷ Bei den Kollisionen mit der Probe werden einzelne Cu-Atome aus dem Festkörper herausgerissen und bleiben als Adatome auf der Oberfläche liegen. Bei den Experimenten zu Cu auf Cu (111) [82] wurden solche herausgerissenen Atome vermessen.

selben Logik wie in [23]. Die Spitze wird über dem attraktiven Kraftminimum positioniert und die Spannung auf Werte um $-2,5\text{ V}$ gesetzt. Anschließend wird der Regler ausgeschaltet und die Spitze manuell angenähert. Strom und $|\Delta f|$ steigen an. Das Annähern wird gestoppt, wenn der Strom plötzlich stark abfällt. Da das CO häufig seitlich wegspringt oder ins Vakuum desorbiert, muss der Erfolg des Transfers überprüft werden. Dazu werden im geregelten Modus Bilder von CO-Molekülen aufgenommen [23]. Mit Metallspitze erscheinen diese als Senken [Abb. 4.5(d) oben], mit CO-Spitze hingegen ist im Zentrum zusätzlich eine Erhebung (sog. Sombrero) zu beobachten [Abb. 4.5(d) unten]. Ist die Spitze erfolgreich functionalisiert, wird sie zurückgezogen, das Mikroskop angekoppelt und die Fe-Adatome aufgebracht. Wir benutzen dazu einen transferierbaren Verdampfer, der sich in der Fluchtlinie der Probe befindet [81]. Eisenatome bilden auf Cu(111), abhängig von Temperatur und Bedeckung, eine selbstgeordnete Struktur [Abb. 4.5(e)] und kleine Cluster [115, 116]. Um den Temperaturanstieg und damit die Clusterbildung während des Aufdampfes gering zu halten, wird der Verdampfer 3 min bei einem Strom von $2,2\text{ A}$ auf Betriebstemperatur gebracht. Während des 3 bis 6 s dauernden Aufdampfens steigt die Temperatur auf 8 bis 9 K. Das kurze Aufdampfen bei niedriger Probentemperatur sorgt für eine geringe Bedeckung mit einzelnen Adatomen, wie in Abb. 4.5(e) gezeigt. Nach dem erneuten Abkühlen auf Basistemperatur, wird die Spitze wieder angenähert. Typischerweise bleibt die CO-Spitze dabei erhalten.

4.2.2 Adsorption auf (111)-Facetten flächen- und raumzentrierter Kristallsysteme

Kupfer, das in den folgenden Messungen als Substrat dient, hat eine fcc-Kristallstruktur, deren Einheitszelle in Abb. 4.6(a) gezeigt ist. In die [111]-Richtung weist es eine ABC-Stapelfolge auf. Das bedeutet, dass die lateralen Positionen der Atome alle vier Lagen identisch sind. Innerhalb einer Lage hat jedes Atom sechs nächste Nachbarn. Die Stellen zwischen den Atomen, die sog. Muldenplätze (engl. *hollow sites*), sind aufgrund der Stapelfolge nicht gleichwertig. Bei den fcc-Mulden sitzt das nächste Atom zwei Lagen unterhalb, bei den hcp-Mulden direkt in der nächsten, wie in Abb. 4.6(b) zu sehen ist. Die (111)-Facette von Kupfer hat daher eine dreizählige Symmetrie. Eisen kondensiert als bcc-Gitter, wie in Abb. 4.6(d) gezeigt. In der (111)-Ebene eines solchen Kristalls existieren sechs nächste Nachbarn [Abb. 4.6(e)]. Setzt man den Kristall durch Hinzufügen eines weiteren Atoms nach oben fort, würde dieses an den Atomposition der Lage A sitzen [Abb. 4.6(e)]. Umgeben wäre es abwechselnd von Atomen der Lage B und C. Auf einer Cu(111)-Probe adsorbieren Fe-Adatome bevorzugt in der fcc-Mulde [114]. Die Anordnung der Kupferatome um den Adsorptionsplatz des Eisens in Abb. 4.6(c) weist lokal eine ähnliche Struktur auf wie für die Adsorption auf Fe(111) [Abb. 4.6(f)]. Die Atome sind auf der fcc(111)-Oberfläche allerdings dichter gepackt. Das mit CO-Spitze aufgenommene AFM-Bild eines solchen Adatoms sollte daher - der Argumentation von Welker *et al.* [22] folgend - eine ähnliche Struktur wie in Abb. 4.3(b) zeigen.

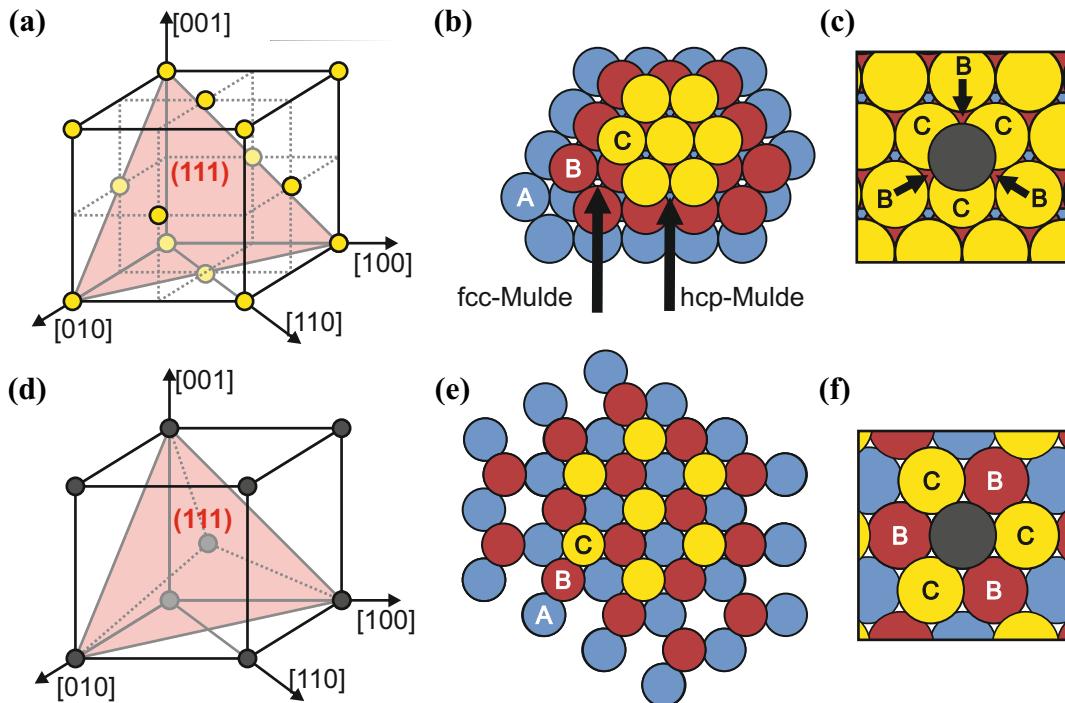


Abbildung 4.6: (a) Einheitszelle des fcc-Gitters. Die (111)-Ebene auf der die Adatome untersucht werden, ist durch das rote Dreieck kenntlich gemacht. (b) Draufsicht auf die (111)-Ebene. Ein Atom besitzt sechs nächste Nachbarn. Aufgrund der Stapelfolge ABC existieren zwei verschiedene Typen von Muldenplätzen. Bei einer fcc-Mulde befindet sich das nächste Atom zwei Lagen unter der Mulde in der A-Schicht, bei hcp-Mulden hingegen sitzt es direkt darunter in der B-Lage. Die (111)-Oberfläche weist dadurch eine dreizählige Symmetrie auf. (c) Fe-Adatome adsorbieren auf Cu(111) in den fcc-Mulden. Diese werden von drei Atomen der obersten Lage und drei hcp-Mulden umschlossen. (d) Einheitszelle eines bcc-Kristalls. In der (111)-Ebene haben die Atome sechs nächste Nachbarn, die aber weniger dicht gepackt sind als bei fcc-Kristallen. (e) Draufsicht auf die (111)-Ebene des bcc-Kristalls. (f) Ein Fe-Atom auf einer Fe(111)-Oberfläche wird über einem Atom der A-Lage adsorbieren und so den Kristall fortsetzen. Für ein einzelnes Atom ist die lokale Adsorptionsgeometrie ähnlich wie in (c).

4.2.3 Experimentelle Ergebnisse

Rastert man mit CO-terminierter Spitze im geregelten Modus über Fe-Adatome, erscheinen diese in der Topographie (in den folgenden Abbildungen mit einer braunen Farbskala gekennzeichnet) als gaußförmige Erhebungen [Abb. 4.7(a)]. Bereits geringe Ströme von 500 pA reichen bei 10 mV Biasspannung aus, um die Adatome lateral zu manipulieren [Abb. 4.7(b), unteres Adatom]. Bei diesen Stromsollwerten lässt sich im simultan aufgenommenen Δf -Kanal die Kupferoberfläche atomar auflösen [Abb. 4.7(b)]. Um kenntlich zu machen, dass die Δf -Daten im stromgeregelten Modus aufgenommen wurden, wird ein rot-gelbes Farbschema verwendet. Überlagert man in Abb. 4.7(b) ein entsprechendes Gitter, lässt sich der Adsorptionsplatz der Adatome bestimmen. Nach Abb. 4.7(c) sitzen beide Adatome in einem Muldenplatz gleichen Typs. Der Typ der Mulde (fcc oder hcp) kann auf diese Weise allerdings nicht bestimmt werden. Für die nachfolgende Analyse wird wie in [114] von einer Adsorption in den fcc-Mulden ausgegangen.

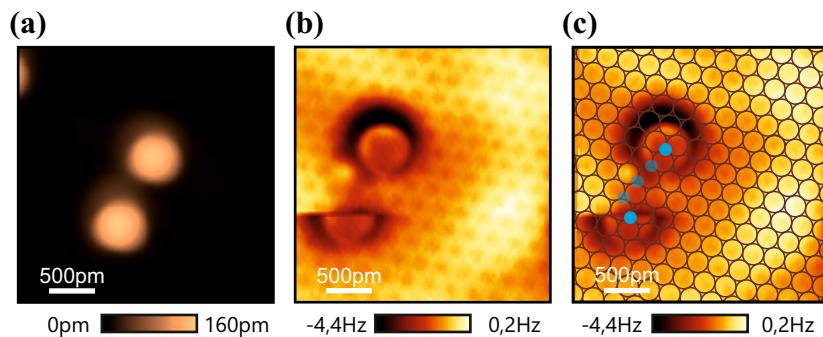


Abbildung 4.7: (a) Topographische Aufnahme von Fe-Adatomen im Modus konstanter Stroms (300 pA bei 10 mV Biasspannung) mit CO-terminierter Spitze. Die Adatome erscheinen als gaußförmige Erhebungen von 160 pm Höhe. (b) Erst bei einem Stromsollwert von 500 pA ist das Kupfergitter im gleichzeitig aufgenommenen Δf -Bild zu erkennen. Die Fe-Atome sind repulsiv mit leicht attraktivem Zentrum. Der Abstand der Spitze ist bei dieser Aufnahme bereits so gering, dass das untere Fe-Atom manipuliert wird. (c) Verdeutlicht man die Positionen der einzelnen Cu-Atome durch Überlagerung eines entsprechenden Gitters, lässt sich der Adsorptionsplatz der Adatome bestimmen. Beide Adatome sitzen an Muldenplätzen gleichen Typs.

Um das Kraftfeld des Adatoms analysieren zu können, werden Daten im unge Regelten Modus aufgenommen. Diese sind in den Abbildungen an grau-blauen Farbskalen zu erkennen. Die für die subatomaren Signaturen in den COFI-Daten verantwortlichen Kräfte [22, 29] sind kurzreichweitig und repulsiv. Subatomarer Kontrast auf der Probe wird sich daher nur detektieren lassen, wenn die Spitze in möglichst geringer Entfernung über das Adatom geführt wird. Das in Abb. 4.8(a) gezeigte AFM-Bild ist knapp oberhalb des Abstands aufgenommen, bei dem das Adatom manipuliert wird. Es zeigt einen repulsiven Ring um ein attraktives Minimum. Wendet man auf das Bild einen Gaußfilter mit 5 Pixeln Breite an, lässt sich das Rauschen im Bild reduzieren [Abb. 4.8(b)]. Man erkennt eine leichte, dreifache Modulation des repulsiven Ringes. In der vergrößerten Darstellung [Abb. 4.8(c)] sind Höhenlinien mit Abstandsinkrementen von 0,1 Hz eingezeichnet. Damit kann die Höhe der Modulation abgeschätzt werden. Sie beträgt 0,2 Hz für die unteren beiden Erhebungen, im oberen Teil 0,6 Hz. Der Unterschied ist wahrscheinlich in der Verkipfung der Spitze begründet. Die räumliche Ausrichtung der Modulationen korreliert mit der Orientierung des Kupfergitters [Abb. 4.8(d)], die zuvor bestimmt wurde [Abb. 4.7(c)]: Die repulsiveren Erhebungen zeigen in Richtung benachbarter Muldenplätze, die Senken dazwischen

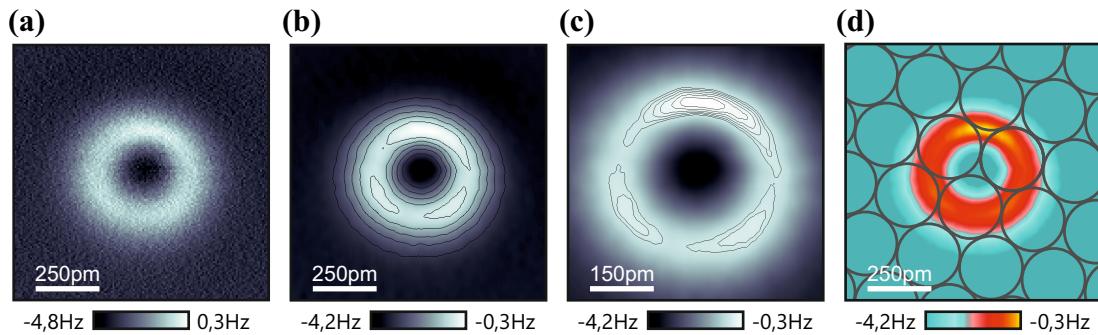


Abbildung 4.8: (a) AFM-Bild eines Fe-Adatoms, aufgenommen im ungeregelten Modus mit CO-terminierter Spitze. (b) Im gaußgefilterten Bild lässt sich eine leichte Modulation des repulsiven Ringes erkennen. (c) Vergrößerter Ausschnitt aus (b). Die Höhenlinien haben einen Abstand von 0,1 Hz. Die unteren beiden Erhebungen sind demnach ca. 0,2 Hz hoch, die obere ca. 0,6 Hz. Der Unterschied ist auf die Asymmetrie der Spitze zurückzuführen. (d) Durch Anpassen der Farbskala, sind die Kontrastunterschiede auch ohne Höhenlinien zu sehen. Die Orientierung der Modulationen folgt der Symmetrie der darunter liegenden Cu(111)-Oberfläche. Bereiche mit stärkerer Repulsion weisen in Richtung der benachbarten hcp-Mulden.

in Richtung der nächsten Cu-Atome. Auf Kupferadatomen auf Cu(111) kann keine solche Modulation beobachtet werden [82]: In Abb. 4.9 werden die bereits bekannten Fe-Adatom-Daten [Abb. 4.8] mit den AFM-Aufnahmen eines Cu-Adatoms³⁸ [Abb. 4.9(f)-(h)] verglichen. Dies ist nur sinnvoll möglich, wenn die Bilder in vergleichbarem Abstand aufgenommen wurden. Als Referenz dafür wird der Tunnelstrom bei einer konstanten Biasspannung von $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$ verwendet, da der Strom bei diesem Spitzen-Proben-System unabhängig von der genauen Spitzenkonfiguration mit $\kappa = 1 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ exponentiell nach Gl. (2.1) mit dem Abstand abfällt [22, 30]. In der Höhe, in der im AFM-Kanal subatomarer Kontrast über dem Fe-Adatom beobachtet werden kann [Abb. 4.9(e)], beträgt der Strom über der Cu-Oberfläche $0,14 \text{ nA}$ und über dem Adatom $4,1 \text{ nA}$ [Abb. 4.9(a)]. Nimmt man den Strom über dem Cu-Substrat [Abb. 4.9(b)] als Referenz und vergleicht das entsprechende AFM-Bild des Cu-Adatoms [Abb. 4.9(f)], sieht man einen nur schwach ausgeprägten, repulsiven Ring. Mit abnehmendem Spitzenabstand wird dieser schärfer [Abb. 4.9(g)] und der Strom über dem Adatom höher [Abb. 4.9(c)]. Der Ring weist keine Modulation auf, erreicht aber aufgrund der Verkippung der Spitzte nicht überall die gleichen Δf -Werte. Nähert man die Spitzte soweit an, dass der Strom über dem Cu-Adatom [Abb. 4.9(d)] gleich dem Strom über dem Fe-Adatom in Abb. 4.9(a) ist, sieht man im simultan aufgenommenen AFM-Bild [Abb. 4.9(h)] neben dem Ring eine repulsive Erhebung (engl. *cusp*) im Zentrum. Dies ist vermutlich ein Artefakt aufgrund der geringen lateralen Steifigkeit des COs an der Spitzte ähnlich der Kontrastinversion, die bei Messungen auf Molekülen beobachtet wurde [90, 101, 117]. Grundsätzlich sollten solche Artefakte bei allen ringförmigen repulsiven Strukturen - also auch dem Fe-Adatom - zu beobachten sein, wenn der Abstand der Spitzte zur Probe einen bestimmten Schwellwert unterschreitet. Abbildung 4.9(e) ist also in größerer Höhe entstanden als Abb. 4.9(h). Die AFM-Aufnahmen des Cu-Adatoms decken somit den gesammten relevanten Höhenbereich ab, in dem repulsive Wechselwirkung zu beobachten ist. In keiner Höhe ist eine Modulation des Ringes festzustellen. Wir schließen daraus, dass die Modulation auf die elektronische Struktur des Fe-Adatoms in Wechselwirkung mit der Cu(111)-Oberfläche zurückzuführen ist.

³⁸ Die hier gezeigten Daten zu Cu-Adatomen stammen von Joachim Welker [19].

Messungen auf Cu-Adatomen auf Cu(110) stützen diese These [28, 82]. Anders als auf Cu(111) wurde hier eine zweizählige Symmetrie beobachtet.

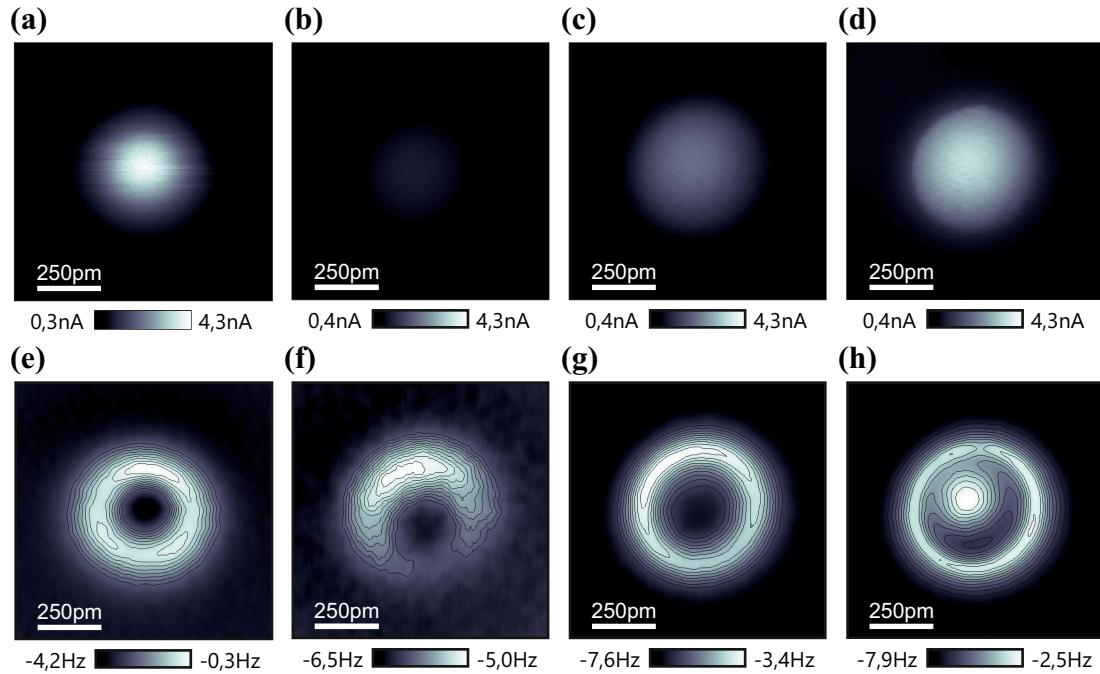


Abbildung 4.9: Vergleich von Fe- und Cu-Adatomen auf Cu(111). Als Höhenreferenz dient der Tunnelstrom. (a) Kurz oberhalb der Manipulationsschwelle erreicht der Tunnelstrom über einem Fe-Adatom 4,3 nA, über dem Cu-Substrat sind es 0,14 nA. (b) Bei gleichen Stromwerten über dem Substrat ist das Cu-Adatom nur schwach zu erkennen. (c) Mit zunehmendem Abstand wird der Kontrast im STM-Bild deutlicher. (d) Der Strom über dem Cu-Adatom erreicht dieselben Werte wie in (a) über dem Fe. (e) Über dem Eisen zeigt sich bei geringem Spitzentestabstand im AFM-Kanal eine dreizählige Symmetrie (f) In diesem Abstand (relativ zum Strom über dem Substrat) ist im AFM-Bild des Kupfer-Adatoms nur einen schwach repulsiver Ring zu sehen. (g) Dieser wird mit abnehmendem Abstand schärfer. (h) Nähert man die Spitze weiter an, entstehen im Zentrum repulsive Artefakte der CO-Biegung.

Cu/Cu(111) Daten von Joachim Welker, Cu_adatom_CO_tip_CH_6_001, 004, 009, aufgenommen am 13.11.2011

4.2.4 Modellierung des subatomaren Kontrastes

Der repulsive Kontrast, der in AFM-Bildern bei Messungen mit einer CO-terminierten Spitze beobachtet wird, ist auf Paulirepulsion zurückzuführen [Abschnitt 4.1.1]. Die repulsiven Ringe über Cu- und Fe-Adatomen [Abb. 4.10(a) und (c)] können daher, ähnlich wie bereits für Si(111)- 7×7 in Abschnitt 4.1.1 gezeigt [99], qualitativ über die zugrundeliegende Ladungsverteilung beschrieben werden. Die Berechnung der entsprechenden Wellenfunktionen mit Slaterorbitalen [95] setzt Kenntnis über die elektronische Struktur des adsorbierten Atoms voraus.

Ein isoliertes, neutrales Cu-Atom hat die Elektronenkonfiguration $[Ar]3d^{10}4s^1$. Als Adatom auf einer Cu(111)-Oberfläche ändert sich die Besetzung der nicht vollständig gefüllten Schalen. Aufgrund des Smoluchowski-Effekts [60] kommt es zu einer teilweisen Entleerung der d -Orbitale [118] und das $4s$ -Orbital hybridisiert zu $4sp_z$ [119]. Die genaue Besetzung der d -Orbitale und des $4sp_z$ -Hybridorbitals hängt vom Überlapp mit den Zuständen des Cu-Substrats ab und ist nicht bekannt. Der beobachtete Kontrast kann aber mit der Ladungsträgerdichte des Hybridorbitals plausibilisiert werden. Wir nutzen die in Abschnitt 4.1.1 eingeführten Slater-Orbitale und bilden die zugrundeliegenden Atomorbitale:

$$\Psi_{4s} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} r^3 \exp(-r\zeta) \zeta^{9/2} \sqrt{\frac{4}{315}} \quad (4.5)$$

$$\Psi_{4p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} zr^2 \exp(-r\zeta) \zeta^{9/2} \sqrt{\frac{4}{315}} \quad (4.6)$$

In Gln. (4.5) und (4.6) wurde die Abkürzung $\zeta = Z_e/n$ verwendet. Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 erwähnt, werden Längen in Einheiten des Bohr'schen Atomradius a_B gemessen. Das Hybridorbital erhält man aus der Linearkombination

$$\begin{aligned} \Psi_{4sp_z} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_{4s} > - |\Psi_{4p_z} >) \\ &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} r^2 \exp(-r\zeta) \zeta^{9/2} \sqrt{\frac{2}{315}} [r - \sqrt{3}z] \end{aligned} \quad . \quad (4.7)$$

Nach den Slaterregeln [95] gilt für die vierte Schale von Eisen $\zeta = 3,75/4$. Die Ladungsträgerdichte $|\Psi_{4sp_z}|^2$ des $4sp_z$ Orbitals [Abb. 4.10(b)] zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [Abb. 4.10(a)].

Eisen hat im Gegensatz zu Kupfer eine vollständig gefüllte $4s$ - und eine teilweise gefüllte $3d$ -Schale. Die genaue Elektronenkonfiguration ist $[Ar]3d^64s^2$. Adsorbiert

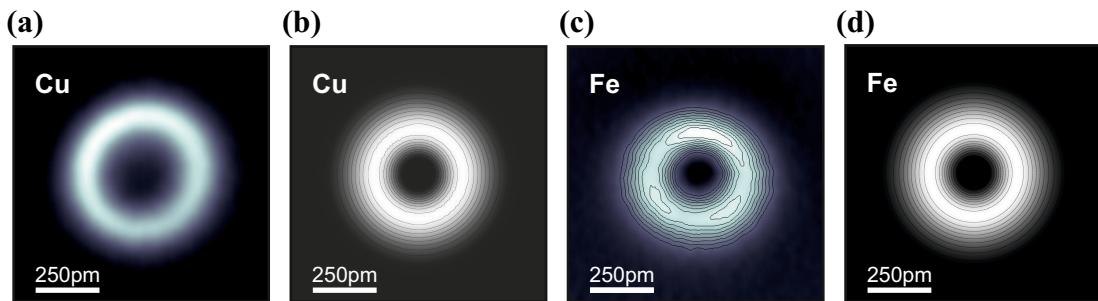


Abbildung 4.10: (a) Das AFM-Bild eines einzelnen Cu-Adatoms zeigt einen repulsiven Ring. (b) Die Ladungsverteilung des $4sp_z$ -Hybridorbitals kann den experimentell beobachteten Kontrast qualitativ erklären. (c) Bei Fe-Adatomen auf Cu(111) weist der Ring Modulationen der Höhe auf. (d) Wie beim Cu-Adatom kann der Ring als dominierendes Feature mit der Ladungsverteilung des $4sp_z$ -Orbitals beschrieben werden. Die Modulationen können im Rahmen dieses Modells bisher noch nicht erklärt werden.

eine Fe-Atom auf Cu(111), das eine Bindungsenergie von ca. 5 eV hat, ist eine sp_z -Hybridisierung energetisch vorteilhaft [28]. Das Hybridorbital lässt sich wieder nach Gl. (4.7) konstruieren. Die zugehörige Ladungsverteilung ist in Abb. 4.10(d) dargestellt. Mit ihr kann der Ring, der den Kontrast des AFM-Bildes [Abb. 4.10(c)] dominiert, modelliert werden, nicht aber die experimentell beobachtete dreizähliges Symmetrie. Vermutlich ist die Hybridisierung komplexer und schließt $3d$ Zustände ein [120].

4.3 Eisencluster auf Cu(111)

Multiatomare Verbunde aus einigen wenigen Atomen (engl. *cluster*) stellen ein interessantes Probensystem dar, da sie von ihren physikalischen Eigenschaften her zwischen denen einzelner Atom und denen von Festkörper liegen und ihre spezifischen Eigenschaften von der Größe des Clusters abhängen [121]. Beispielsweise wurde bei chemischen Prozessen, in denen Metallcluster als Katalysator dienen, eine starke Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Clustergröße beobachtet [122–124]. Teilweise genügt es, die Clustergröße um ein oder zwei Atome zu verändern, um die Rate um einen Faktor sechs zu erhöhen [122].

Im SPM-Bereich wurden vor allem die magnetischen Eigenschaften kleiner Co- und Fe-Cluster untersucht. Die magnetische Anisotropie von Co auf Pt(111) hängt von der Größe des Co-Clusters ab. Für Cluster, die aus weniger als fünf Atomen

bestehen, steigt die Energie dramatisch an [125]. Bei größeren Inseln hängen die magnetischen Eigenschaften zudem von der Form der Insel ab [126]. Khajetooians *et al.* konstruierten durch laterale Manipulation mit der STM-Spitze einen Nanomagneten aus fünf ferromagnetisch koppelnden Fe-Atomen [111]. Mittels spinauflösender STM konnte die Magnetisierung detektiert und auch geändert werden. Das Cluster erschien dabei als gaußförmige Erhebung, dessen Höhe von seiner Magnetisierung relativ zu der der Spitze abhängt. Da das STM-Signal keinen Aufschluss über die Geometrie des Clusters gab, musste diese durch Berechnungen ermittelt werden. Im Fall des fünfatomigen Clusters in [111] lieferte die DFT-Rechnung zwei verschiedene Geometrien mit ähnlichen Bindungsenergien.

Da CO-terminierte Spitzen die Elektronendichte einzelner Fe-Atome subatomar auflösen können, sollte es auch möglich sein, die geometrische Struktur kleiner Fe-Cluster abzubilden.

4.3.1 Kontrollierte Erzeugung von kleinen Fe-Clustern

Die Präparation der Cu(111)-Probe erfolgt auf die gleiche Weise wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Allerdings sind für diese Experimente höhere Eisenbedeckungen, etwa so wie in Abb. 4.5(c) gezeigt, vorteilhaft. Bildet man die einzelnen Adatome im geregelten Modus mit einer Metallspitze ab, erscheinen sie in der Topographie als ca. 110 pm hohe Erhebungen (engl. *apparent height*) [Abb. 4.11(a) und (d)]. Der exakte Wert hängt von der Konfiguration der Spitze, der verwendeten Biasspannung und dem Sollwert für den Strom ab. In der Literatur findet man Werte um 70 pm für Adatome innerhalb einer aus organischen Molekülen geformten Zelle [116] und von 80 pm für Eisen, das in einer sog. Superstruktur kondensiert [115]. Aufgrund der unterschiedlichen Umgebung können diese Werte nur eingeschränkt mit unseren Daten verglichen werden. Vor der Manipulation bestimmen wir die Symmetrie des Kraftfelds der Spitze, indem wir, ähnlich der COFI-Methode [22], im geregelten Modus ein AFM-Bild in geringer Höhe ($U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$ und $I_{\text{Soll}} = 2 \text{ nA}$) über einem CO aufnehmen [Abb. 4.11(e)]. Adsorbate lassen sich am besten mit einer Metallspitze mit radialsymmetrischem Kraftfeld manipulieren [siehe dazu Kapitel 5]. Zeigt das COFI-Bild eine andere Symmetrie, wird die Spitze gepoket, bis sie die entsprechende Form aufweist.

Da dabei Cu-Atome aus der Probe gerissen werden können, die nur schwer von den Fe-Adatomen zu unterscheiden sind, erfolgt die Präparation in mindestens 50 nm Entfernung zu der Stelle, an der später die Cluster gebaut werden. Zum Auffinden geeigneter Orte werden im geregelten Modus (braun-gelbe Farbskala) Übersichtsbilder in moderatem Abstand aufgenommen ($U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$ und $I_t = 100 \text{ pA}$). Ist eine Stelle identifiziert [Abb. 4.11(a)], an der die gewünschte Zahl an Adatomen in nicht allzu großer Entfernung zueinander zu finden ist, wird mit dem Bau des Clusters begonnen. Die laterale Manipulation erfolgt im geregelten Modus. Die einzelnen Schritte sind am Beispiel eines dreiatomigen Clusters (Trimer) in Abb. 4.11 gezeigt. Zunächst wird die Spitze vor dem ersten zu manipulierenden Adatom [Abb. 4.11(a), Position 1] positioniert. Durch Herabsetzen der Biasspannung auf 2 mV und gleichzeitiges Erhöhen von I_t auf 5 nA verringert sich der Abstand der Spitze zur Probe soweit, dass die lateralen Kräfte groß genug sind, um das Fe-Adatom zu verschieben. Mit einer Geschwindigkeit von 500 pm/s wird die Spitze entlang der gestrichelten Linie bis knapp hinter das zweite Adatom geführt [Abb. 4.11(a), Position 2]. Um zu sehen, ob das Adatom an die gewünschte Stelle verschoben wurde, wird wieder ein Übersichtsbild mit den ursprünglichen Werten von U_{Bias} und I_t aufgenommen [Abb. 4.11(b)]. An der Position des zweiten Adatoms ist jetzt eine um 50 pm höhere Erhebung als vor der Manipulation zu sehen. Das Hinzufügen weiterer Atome erfolgt nach demselben Schema. Von Position 3 aus wird die Spitze über den Dimer nach Position 4 bewegt. Hat das Cluster die gewünschte Größe erreicht, prüfen wir durch ein AFM-Bild über einem CO, ob sich die Spitze verändert hat. Ist wie in Abb. 4.11(f) keine Änderung festzustellen, wurden bei der Manipulation keine zusätzlichen Atome von der Spitze in das Cluster eingebaut. Das Cluster wird abschließend mit einer CO-funktionalisierten Spitze vermessen. Das Funktionalisieren folgt der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Routine.

Um den Adsorptionsplatz des Clusters und dessen Geometrie bestimmen zu können, müssen Aufnahmen gemacht werden, die gleichzeitig atomare Auflösung auf der Cu(111)-Oberfläche und auf dem Adatom zeigen. Dies ist aufgrund der Korrugation des Adatoms nur durch ein Verändern des Abstands möglich. Um die mit der Regelung auf Δf verbundenen Probleme zu vermeiden [25, 37], wurde auf den Tunnelstrom geregelt. Eine quantitative Analyse der Δf -Werte ist

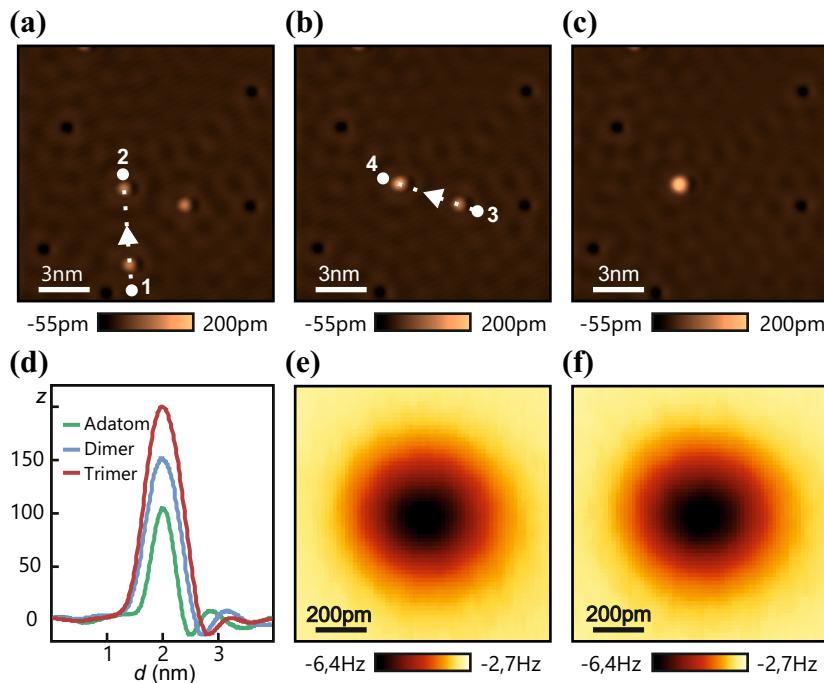


Abbildung 4.11: (a) Einzelne Fe-Adatome auf Cu(111) können durch laterale Manipulation zu Clustern zusammengefügt werden. An Position 1 wird die Spitze nahe an die Probe geführt ($U_{\text{Bias}} = 2 \text{ mV}$ und $I_{\text{Soll}} = 5 \text{ nA}$) und langsam zu Position 2 bewegt. (b) Nach der Manipulation ist an der Stelle, wo das Atom abgelegt wurde, eine 50 pm höhere Erhebung zu sehen. Ein dreiatomiges Cluster entsteht durch Manipulation eines weiteren Atoms von Position 3 nach Position 4. (c) Anstelle der drei Adatome ist ein einzelner 200 pm hoher Hügel zu sehen. (d) Höhenprofile durch das Adatom bzw. die Cluster. Die Höhe der gaußförmigen Erhebung hängt von der Anzahl der beteiligten Atome ab. (e) Im geregelten Modus ($U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$ und $I_{\text{Soll}} = 2 \text{ nA}$) aufgenommene COFI-Bilder der Spitze vor und (f) nach der Manipulation sind identisch. Es kann also ausgeschlossen werden, dass zusätzliche Atome von der Spitze auf dem Cluster deponiert wurden.

daher mit diesen Daten nicht möglich. Solche Bilder sind durch eine rot-gelbe Farbskala kenntlich gemacht. Für die quantitative Analyse der Kraft als Funktion des Abstands, werden dreidimensionale Δf -Karten im ungeregelten Modus aufgenommen. Diese Daten sind, wie schon zuvor, an einer grau-blauen Farbskala zu erkennen.

Cluster lassen sich auch durch Aufheizen der Probe auf Temperaturen um 20 K erzeugen [116]. Diese Methode wird verwendet, um schnell große Mengen an Clustern zu erzeugen und damit die Datengrundlage des Experiments zu verbessern. Auch größere Inseln, deren Konstruktion durch laterale Manipulation sehr aufwändig wäre, werden auf diese Weise hergestellt.

4.3.2 Geometrie und Adsorptionsverhalten

Beendet man die in Abschnitt 4.3.1 beschriebene Konstruktion der Cluster nach der ersten Manipulation, erhält man einen zweiatomigen Verbund, einen sog. Dimer. Im topographischen Bild, aufgenommen mit CO-Spitze, erscheint er als radiärsymmetrischer Hügel von 150 pm Höhe [Abb. 4.12(a)]. Nähert man die Spitze im geregelten Modus weiter an (typische Parameter $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$ und $I_t = 3,5 \text{ nA}$), erkennt man im AFM-Kanal die atomar aufgelöste Struktur des Dimers [Abb. 4.12(b)]. Die Überlagerung des Cu(111)-Gitters in Abb. 4.12(c) zeigt, dass die Symmetriearchse des Dimers entlang einer Cu-Reihe orientiert ist. Aufgrund der Biegung des CO-Moleküls erscheint die Struktur stark vergrößert und zu den Rändern hin verzerrt. Die ist ein bekanntes Abbildungsartefakt CO-terminierter Spitzen [21]. Die Position der einzelnen Atome innerhalb des Dimers kann daher nicht bestimmt werden. Ausgehend von der fcc-Adsorption eines einzelnen Adatoms würde man vermuten, dass eines der zwei Atome in einer fcc- und das andere in einer hcp-Mulde sitzt. *Ab-initio* Rechnungen der Ebert Gruppe [28] zeigen, dass die Situation komplizierter ist. Die zwei Atome befinden sich zwischen den Mulden, wie in Abb. 4.12(d) skizziert [28]. Die Adsorption des Dimers führt außerdem zu Relaxationen innerhalb der Cu-Oberfläche. Dimere, bei denen sich beide Atome in hcp-Mulden befinden, werden auch beobachtet, liegen aber energetisch um 18 meV höher, fcc-adsorbierte sogar um 32 meV [28].

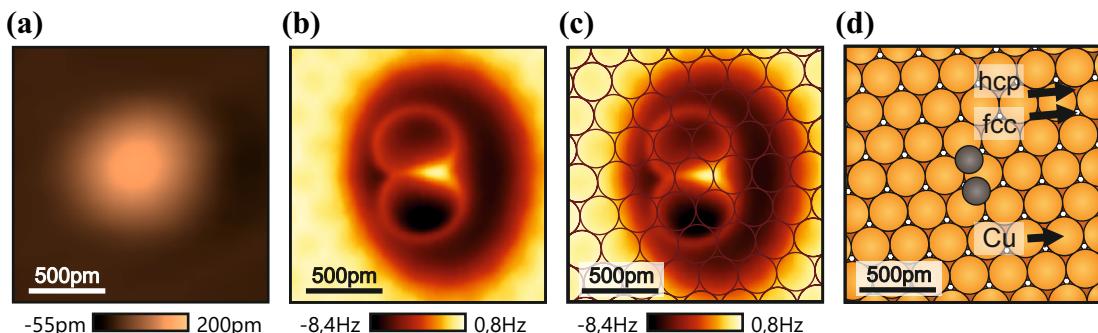


Abbildung 4.12: (a) In der topographischen Aufnahme erscheint der Dimer als 150 pm hoher Hügel. (b) Im geregelten Modus mit CO-Spitze aufgenommene AFM-Bilder zeigen die innere Struktur des Dimers. Die einzelnen Atome erscheinen attraktiv und sind von einem repulsiven Ring umgeben. (c) Durch Überlagerung des Cu(111)-Gitters lässt sich zwar die Orientierung des Dimers feststellen, ein Bestimmen der Adsorptionsplätze ist aber nur schwer möglich (siehe Diskussion der Abbildungsartefakte mit CO-Spitze in Abschnitt 4.1.1). (d) Mittels DFT-Rechnung lassen sich diese jedoch bestimmen [28].

Durch Hinzufügen eines weiteren Atoms erhält man einen Trimer. Um keine Kette von Atomen zu konstruieren, ist es wichtig, dass das dritte Atom in einem anderen Winkel als das zweite in das Cluster geschoben wird [Abb. 4.11(c)]. Alle so erzeugten Trimere erscheinen in der STM-Topographie wieder als gaußförmiger Hügel. Von den Dimeren können sie anhand ihrer einheitlichen Höhe von 200 pm [Abb. 4.11(d)] unterschieden werden. Die Analyse der simultan aufgenommenen AFM-Bilder zeigt, dass die Trimere vier verschiedene geometrische Anordnungen einnehmen können [Abb. 4.13]. Die drei in Abb. 4.13(a) bis (c) Gezeigten haben die geometrische Struktur eines gleichseitigen Dreiecks. Die einzelnen Atome weisen, ähnlich wie bei den Dimeren, ringförmige Signaturen auf. Das Zentrum, an dem sich die Ringe überlagern, erscheint repulsiv. Die einzelnen Trimere unterscheiden sich nur in ihrer Orientierung: Trimer (b) ist 60° gegenüber (a) verdreht, Trimer (c) 30°. Gänzlich anders sieht der Trimer in Abb. 4.13(d) aus. Sein Zentrum ist zwar ebenfalls repulsiv, einzelne Ringe sind aber nicht zu erkennen. Da sichergestellt ist, dass alle in Abb. 4.13(a) bis (d) gezeigten Cluster aus drei Fe-Atomen bestehen, muss die unterschiedliche Gestalt der Trimere auf deren Adsorptionsgeometrie zurückzuführen sein. Die Überlagerung des Cu-(111) Gitters [Abb. 4.13(e) bis (h)] zeigt, dass die ersten beiden Trimere [Abb. 4.13(a) und (b)] über einem Kupferplatz zentriert sind und die ringförmigen Strukturen in

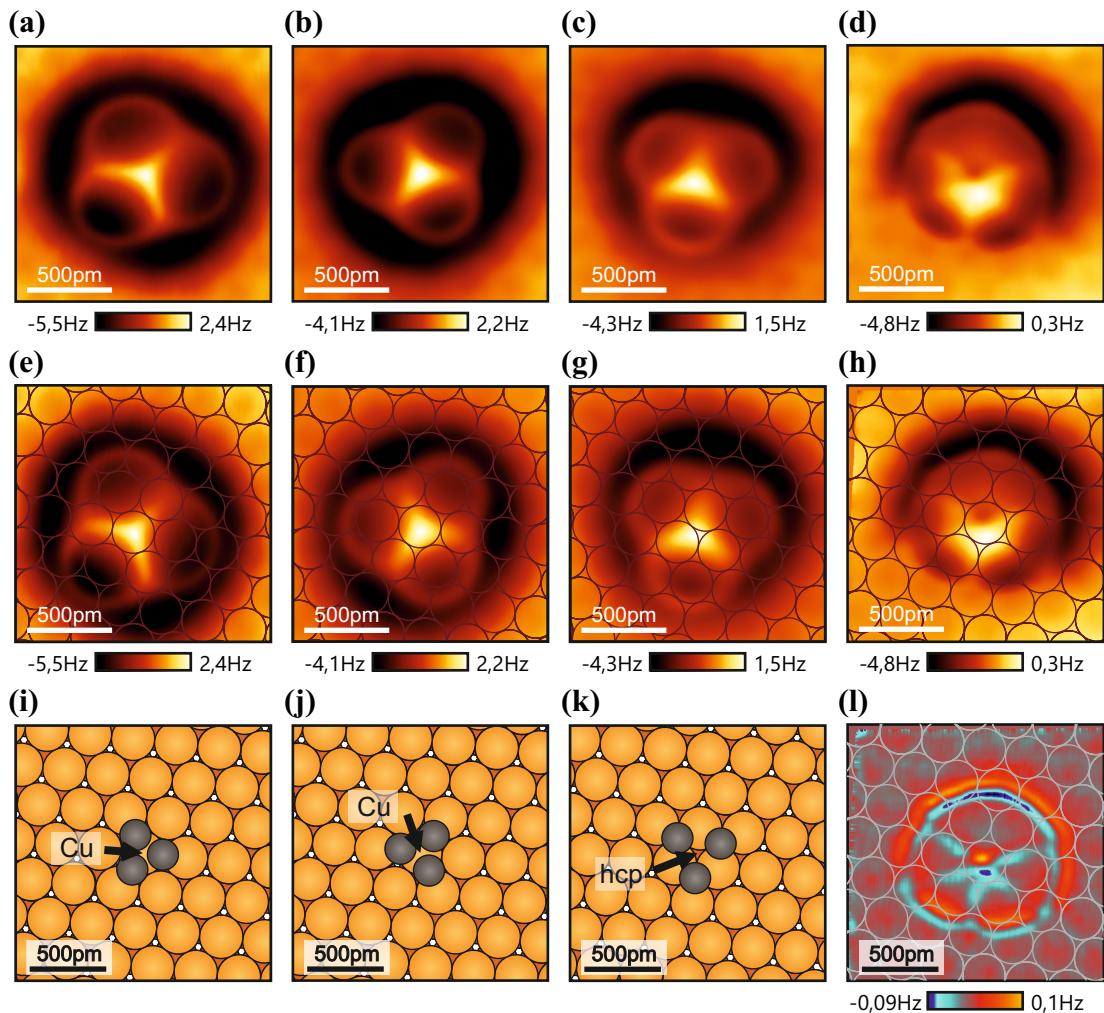


Abbildung 4.13: AFM-Bilder verschiedener Fe-Trimere. (a)-(c) Dreifach symmetrische Trimere existieren in drei verschiedenen Orientierungen, die 60° bzw. 30° zueinander verdreht sind. (d) Trimer mit unklarer Symmetrie. Die beteiligten Atome erscheinen hier nicht als Ringe. Durch Überlagerung des Cu(111)-Gitters lassen sich die Adsorptionsgeometrien analysieren. (e) Das Zentrum des Trimers befindet sich über einem Cu-Atom. Die Ringe sind in Richtung der nächsten Nachbarn orientiert und schließen Winkel von 120° zueinander ein. (f) Das Zentrum liegt auch hier über einem Cu-Atom, die Ringe sind jedoch im Vergleich zu (e) um 60° gedreht. (g) hcp-Muldenplatz zentrierter Trimer. Die Ringe zeigen in Richtung der fcc-Mulden. (h) Cu-zentrierter Trimer mit unklarer Symmetrie. (i)/(j) Für den Cu-zentrierten, dreifach-symmetrischen Trimer existieren zwei äquivalente Adsorptionsmöglichkeiten. Laut DFT-Rechnungen sitzen die einzelnen Atome in der Nähe der Brückensitze [28]. (k) Beim hcp-Trimer besetzen die Fe-Atome fcc-Mulden. (l) Laplace gefilterte Version von (h). Dieser Trimer enthält fünf repulsive Stege, welche in Richtung dreier hcp- und zweier fcc-Muldenplätze weisen. Vermutlich liegt eine asymmetrische Geometrie vor, die möglicherweise zwei metastabile Zustände einschließt.

Richtung der nächsten Nachbarn weisen. Wie bei Adatom und Dimer liegt der Adsorptionsplatz der einzelnen Fe-Atome innerhalb dieser Ringe. Die Adsorptionsgeometrie muss dabei die gleiche dreizähliges Symmetrie wie das AFM-Bild aufweisen. Die Adsorptionsplätze befinden sich daher auf den Achsen, die das Zentrum des Trimers mit den Zentren der nächsten Nachbarn verbinden. Eine genauere Bestimmung ist aufgrund der Abbildungsartefakte durch die CO-Spitze nicht möglich. DFT-Rechnungen zeigen, dass der Adsorptionsplatz in der Nähe der Brückenplätze liegt [28], wie in Abb. 4.13(i) und (j) schematisch dargestellt. Da es sechs gleichwertige Brückenplätze gibt, zeigen Abb. 4.13(a) und (b) zwei energetisch gleichwertige Orientierungen desselben Trimertyps. Die Energiebarriere zwischen den beiden möglichen Orientierungen beträgt 42 meV [28]. Das Cluster in Abb. 4.13(c) hat sein Zentrum über einem Muldenplatz [Abb. 4.13(g)]. Aus dem Vergleich mit den Adsorptionsplätzen einzelner Adatome [Abb. 4.7(c)] schließen wir, dass es sich um die hcp-Mulde handelt. Die einzelnen Atome sitzen dann, wie in Abb. 4.13(k) gezeigt, in fcc-Mulden. Laut DFT-Berechnung ist dies die energetisch günstigste Anordnung. Die Energie liegt 27 meV unter der des Cu-zentrierten symmetrischen Trimers aus Abb. 4.13(a) und (b) [28]. Bei Trimer (d) lässt sich auch nach Überlagerung des Gitters [Abb. 4.13(h)] bis auf die Cu-Platz-Zentrierung keine Aussage über die Adsorptionsgeometrie treffen. Wendet man auf die Daten einen Laplace-Filter³⁹ an, werden Bereiche, in denen sich der Kontrast ändert, besser sichtbar. Im gefilterten Bild [Abb. 4.13(l)] erkennt man, dass dieser Trimer fünf repulsive Stege zeigt. Drei dieser Stege sind in Richtung von hcp-Mulden orientiert. Das AFM-Bild besitzt somit nur eine Spiegelachse. Eines der Atome wird entlang dieser Spiegelachse in der oberen fcc-Mulde adsorbiert sein. Aufgrund der Symmetrie des Bildes und des Fehlens der charakteristischen Ringe vermuten wir, dass die anderen beiden Atome in einer bistabilen Konfiguration links bzw. rechts dieser Achse angeordnet sind. DFT-Rechnungen zu diesem Trimer existieren bislang nicht.

³⁹ Der Laplace-Filter differenziert die Daten zweimal in laterale Richtung. Der Farbkontrast in der Darstellung bezeichnet also $\Delta_{x,y}[\Delta f(x, y, z_{I=\text{const}(x,y)})] = \frac{\delta^2}{\delta x^2} \Delta f(x, y, z_{I=\text{const}(x,y)}) + \frac{\delta^2}{\delta y^2} \Delta f(x, y, z_{I=\text{const}(x,y)})$.

Durch Manipulation mit der Spitze lässt sich die Adsorptionsgeometrie der Trimeren verändern. So kann z.B. der in Abb. 4.7(a) gezeigte Trimer, um 60° gedreht werden. Diese Situation ist in Abb. 4.14 beschrieben. Teil (a) zeigt die ursprüngliche Orientierung. In der Rasterzeile, die durch einen Pfeil markiert ist, sieht man, dass die ringförmige Struktur plötzlich unterbrochen und nach rechts verschoben ist. Nimmt man unmittelbar danach ein weiteres Bild an der gleichen Stelle auf, zeigt sich, dass der Trimer seine Adsorptionsposition geändert hat. Alle Fe-Atome sind im Uhrzeigersinn einen Brückenplatz weitergerutscht und die Anordnung entspricht der in Abb. 4.13(b). Da sich solche Bilder nur im geregelten Modus erzeugen lassen, ist keine Kraftentfaltung möglich. Die zur Manipulation erforderliche Kraft kann aber grob abgeschätzt werden. Abbildung 4.14(c) zeigt den gemittelten Kraftgradienten $k_{\text{SP}}(x)$ entlang der Scanlinie, in der der Trimer rotiert wird. Der repulsive Kontrast erreicht sein Maximum nicht. Stattdessen ist an der x -Position, bei der die Manipulation stattfindet, ein scharfer Zacken zu erkennen (Pfeil in der Abbildung). Das Maximum kann durch eine angepasste Gaußkurve rekonstruiert werden. Um einen Kraftwert berechnen zu können, muss das Abstandsverhalten des Kraftgradienten $k_{\text{SP}}(z)$ bekannt sein. Durch Anpassen der zweiten Ableitung des Morsepotentials $k_{\text{Morse}}(z)$ an eine Spektroskopiekurve $k_{\text{SP}}(z)$, erhält man den analytischen Ausdruck

$$k_{\text{Morse}}(z) = \left(0,62 + 0,6 \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{\sigma^2}\right) \exp(-\kappa z) \right) \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad . \quad (4.8)$$

Mit den Fitparametern $\sigma = 0,25 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, $\kappa = 1 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{m}}$ und $x_0 = 0,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ ergibt sich nach zweifacher Integration in z -Richtung und anschließendem Ableiten nach x eine Lateralkraft von ca. 20 pN. Geht man davon aus, dass diese Kraft über die ganze Drehstrecke von ca. 200 pm konstant ist, dann beträgt die Energiebarriere zwischen den beiden möglichen Orientierungen 25 meV. Das entspricht knapp 60 % des Wertes, der nach den DFT-Rechnungen nötig ist. Die Diskrepanz ist auf die vereinfachenden Annahmen bei der Analyse der Messdaten zurückzuführen. Zudem wird in Kapitel 5 gezeigt werden, dass die Anwesenheit der Spitze die Höhe solcher Energiebarrieren absenken kann. Dieser Effekt ist in den DFT-Rechnungen nicht berücksichtigt.

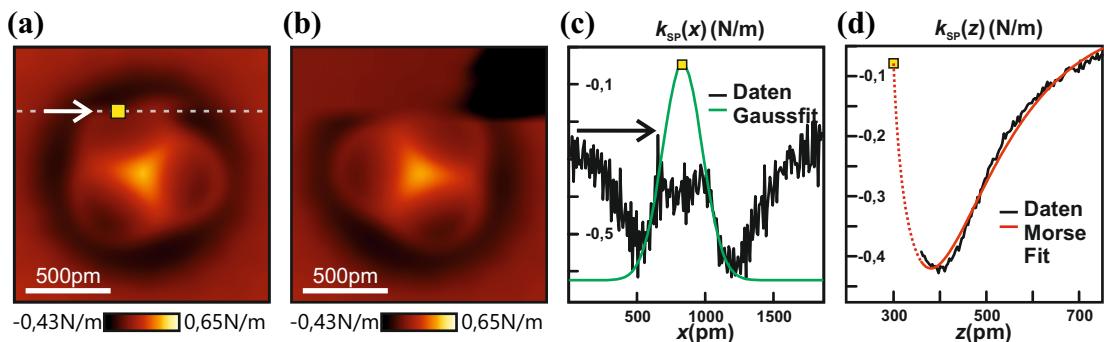


Abbildung 4.14: Spitzeninduzierte Rotation des Cu-zentrierten, symmetrischen Trimers. (a) In der durch den Pfeil markierten Scanlinie ist eine Unstetigkeit zu erkennen. (b) Im danach aufgenommenen Bild ist der Trimer um 60° gedreht. Im oberen Drittel wurde das CO-Molekül verloren und von der Spitze mitgezogen (dunkler Kontrast oben rechts). Aus den k_{SP} -Daten lässt sich die zur Rotation erforderliche Kraft abschätzen. (c) $k_{SP}(x)$ -Linienprofil. Bei dem durch einen Pfeil gekennzeichnete Zacken wird der Trimer rotiert. Ohne Rotation würde die Kurve entsprechend der angepassten Gaußkurve ansteigen. Die Position des Maximums ist in (a) durch ein gelbes Quadrat gekennzeichnet. (d) Die Kraft an diesem Ort kann aus einem Morsepotential rekonstruiert werden, dass an die Spektroskopiedaten $k_{SP}(z)$ angepasst wurde.

Das nach dem Trimer nächstgrößere Cluster ist der sog. Tetramer. Er wird durch Hinzufügen eines weiteren Atoms mittels lateraler Manipulation erzeugt. Um zu verifizieren, dass alle in Abb. 4.13 gezeigten Cluster wirklich aus drei Atomen bestehen, wurden zuvor mit CO-Spitze charakterisierte Trimere als Basis für die Konstruktion der Tetramere gewählt. Die AFM-Messungen zeigen, dass ein Tetramer, unabhängig davon, aus welchem Trimer er konstruiert wurde, durch eine Struktur aus vier Ringen [Abb. 4.15(a)] gekennzeichnet ist. Die Überlagerung des Cu-Gitters deutet auf eine Adsorption der einzelnen Atome in den fcc-Mulden hin [Abb. 4.15(b)]. Aufgrund der Gittersymmetrie existiert dieses Cluster in drei verschiedenen Orientierungen. Beim fünfatomigen Pentamer sitzen die Atome ebenfalls an den fcc-Plätzen [Abb. 4.15(c)]. Beide Cluster sind die logische Erweiterung des hcp-zentrierten Trimers, wie in Abb. 4.15(d) skizziert. Wir folgern, dass ab Clustergrößen ≥ 3 regelmäßiges Schichtwachstum einsetzt. Abbildung Abb. 4.15(e) zeigt eine durch thermische Bewegung der Adatome erzeugte Insel, die aus 15 Fe-Atomen besteht⁴⁰. Die helle Erhebung in der linken oberen

⁴⁰ Um die Oberflächendiffusion der Atome zu ermöglichen, wurde die Probe 5 min auf 20 K gehalten.

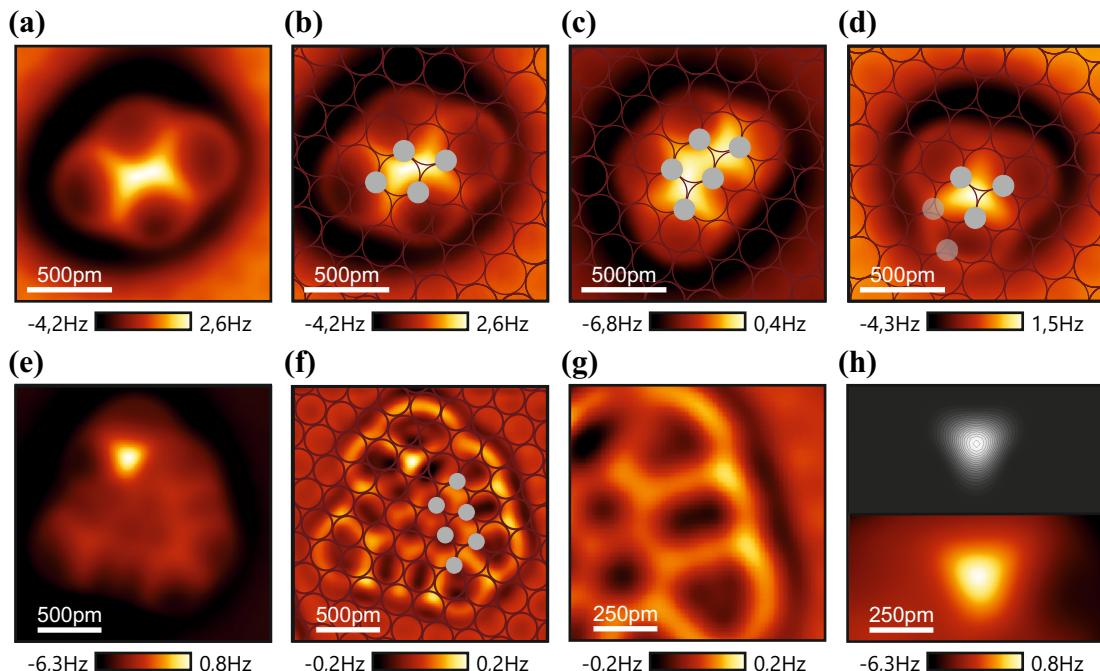


Abbildung 4.15: Kleine Fe-Cluster verschiedener Größe. (a) Tetramer. (b) Bei Tetrameren sitzen die einzelnen Fe-Atome in fcc-Mulden. (c) Pentamere sind nur in der gezeigten Struktur als planare Cluster stabil. Die einzelnen Atome adsorbieren ebenfalls in fcc-Mulden. (d) Tetra- und Pentamer sind Erweiterungen eines hcp-zentrierten Trimers. (e) Größere Inseln folgen in ihrer Form der dreizähligen Symmetrie des Substrats. Bei der hellen Erhebung, handelt es sich um ein Fe-Atom der zweiten Lage. (f) Im Laplace-gefilterten Bild mit überlagertem Gitter sind die fcc-Positionen der einzelnen Atome deutlich zu erkennen. (g) Die augenscheinlich unterschiedliche „Größe“ der Atome ist ein Artefakt der CO-Biegung. (h) Das einzelne Fe-Atom auf der Insel erscheint als repulsive Pyramide. Die zugrundeliegende Ladungsverteilung kann mit Slaterorbitalen modelliert werden.

Ecke ist ein Fe-Atom, das sich auf der Insel befindet. Um die Struktur des Clusters besser sichtbar zu machen, wird das Bild doppelt Laplace-gefiltert. In Abb. 4.15(f) lassen sich klar die fcc-Positionen der Fe-Atome erkennen. Die bereits bei der Diskussion der Trimere angesprochenen Verzerrung infolge der Verbiegung des CO-Moleküls, zeigt sich hier besonders deutlich: Die grauen Punkte in Abb. 4.15(f) sind genauso groß wie die in der ersten Zeile der Abbildung. Während sie bei den Atomen in der Mitte der Insel den dunkleren Bereich vollständig verdecken, sind es am Rand nur knapp 30 %. Die vergrößerte Darstellung 4.15(g) verdeutlicht die Größenunterschiede. Das Fe-Adatom auf der Insel erscheint in Abb. 4.15(a) als Pyramide mit dreieckiger Basis. Es hat damit eine völlig andere Gestalt als die Fe- und Cu-Adatome auf Cu(111) [Abb. 4.9]. Dies liegt vermutlich an den Eigenschaften der Fe-Insel auf Cu(111), auf dem Fe-Adatom in unterschiedlicher Weise adsorbieren können [114]. Eine genauere Untersuchung dieses Probensystems erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht. Die beobachtete, repulsive Wechselwirkung mit dreizähliger Symmetrie kann jedoch plausibilisiert werden. Wie in Abschnitt 4.2.4 lässt sich die der Pauli-Abstoßung zugrundeliegende Ladungsverteilung durch die Wahl geeigneter STOs modellieren. Das Betragsquadrat der Linearkombination der $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ und $3d_{yz}$ Orbitale

$$|\Psi(x,y,z)|^2 = \frac{\left(\sqrt{\frac{2}{9}x^3z + \frac{1}{2}x^2y^2 + \frac{1}{4}x^4 + \frac{1}{4}y^4 + \frac{1}{3}z^4 - \sqrt{2}xy^2z}\right) \frac{5}{4}r^4 \exp^{-2r\frac{Z_{\text{eff}}}{n}} \frac{Z_{\text{eff}}}{n}^{\frac{7}{2}}}{r^4\pi^2} \quad (4.9)$$

liefert, wie im oberen Teil von Abb. 4.15(h) gezeigt, in $\langle 111 \rangle$ -Richtung eine solche dreizählige Symmetrie [29]. Um eine kompaktere Darstellung zu ermöglichen, wurde $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ substituiert.

4.3.3 Vergleich zwischen Clustern und COFI-Daten

Die AFM-Bilder einzelner auf Cu(111) adsorbierten Cu- und Fe-Adatome [Abschnitt 4.2] zeigen subatomaren Kontrast in Form eines repulsiven Ringes, der das attraktive Zentrum umgibt. Für die Fe-Adatome ist dieser Ring in Richtung der nächsten Nachbarn geringfügig niedriger. Cu-Adatome auf Cu(110) weisen ebenfalls eine Modulation der Ringhöhe auf [28, 82]. Auf einer Fe-Insel erscheint ein Fe-Atom der zweiten Lage als repulsive Erhebung mit dreizähliger Symmetrie.

In den COFI-Messungen wurden neben repulsiven Ringen, auch Kraftkarten mit mehreren attraktiven Minima, welche um ein repulsives Zentrum gruppiert sind [Abb. 4.3], als subatomarer Kontrast interpretiert [22, 29]. Das Spitzenbild mit dreizähliger Symmetrie und die Kraftkarte des auf der Fe-Insel adsorbier-ten Fe-Adatoms haben zwar die gleiche Symmetrie, unterscheiden sich aber in einigen Details: Im AFM-Bild des Adatoms werden keine attraktiven Minima rund um das repulsive Zentrum beobachtet; die lateralen Abmessungen der repulsiven Erhebung sind beim Adatom deutlich geringer. Da das CO an der Spitz-e eine geringere laterale Steifigkeit besitzt als auf der Probe [100], kann der Größenunterschied nicht, wie ursprünglich vermutet [22], auf die Biegung des CO zurückgeführt werden. Kürzlich haben Modellrechnungen gezeigt, dass sich die mehrzähligen Symmetrien in den COFI-Bildern auch auf multiatomare Spitzen zurückführen lassen [127].

Der systematische Vergleich der COFI-Daten mit den Kräften, die zwischen ei-ner CO-Spitze und einem Cluster auf der Oberfläche wirken, kann in dieser Frage Klarheit schaffen. Für den Vergleich werden Daten von zwei- und dreizähligen Fe-Spitzen⁴¹, wie in [29] beschrieben, herangezogen. Die dreidimensionalen Δf -Datensätze über den Clustern werden auf ähnliche Weise wie bei der COFI-Methode aufgenommen: Die CO-Spitze wird auf einen Abstand z_0 knapp oberhalb der Manipulationsschwelle gebracht und der Regler ausgeschaltet. Nacheinander werden Aufnahmen des Clusters gemacht, wobei der Abstand nach jedem Bild um 5 pm erhöht wird. Eine automatische Korrekturoutine kompensiert verti-kale und laterale Drift. Details zu dieser Routine sind in [82] beschrieben. Für die Kraftentfaltung werden nur die kurzreichweiten Kräfte über dem Cluster berücksichtigt, Δf über dem Kupfer also gleich Null gesetzt. Um die Kräfte über dem Cluster mit denen der COFI-Messungen vergleichen zu können, muss eine ge-meinsame Abstandsreferenz gefunden werden. Diese wird wie folgt festgelegt: An der Position $(x_{\text{Zentrum}}, y_{\text{Zentrum}}, z_0)$, an der die Repulsion am größten ist, wird ein Kraft-Abstandsspektrum $F_{\text{vert}}(x_{\text{Zentrum}}, y_{\text{Zentrum}}, z)$ aufgenommen. Die z -Position des attraktiven Kraftminimums wird als Nullpunkt verwendet

$$F_{\text{vert}}(x_{\text{Zentrum}}, y_{\text{Zentrum}}, 0) = \min(F(x_{\text{Zentrum}}, y_{\text{Zentrum}}, z)) \quad . \quad (4.10)$$

⁴¹ Diese Daten wurden von Florian Pielmeier aufgenommen.

In Abb. 4.16(a) sind Daten einer zweizähligen Eisenspitze und eines Dimers in verschiedenen z -Abständen gezeigt. Spitze und Cluster weisen dieselben Signaturen in den Kraftbildern auf: Zwei attraktive Minima sind durch einen repulsiven Steg voneinander getrennt. Die Werte der Kräfte sind beinahe gleich und der Kontrast wird bei beiden Probensystemen auf ähnliche Weise mit zunehmendem Abstand schwächer. Die Spektroskopiekurven $F_{\text{vert}}(x_{\text{Zentrum}}, y_{\text{Zentrum}}, z)$ in Abb. 4.16(b), die zur Bestimmung der Abstandsreferenz verwendet wurden, zeigen für Spitze und Dimer einen nahezu identischen Verlauf. Der Vergleich von dreizähligen Spitzten und Trimeren führt zu einem ähnlichen Ergebnis [Abb. 4.16(c)]. Es zeigen sich allerdings im Bereich des Kraftminimums kleinere Abweichungen von 5 bis 10 pN [Abb. 4.16(d)].

Unsere Vergleichsmessungen zeigen, dass die in [22, 29] beobachteten Spitzensymmetrien nicht auf kristallographisch unterschiedliche Orientierungen des Spitzenzatoms zurückzuführen sind. Vielmehr handelt es sich um mit Clustern terminierte Spitzen. Dies ist plausibel, da solche Cluster aufgrund ihrer hohen Bindungsenergie sehr stabil sind. Für freie Dimere liegt diese, abhängig von der Bindungslänge, zwischen $-3,2 \text{ eV}$ und $-4,3 \text{ eV}$. Trimere sind mit $-5,3 \text{ eV}$ bis $-5,8 \text{ eV}$ noch stabiler [128].

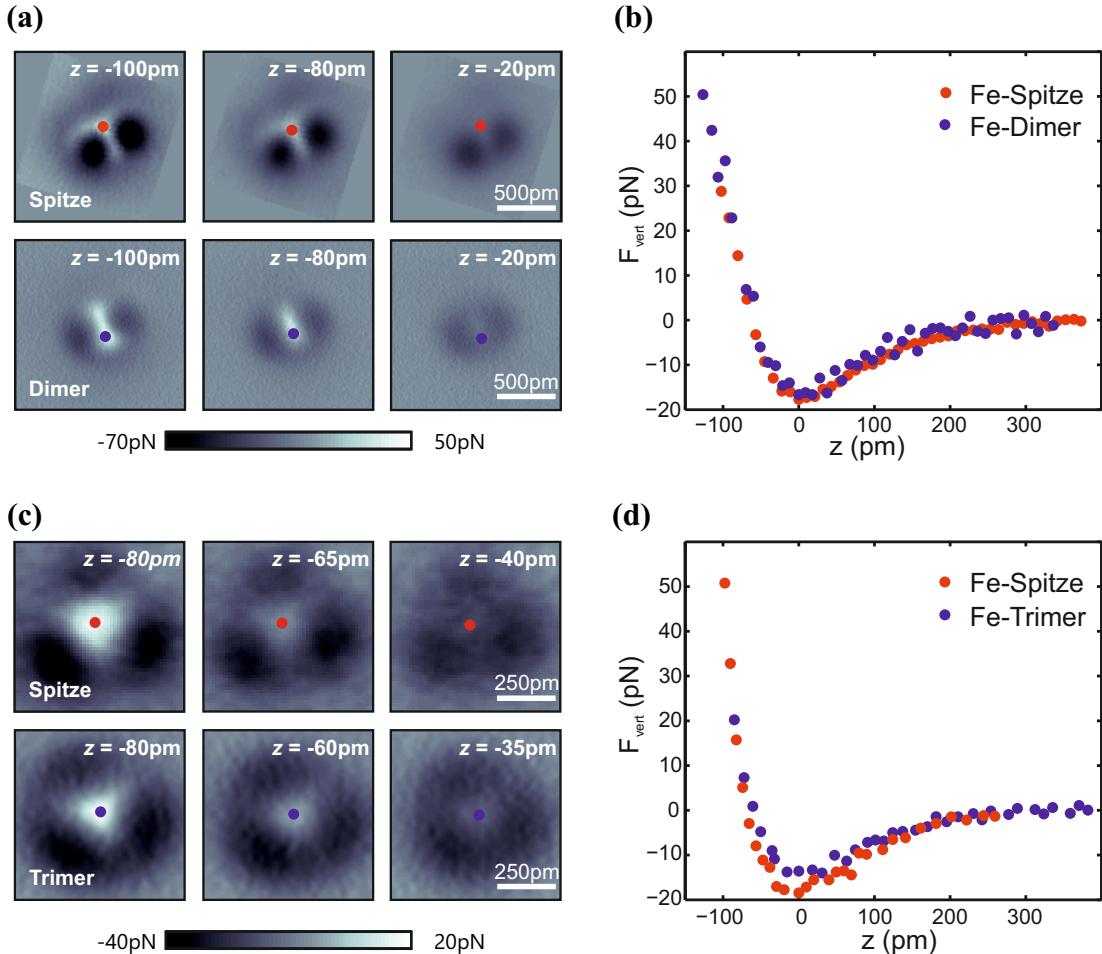


Abbildung 4.16: Vergleich von COFI-Daten und (im ungeregelten Modus mit CO-Spitze aufgenommenen) AFM-Bildern von Clustern. **(a)** Die COFI-Bilder einer zweizähligen Spitze in der oberen Zeile zeigen einen ähnlichen Kontrast wie die Kraftkarten über dem Dimer. Die eingezeichneten Höhen beziehen sich auf das attraktive Kraftminimum. **(b)** Die Kraft über dem repulsiven Steg als Funktion des Abstands ist in beiden Proben systemen identisch. **(c)** Kraftdaten einer dreizähligen Spitzes (oben) und eines Trimmers (unten). Wieder sind der Kontrast und die Gestalt der Feature sehr ähnlich. **(d)** $F_{\text{vert}}(z)$ -Kurven über dem repulsiven Zentrum der Spitzes (rot) bzw. des Trimmers (blau). Die Werte des Kraftminimums unterscheiden sich geringfügig, das Abklingverhalten ist aber gleich.

COFI-Daten von Florian Pielmeier, zweizählige Fe-Spitze: MC4_Fe110_ch_001 bis 051, aufgenommen am 13.02.2013; dreizählige Fe-Spitze: ch_Cu(111)_Fe(111)-tip_001 bis 051, aufgenommen am 09.03.2012

5 Laterale Manipulation mit charakterisierten Spitzen

Die in Präsentation der Ergebnisse in diesem Kapitel orientiert sich an:

M. Emmrich, *et al.*: *Force Field Analysis Suggests a Lowering of Diffusion Barriers in Atomic Manipulation Due to Presence of STM Tip*, Physical Review Letters **114**, 146101 (2015)

Bereits 1959 sagte Feynman die enormen Möglichkeiten voraus, die sich bieten würden, wenn man einzelne Atome so anordnen könnte, wie man will [130]. Experimentell realisiert wurde atomare Manipulation erst 30 Jahre später von Eigler und Schweizer mit einem Rastertunnelmikroskop [131]. Die Technik wurde seither - ganz im Geiste Feynmans - in einer Vielzahl von Experimenten eingesetzt:

Bei Elektronen, die auf einer Cu(111)-Oberfläche durch einen künstlichen Ring aus Fe-Atomen in ihrer Ausbreitung beschränkt sind, konnten quantisierte Energiezustände nachgewiesen werden [106]. Den vorläufigen Rekord für die kleinsten Logikgatter stellten Heinrich *et al.* [132] und Khajetoorians *et al.* [109] auf. Die Gatter von Heinrich basieren auf einer metastabilen Anordnung von CO-Molekülen, Khajetoorians machte sich die antiferromagnetische Kopplung von zu einer Kette angeordneten Fe-Atomen zunutze. Ein geringerer Abstand der Eisenatome hat eine ferromagnetische Kopplung zur Folge, welche ausgenutzt werden kann, um Quantenbits zu konstruieren [133].

Die Mechanismen, die der Manipulation zugrunde liegen, wurden zunächst nur mithilfe des Tunnelstromsignals untersucht. Aus dem periodischen Muster [Abb. 5.1], das während der Manipulation gemessen wird, konnte auf verschiedene Formen der Bewegung des Adsorbats, im folgenden Manipulationsmodi genannt,

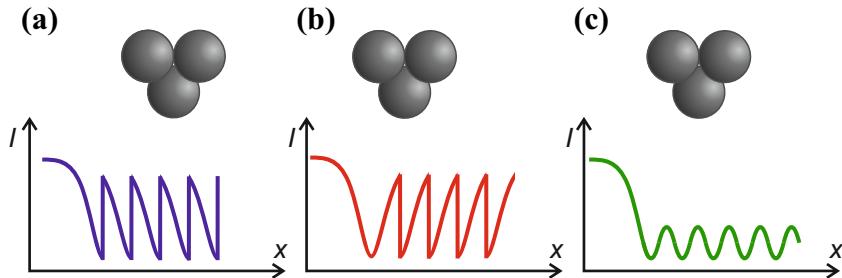


Abbildung 5.1: Die drei verschiedenen Bewegungsmodi nach [134]. (a) Schieben: Das Adsorbat bewegt sich, bevor die Spalte das Zentrum erreicht hat. Die periodischen Stufen im Strom zeigen ein Stück des linken Teils der gaußförmigen Vertiefung. (b) Ziehen: Da die Manipulation hier erst erfolgt, wenn sich die Spalte rechts des Adsorbats befindet, wiederholt sich hier ein Ausschnitt des rechten Teils der Kurve periodisch. (c) Gleiten ist eine kontinuierliche Bewegung. Im Strom sind daher keine Stufen zu sehen. Die sinusförmige Modulation wird durch das Oberflächenpotential hervorgerufen.

geschlossen werden [134]. „Schieben“ (engl. *pushing*), „Ziehen“ (engl. *pulling*) und „Gleiten“ (engl. *sliding*) konnten somit experimentell unterschieden werden. Im hier betrachteten Fall erscheint das Adsorbat (CO) als Vertiefung im Strom. Setzt die Manipulation ein, bevor das Minimum des Stroms erreicht wird, schiebt die Spalte das Adsorbat [Abb. 5.1(a)]. Befindet sich die Spalte bereits hinter dem Atom, spricht man von Ziehen [Abb. 5.1(b)]. Das Einsetzen der Manipulation ist durch eine plötzliche Änderung des Stroms gekennzeichnet, was auf eine schrittweise Bewegung des Adsorbats schließen lässt (engl. *stick-slip motion*). Fehlen solchen scharfen Kanten im Strom, wie in Abb. 5.1(c), folgt das Adsorbat kontinuierlich der Bewegung der Spalte, was als Gleiten bezeichnet wird.

Durch Analyse der Muster im Strom war es allerdings nicht möglich, die dem Manipulationsprozess zugrundeliegenden physikalischen Effekte zu identifizieren. Ternes *et al.* gelang es 2008, die Kräfte, die während der Manipulation auf das Adsorbat wirken, mit kombinierter STM/AFM zu messen [30]. Die beobachteten Zusammenhänge unterscheiden sich deutlich von den Effekten, die vom Verschieben makroskopischer Objekte, z.B. eines Stuhls bekannt sind: Um einen Stuhl zu verschieben, muss die Reibungskraft überwunden werden, welche von der Normalkraft abhängt. Verringert man die Normalkraft durch leichtes Anheben, reicht eine geringere Lateralkraft für das Verschieben aus. Für die laterale Manipulation von CO auf Cu(111) und Co auf Cu und Pt ist dies nicht zu beobachten. Die Lateralkraft, die benötigt wird, um das Adsorbat zu manipulieren, ist un-

abhängig von der Stärke der Vertikalkraft. Die gemessenen $160 \pm 30 \text{ pN}$ für die Manipulation von CO/Cu(111) entsprechen ziemlich exakt den Werten, die man theoretisch erwarten würde, wenn man ein einfaches sinusförmiges Modell des Oberflächenpotentials V_{Obf} zugrundelegt:

$$V_{\text{Obf}}(x) = \sin\left(\frac{2\pi x}{a_0}\right) \cdot \frac{E_b}{2} \quad (5.1)$$

Die Diffusionsbarriere, die zwei benachbarte Adsorptionsplätze trennt, ist mit E_b bezeichnet. Um die Lateralkraft $F_{\text{lat}}(x)$ zu erhalten, muss man Gl. (5.1) ableiten. Das Maximum dieser Ableitung entspricht dem Schwellwert der Lateralkraft F_{SW} , der aufgebracht werden muss, um das CO zu manipulieren:

$$F_{\text{SW}} = \frac{E_b \pi}{a_0} \quad (5.2)$$

Mit der entsprechenden Diffusionsbarriere $E_b = 75 \text{ meV}$ [30, 135] und dem Nächste-Nachbar-Abstand $a_0 = 255 \text{ pm}$ von Cu(111) ergibt sich ein Schwellwert $F_{\text{SW}} = 148 \text{ pN}$. Die Konsistenz der von Ternes *et al.* gemessenen Werte mit dem Modell impliziert, dass sich die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Probe durch die Anwesenheit der Spitze bei der Manipulation nicht verändert. Für die Manipulation auf Isolator- und Halbleiteroberflächen hingegen wurde eine Absenkung der Bindungsenergie in Anwesenheit der Spitze experimentell nachgewiesen [136–140]. Rechnungen deuten darauf hin, dass dies auch auf Metalloberflächen der Fall sein sollte und die Stärke des Effekts von der Terminierung der verwendeten Spitze abhängt [141, 142]. In diesem Kapitel wird das Verhalten verschiedener Spitzen bei der Manipulation von CO/Cu(111) untersucht. Um die Terminierung der verwendeten Spitzen zu bestimmen, verwenden wir die COFI-Methode [22], die bereits in Abschnitt 4.1.2 eingeführt wurde. Durch Verändern der Manipulationsrichtung erhält man Aufschluss über den Einfluss der Symmetrie des Kraftfelds der Spitzenspitze auf die Manipulation. Monomerspitzen mit unterschiedlichem Kraft-Abstandprofil $F_{\text{vert}}(z)$ [29] erlauben es, die theoretischen Vorhersagen experimentell zu überprüfen.

5.1 Messung von Manipulationskräften

Die meisten hier gezeigten Messungen erfolgten mit dem in Kapitel 3 vorgestellten kombinierten Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskop im Frequenzmodulationsmodus [27]. Die Schwingungsamplitude betrug 50 pm, um eine hohe Sensitivität für kurzreichweite Kräfte zu gewährleisten [41]. Zunächst wurde eine Cu(111)-Probe durch mehrfache Sputter- und Ausheilzyklen von Verunreinigungen befreit und in das Mikroskop transferiert. Kontrollierte Kollisionen (engl. *poking*) der Wolframspitze des Sensors mit der sauberen Cu(111)-Oberfläche schärften die Spitze. Mit einem Partialdruck von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar wurde fünf Minuten lang CO auf die Probe aufgebracht. Die Temperatur stieg in dieser Zeit von 7,5 K auf 15 K. Vor den eigentlichen Messungen bestimmten wir die Orientierung des Kupferglitters mit einer CO-funktionalisierten Spalte [23, 113, 143] und legten das Molekül danach wieder ab. Danach wurden dreidimensionale Δf -Daten über dem CO aufgenommen und daraus die sogenannten COFI-Bilder [22] berechnet [105]. Ganz allgemein lassen sich diese in zwei Kategorien einteilen: Monomerspitzen zeigen ein attraktives Zentrum, das von einem repulsiven Ring umgeben ist. Clusterspitzen besitzen je nach Clustergröße zwei oder mehr attraktive Minima, die durch repulsive Bereiche voneinander getrennt sind. In der Praxis ist die Spitzenachse gegenüber der Flächennormalen der Probe verkippt. Die COFI-Bilder weisen dadurch eine gewisse Asymmetrie auf.

Da CO auf Kupferplätzen adsorbiert [144, 145] und der energetisch günstigste Manipulationspfad über einen Brückenplatz führt, wurde das Manipulationsverhalten in Nächste-Nachbar-Richtungen untersucht. Dazu wurden aufeinanderfolgende Linienscans im ungeregelten Modus durchgeführt. Der Rückwärtsscan erfolgte in 50 pm größerem Abstand zur Probe, um sicherzustellen, dass nur in Vorwärtsrichtung manipuliert wird. Beim darauffolgenden Vorwärtsscan wurde die Spitze um 55 pm angenähert, sodass sie sich 5 pm näher an der Probe befand, als beim vorherigen Durchlauf. Diese Prozedur wurde bis zum Einsetzen der Manipulation wiederholt. Der Messablauf ist in Abb. 5.2 schematisch dargestellt.

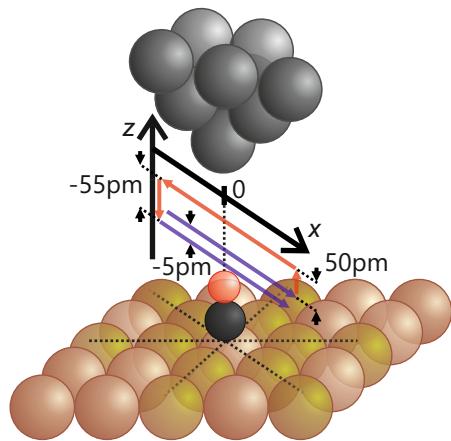


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Messroutine. Eine metallische Spitze mit bekannter Symmetrie wurde entlang einer 3 nm langen Linie über ein CO-Molekül geführt. Auf dem Rückweg wurde der vertikale Abstand um 50 pm vergrößert, um sicherzustellen, dass nur in Vorwärtsrichtung manipuliert wird. Für den nächsten Vorwärtsscan wurde der Abstand um 55 pm verringert (also um 5 pm bezüglich des vorherigen Vorwärtsscans), bis das CO manipuliert wird. Die Nächste-Nachbar-Richtungen, in die die Manipulationsexperimente durchgeführt wurden, sind als schwarz gepunktelte Linien eingezeichnet.

Folgt man dieser Messroutine, erhält man Δf - und Tunnelstromprofile als Funktion der horizontalen Spitzenposition x . Aus den Δf -Daten lassen sich Vertikalkraft, Energie und Lateralkraft berechnen, wie in Abb. 5.3 beispielhaft für eine Monomerspitze gezeigt. Um eine von der gewählten Biasspannung unabhängige Größe zu erhalten, verwendet man anstelle des Stroms die Leitfähigkeit $G = I/U$ in Einheiten des Leitungsquantums $G_0 = 2e^2/h$ [30].

Bei großen Abständen zwischen Spitz und Probe weisen Vertikalkraft und Leitfähigkeit [Abb. 5.3(a) und (b)] eine nahezu symmetrische Mulde auf. Die Minima der beiden Kurven liegen jedoch an unterschiedlichen x -Positionen, was auf eine Verkipfung der Spitz hindeutet. Mit abnehmendem Abstand werden beide Kurven zunehmend asymmetrisch. Das Einsetzen der Manipulation zeigt sich in der Leitfähigkeit durch ein periodisches Muster (rechts der gestrichelten roten Linie in Abb. 5.3(b)). Ab diesem Punkt ist keine Kraftentfaltung mehr möglich, da nicht-konservative Kräfte auftreten. Das Linienprofil weist bereits, bevor das CO manipuliert wird, Unregelmäßigkeiten in Form kleiner Oszillationen auf, sodass fraglich ist, ob die Kraftentfaltung in diesem Bereich noch eingesetzt werden kann.

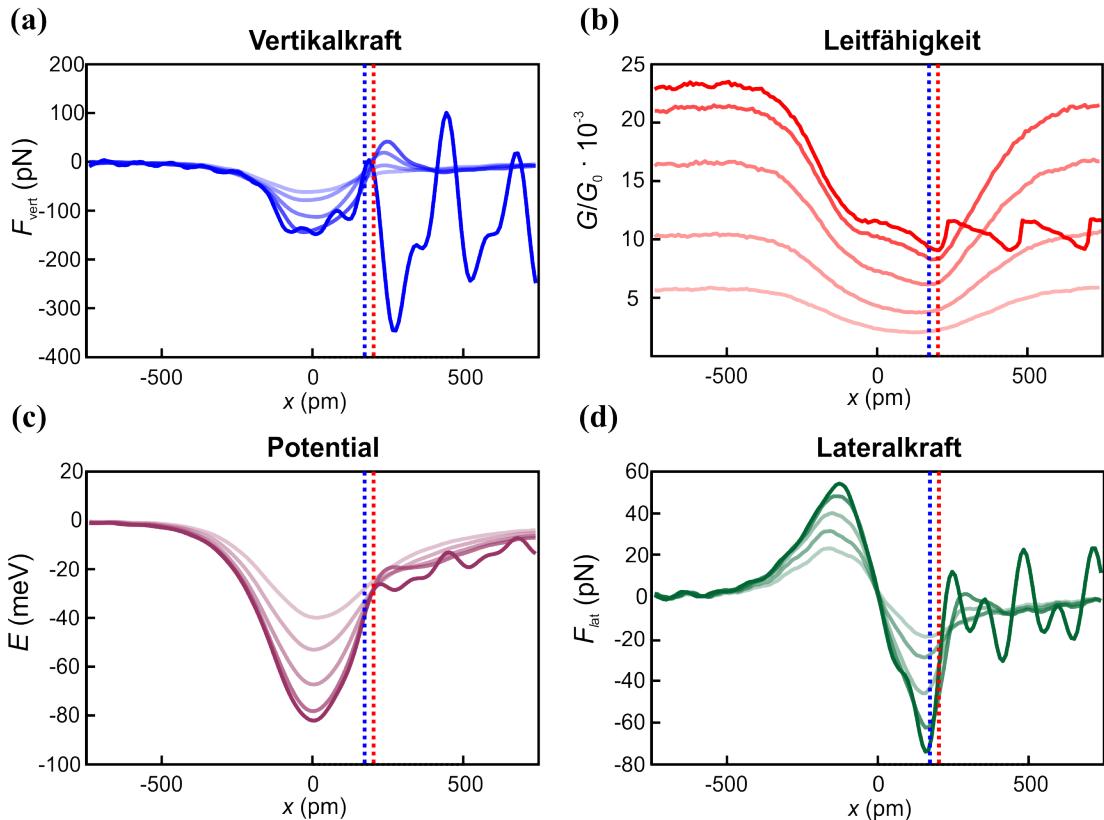


Abbildung 5.3: Abstandsabhängigkeit der einzelnen Messgrößen. Hellere Kurven wurden bei einem größeren Abstand von Probe und Spalte aufgenommen. (a) Profil der vertikalen Kraftkomponente einer Monomerspitze. Der repulsive Ring ist aufgrund der Verkippung der Spalte nur auf der rechten Seite ausgeprägt. Sobald die Manipulation einsetzt (gestrichelte blaue Linie), lassen sich die Kräfte nicht mehr entfalten. (b) Leitfähigkeit in Einheiten den Leitungsquantums $G_0 = 2e^2/h$. Mit abnehmendem Abstand zwischen Spalte und Probe wird die ursprünglich gaußförmige Vertiefung, die die Position des Moleküls im STM-Kanal markiert, zunehmend asymmetrisch und das Minimum der Kurve verschiebt sich nach rechts. (c) Durch nochmaliges Integrieren der Vertikalkraft in z -Richtung erhält man die potentielle Energie zwischen Probe und Spalte. (d) Die Ableitung der Energie in horizontaler Richtung ist die Lateralkraft, die auf die Spalte wirkt. Die Vorzeichenkonvention ist wie folgt: positive Kräfte ziehen die Spalte nach rechts, negative nach links. Die Kräfte, die auf das CO wirken, zeigen in die entgegengesetzte Richtung. Verkippen der Spalte haben unterschiedlich hohe Extrema zur Folge, d.h. der zur Manipulation erforderliche Grenzwert der Lateralkraft F_{SW} wird in diesem Fall nur von einem Extremum erreicht (hier dem negativen).

Im Folgenden werden die Kräfte daher immer aus dem letzten Linienprofil vor der Manipulation bestimmt (Spitzenhöhe $z_{\text{man}} + 5 \text{ pm}$). Die Integration der vertikalen Kraft in z -Richtung liefert das Potential [Abb. 5.3(c)]. Aus diesem erhält man durch Ableiten in x -Richtung die laterale Kraftkomponente [Abb. 5.3(d)]. Ein positives Vorzeichen bedeutet dabei, dass die Kraft, die auf die Spitze wirkt, nach rechts gerichtet ist; bei einem Negativen wirkt sie nach links. Aus Sicht des COs verhält es sich gerade umgekehrt: Positive Kräfte weisen nach links, negative nach rechts. Bei verkippten Spitzen erreichen Minimum und Maximum nicht die gleichen Kraftwerte. Im hier gezeigten Beispiel überschreiten zuerst negative Kräfte den nötigen Schwellwert. Da sich die Spitze zu diesem Zeitpunkt bereits auf der rechten Seite des COs befindet, wird das Molekül von der Spitze gezogen. Vergleicht man allerdings das Muster in der Leitfähigkeit [Abb. 5.3(b)] mit den in [134] beschriebenen und in Abb. 5.1 dargestellten Mustern, kommt man zu dem Schluss, dass das Molekül geschoben wird. Grund dafür sind die verschiedenen Positionen von Kraft- und Leitfähigkeitsminimum. Ersteres liegt bei $x = 0 \text{ nm}$, zweiteres bei $0,2 \text{ nm}$ und damit rechts des Wertes $x = 0,15 \text{ nm}$, bei dem die Manipulation einsetzt. Die korrekte Manipulationsmode lässt sich also nur aus den Kraftsignalen bestimmen.

5.2 Einfluss der Spitzensymmetrie

In diesem Kapitel wird das Manipulationsverhalten in Abhängigkeit von der Symmetrie der verwendeten Spitze untersucht. Um die Ergebnisse der Messungen richtig zu interpretieren, muss man eine Besonderheit der COFI-Bilder beachten: Bei diesem Verfahren wird die Spitze von dem auf der Probenoberfläche adsorbierten CO abgebildet. Anders gesprochen, tauschen Probe und Spitze ihre Rolle. Bewegt man die Spitze von links nach rechts über das Molekül, wie in Abb. 5.4 dargestellt, wird zuerst der rechte, dann der linke Teil der Spitze vermessen. Das COFI-Bild ist daher das am CO punktgespiegelte Abbild des realen Kraftfeldes.

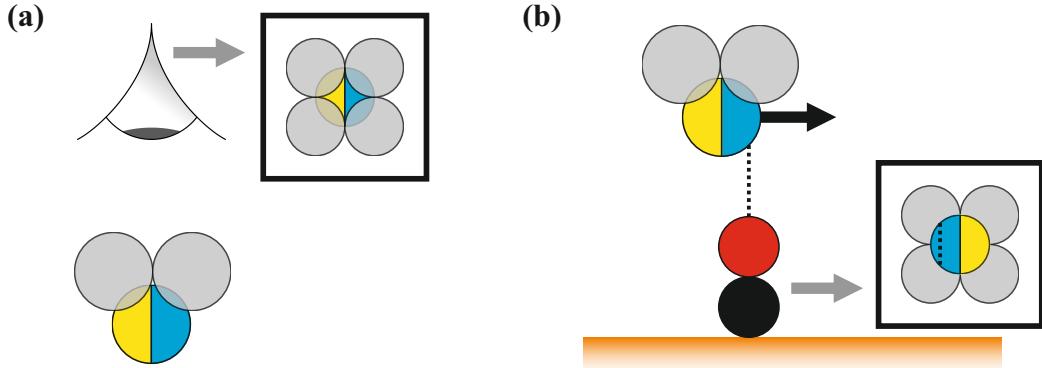


Abbildung 5.4: (a) Betrachtet man das fiktive Kraftfeld (gelb/blau) der unten links gezeigten Spitze von oben erhält man die im Kasten dargestellte Draufsicht. (b) Bei der COFI Methode wird die Spitze von einem ortsfesten CO Molekül abgebildet. Führt man die Spitze von links nach rechts über das CO, „sieht“ es zuerst den rechten, blauen Teil der Spitze, danach erst den linken, gelben. Das resultierende COFI Bild zeigt also das am Zentrum des CO punktgespiegelte Kraftfeld der Spitzenspitze.

Die spitzensymmetrieabhängige Manipulation wird beispielhaft an einer Monomerspitze und einer dreizähligen Clusterspitze (Trimerspitze) untersucht. Anhand ihrer Kraft-Abstands-Kurve $F_{\text{vert}}(z)$ über dem Zentrum des CO [Abb. 5.5(a)], lässt sich diese Monomerspitze als Cu(100)-Spitze identifizieren [29]. Die $F_{\text{vert}}(z)$ -Kurve der Trimerspitze in Abb. 5.5(b) weist einen Verlauf auf, der in [29] als W(111)-Terminierung interpretiert wurde. Obwohl die Ergebnisse aus Kapitel 4 zeigen, dass diese Interpretation falsch ist, können Spitzen mit ähnlichen Eigenschaften über ihre charakteristischen $F_{\text{vert}}(z)$ -Kurven identifiziert werden. Die betrachtete Monomerspitze ist verkippt, da in Abb. 5.5(a) der repulsive Ring in der oberen rechten Ecke stärker ausgeprägt ist.

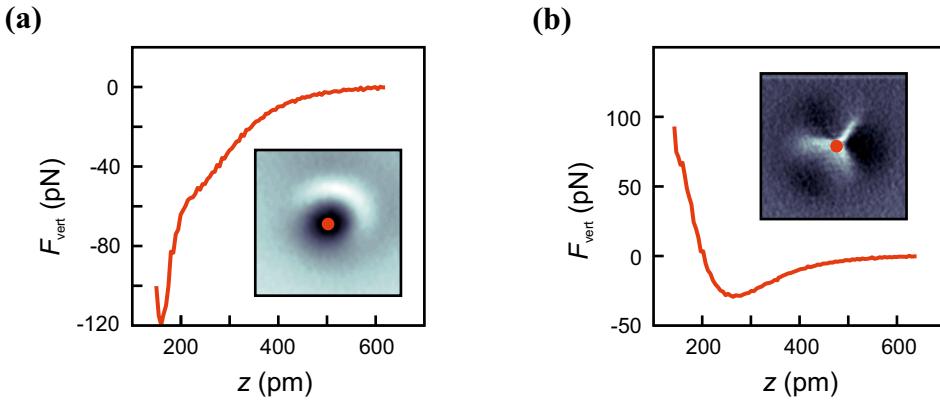


Abbildung 5.5: (a) Abstandsabhängigkeit der Vertikalkraft $F_{\text{vert}}(z)$ über dem Zentrum der verwendeten Monomerspitze. Die Kurve weist einen Verlauf auf, der dem einer Cu(100)-Spitze entspricht [29]. (b) Kraftspektrum der Trimerspitze. Eine solche Kurve wurde in [29] als W(111)-Spitze interpretiert.

Die Kippachse der Spitze ist in Abb. 5.6(a) gelb gestrichelt eingezeichnet, die möglichen Manipulationspfade in Richtung der nächsten Nachbarn schwarzweiß. Bei Manipulationen entlang der $[01\bar{1}]$ -Achse in die Richtungen x_A und x_B sollte die Verkipfung den stärksten Einfluss haben. In Richtung x_C hingegen ist das COFI-Bild nahezu symmetrisch bezüglich des Zentrums des Moleküls. Die Daten in Abb. 5.6(b) zeigen die Vertikalkraft in der Höhe $z_{\text{man}} + 5 \text{ pm}$. Der Verlauf der Kurven spiegelt die Symmetrie in die jeweilige Richtung wider. Das Linienprofil der Leitfähigkeit [Abb. 5.6 (c)] gibt Aufschluss, ob die Manipulation erfolgreich war: In die Richtungen x_A und x_C liegt die Leitfähigkeit nach Überqueren des CO bei etwa $0,01 G_0$ und es ist ein periodisches Muster zu erkennen. Das Molekül folgt also der Bewegung der Spitze nach rechts. Anders verhält es sich in Richtung x_B : Hier wird das Minimum nicht erreicht und ein Vergleich mit den Kurven in Abb. 5.3(b) zeigt, dass ein Stück der flachen Mulde fehlt. Ein Blick auf die zugehörigen Profile der Lateralkraft [Abb. 5.6(d)] ermöglicht ein besseres Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse. Aufgrund der verkippten Spitze erreichen in Richtung x_A und x_B Minimum und Maximum betragsmäßig verschiedene Werte (62 pN bzw. 48 pN). Das Extremum, das zuerst die Schwellkraft F_{SW} aufbringen kann, manipuliert das CO. In Richtung x_A ist dies das Minimum, in die Gegenrichtung x_B das Maximum. Das Molekül bewegt sich daher für diese zwei Manipulationen in verschiedene Richtungen. Bei Bewegungen nach links

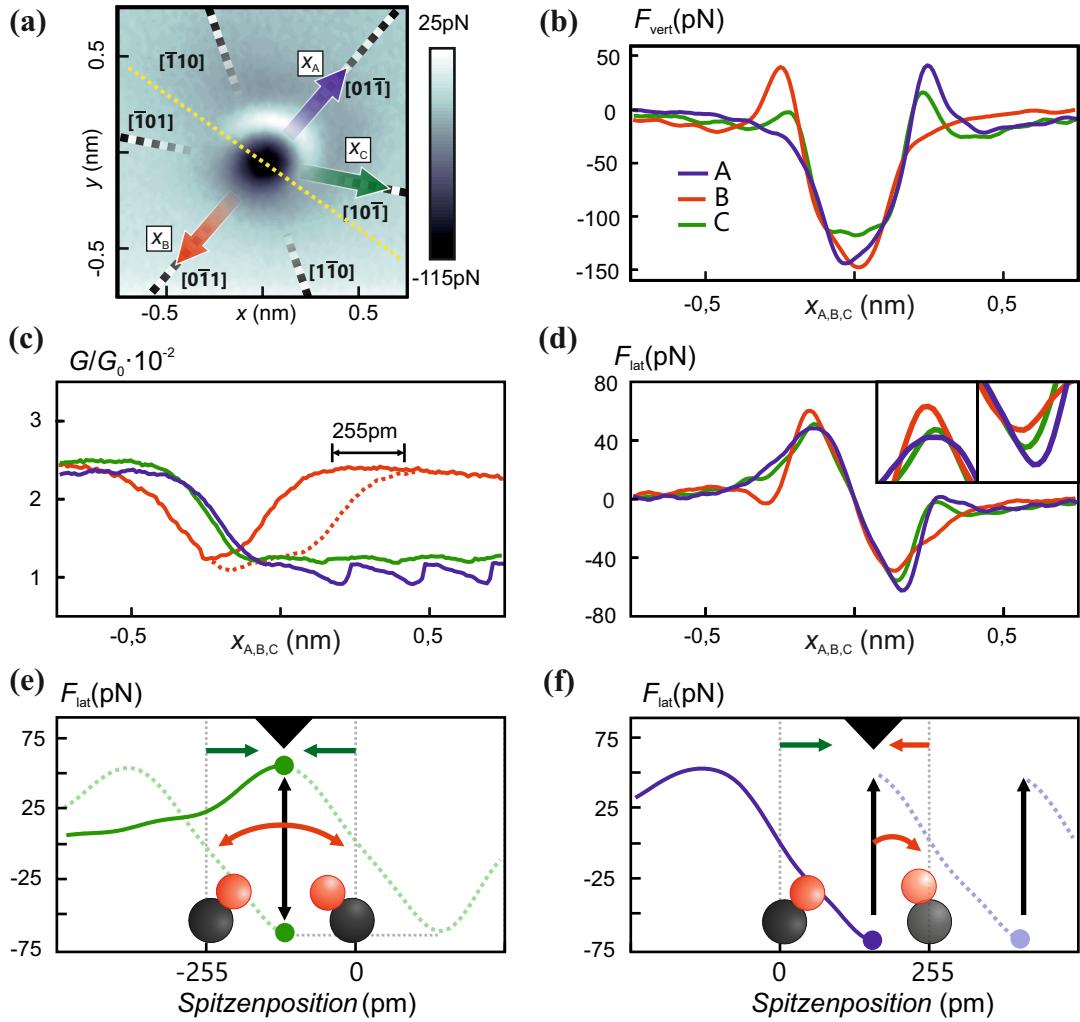


Abbildung 5.6: (a) Richtungsabhängige Manipulation mit einer Monomerspitze. Die Kippachse verläuft entlang der gelb gestrichelten Linie. Mögliche Manipulationspfade zeigen in die schwarzweiß markierten $\langle\bar{1}10\rangle$ -Richtungen. Die hier betrachteten Richtungen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. (b) Die Richtungen x_A und x_B weisen ein asymmetrisches Kraftprofil auf, der fast parallel zur Kippachse verlaufende Pfad x_C ein symmetrisches. (c) Die Manipulation ist an dem charakteristischen Muster in der mittleren normalisierten Leitfähigkeit G/G_0 [30] zu erkennen. Die Stufen deuten auf eine erfolgreiche Manipulation in Richtungen x_A und x_C hin. In Richtung x_B springt das CO einen Gitterplatz auf die Spitze zu. (d) Die Sequenz der Höhen bzw. Tiefen der Maxima und Minima spiegelt die Symmetrie in die jeweilige Richtung wider. In Richtung x_B wird F_{SW} von Lateralkräften mit positivem Vorzeichen überwunden, was die Bewegung nach links erklärt. (e) Beim Gleiten befindet sich das CO unter der Spitze, da F_{SW} gleichzeitig von Lateralkräften mit positivem und negativem Vorzeichen überschritten wird. (f) Ziehen tritt bei verkippten Spitzen auf, bei denen die Kräfte stärker sind, die in Bewegungsrichtung der Spitze zeigen.

wird es um nur einen Gitterplatz verschoben, da auf dem neuen Adsorptionsplatz die Wechselwirkung mit der Spitze zu gering für eine weitere Manipulation ist. Für symmetrische Richtungen wie x_C sind beide Extrema betragsmäßig gleich hoch (55 pN bzw. 56 pN) und überschreiten F_{SW} bei der gleichen Spitzenhöhe z . Das daraus resultierende Gleiten des Moleküls wird in Abb. 5.6(e) schematisch gezeigt: Das CO befindet sich zunächst an der Position 0 und die Spitze wird von links angenähert. Bei einer bestimmten Spitzenposition ist die nach links gerichtete Kraft auf das CO größer als F_{SW} und das Molekül bewegt sich unter der Spitze durch nach links. Auf dem neuen Adsorptionsplatz wirkt eine nach rechts gerichtete Kraft, die wiederum zur Manipulation ausreicht. Das CO ist unter der Spitze gefangen. Eine Vorzugsrichtung erhält die Manipulation durch die Bewegung der Spitze. Im Gegensatz dazu ist bei verkippten Spitzen die Bewegungsrichtung durch die Asymmetrie des Kraftfelds bestimmt. Im Falle von ziehender Manipulation, wie in Abb. 5.6 gezeigt, überwiegen nach rechts gerichtete Kräfte. Wird F_{SW} überschritten, bewegt sich das Molekül einen Gitterplatz nach rechts auf die Spitze zu. Dort bleibt es liegen, bis sich die Spitze wieder soweit entfernt hat, dass wieder $|F_{lat}| > F_{SW}$ gilt und der Kreislauf von neuem beginnt.

Clusterspitzen zeichnen sich durch mehrere attraktive Minima aus, die um ein repulsives Zentrum angeordnet sind. Die in Abb. 5.7(a) gezeigte Trimerspitze wurde ausgewählt, da die repulsiven Strahlen in Richtung der möglichen Manipulationspfade weisen. Für solch eine Spitze existieren zwei qualitativ unterschiedliche Manipulationsrichtungen. In Richtung x_A ist die Wechselwirkung wegen des in $[0\bar{1}1]$ -Richtung weisenden Kraftminimums zunächst attraktiv, dann folgt der sichelförmige repulsive Teil und schließlich der ebenfalls repulsive Steg. In die Gegenrichtung x_B trifft zunächst der Steg auf das CO. Im Linienprofil der Vertikalkraft [Abb. 5.7(b)] sind allerdings für beide Richtungen attraktive Bereiche links und rechts des repulsiven Zentrums zu erkennen. Dies liegt daran, dass das CO aufgrund seiner geringen lateralen Steifigkeit [100] vom repulsiven Steg seitlich in eins der attraktiven Minima abrutscht. Die Leitfähigkeit [Abb. 5.7(c)] in Richtung x_A zeigt periodische Stufen, die auf eine Schiebebewegung hindeuten [134]. In die umgekehrte Richtung steigt die Leitfähigkeit sprunghaft an, bevor die Spitze das Minimum von G erreicht. Aus der erhöhten Leitfähigkeit

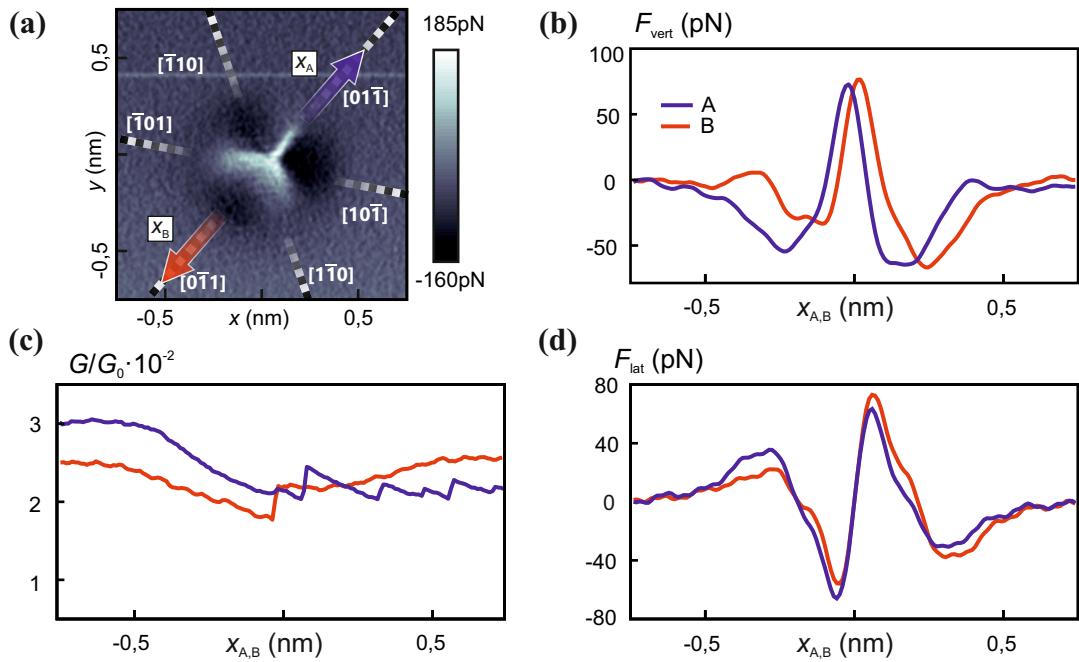


Abbildung 5.7: (a) Mit einer Trimerspitze wurden Manipulationsexperimente in die Richtungen x_A und x_B durchgeführt, um den Einfluss des sichelförmigen repulsiven Spitzenteils zu untersuchen. (b) Die Profile der Vertikalkraft beider Richtungen weisen links und rechts des Zentrums attraktive Minima auf, da das CO aufgrund seiner geringen Steifigkeit [100] nicht stabil über den repulsiven Steg geführt werden kann. (c) Die Bewegung des COs ist an Diskontinuitäten in der mittleren normalisierten Leitfähigkeit G/G_0 [30] zu erkennen. Nur wenn der sichelförmige Teil zuerst auf das Molekül trifft, kann es erfolgreich manipuliert werden. Andernfalls wird es zur Seite weggedrückt. (d) Die lateralen Kräfte werden im Wesentlichen vom scharfen repulsiven Zentrum der Spitze hervorgerufen. Die Sequenz von Maximum und Minimum ist im Vergleich zur Monomerspitze vertauscht und die Kräfte, die auf das CO wirken, weisen immer von der Spitze weg. Die einzige mögliche Manipulationsmode ist daher Schieben.

am ursprünglichen Ort des COs kann geschlossen werden, dass es durch die Spitze zur Seite geschoben wurde. Die Lateralkraft [Abb. 5.7(d)] bestätigt, dass der Bewegungsmodus in beide Richtungen Schieben ist. Die Manipulation setzt ein, bevor die Spitze das Zentrum des Moleküls überquert. Da die Lateralkraft dort ein negatives Vorzeichen hat, wird das Molekül nach rechts von der Spitze abgestoßen. Eine kontrollierte Manipulation ist nur möglich, wenn das CO an seitlichen Bewegungen gehindert wird, wie es durch den sichelförmigen Teil der Spitze und das attraktive Minimum davor in Richtung x_A der Fall ist.

5.3 Höhe der zur Manipulation erforderlichen Kraft

Für die in Abschnitt 5.2 gezeigten Manipulationsexperimente liegt die zur Manipulation erforderliche Kraft deutlich unter den 148 pN, die man nach dem sinusförmigen Potential aus Gl. (5.1) erwarten würde. Die angegebenen Kraftwerte stammen aus den Linienprofilen, die bei $z_{\text{man}} + 5 \text{ pm}$ aufgenommen wurden, da die tatsächlich wirkende, höhere Kraft der Entfaltung nicht zugänglich ist [siehe Abb. 5.8(a)]. Eine Abschätzung der Lateralkraft in der Höhe z_{man} kann aber getroffen werden. Dazu trägt man die Werte des Extremums der Lateralkraft, das für die Manipulation verantwortlich ist, gegen die Spitzenposition z auf. Abbildung 5.8(b) zeigt, dass diese Kurve eine exponentielle Abstandsabhängigkeit besitzt. Extrapoliert man den Fit an diese Daten nach z_{man} , erhält man einen oberen Grenzwert für die bei der Manipulation wirkende Kraft.

Dieser Grenzwert ist zwischen 10 und 15 % größer als die in der Höhe $z_{\text{man}} + 5 \text{ pm}$ gemessene Kraft. Die Abweichung zu Ref. [30] kann so also nicht erklärt werden. Um der Ursache für die niedrigen Manipulationskräfte auf den Grund zu gehen, wurde der Einfluss verschiedener Faktoren systematisch untersucht. Die meisten der verwendeten Spitzen können bestimmten Kategorien zugeordnet werden: Dazu werden $F_{\text{vert}}(z)$ -Kurven über einem auf der Cu-Oberfläche adsorbierten CO aufgenommen. Aus dem Verlauf der Kurve, vor allem aber aus der Tiefe des attraktiven Kraftminimums kann auf die Terminierung der Spitze geschlossen werden [29]: Die Tiefe des Minimums beträgt -130 bis -150 pN für Cu(100)- und -230 bis -250 pN für W(100)- bzw. Fe(100)-Spitzen.

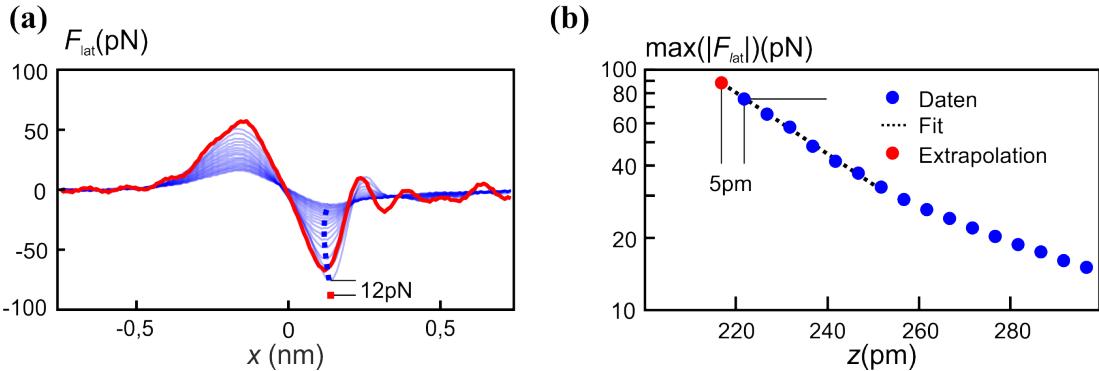


Abbildung 5.8: (a) Profile der Lateralkraft für verschiedene Abstände der Spitze. Die rote Kurve ist bei z_{man} aufgenommen. Das Minimum dieser Kurve liegt höher als das der Vorausgehenden, da hier bereits nicht konservative Kräfte wirken und die Kraft nicht mehr entfaltet werden kann. (b) Die maximale laterale Kraft steigt mit abnehmender vertikaler Spitzenposition exponentiell an. Eine obere Schranke für F_{SW} erhält man durch Extrapolation des Fits an die nächsten fünf Datenpunkte nach z_{man} .

Trägt man diese Werte gegen die zur Manipulation erforderliche Kraft wie in Abb. 5.9(a) auf, zeigt sich, dass F_{SW} mit zunehmender Tiefe des Kraftminimums steigt. Für Minima um -600 pN, wie sie die in [30] verwendeten Ir-Spitzen [62, S. 191-215] aufweisen, erhält man durch Extrapolation dieses Trends Lateralkräfte im Bereich der gemessenen Werte von 160 pN.

Die Manipulation kann also im Allgemeinen nicht allein auf das Wirken von lateralen Kräften zurückgeführt werden. In Gegenwart der Spitze wurde ein Absenken der Diffusionsbarriere theoretisch vorhergesagt. Die Stärke dieses Effekts hängt von der Terminierung der Spitze ab [141, 142]: Die Energiebarriere, die bei der Manipulation eines Cu-Adatoms auf Cu(111) überwunden werden muss, ist 267 meV hoch. Positioniert man eine Cu(100)-Spitze 275 pm über dem Adatom, sinkt sie auf 61 meV. Besteht die Spitze hingegen aus Pt, beträgt die Barrierenhöhe 180 meV [142]. Die vordersten Spitzenatome sowie das Adatom und die Atome des Cu-Substrats in unmittelbarer Nachbarschaft relaxieren ca. 50 pm im Vergleich zu ihrer ungestörten Ruhelage. Die lineare Superposition der Wechselwirkungsenergie zwischen Spitze und CO-Molekül $V_{\text{Spitze-CO}}$ und der Potentiallandschaft des CO auf der Oberfläche V_{Obf} beschreibt das System nicht vollständig:

$$V_{\text{total}}(x) \neq V_{\text{Spitze-CO}}(x + x_{\text{Spitze}}) + V_{\text{CO-Cu}}(x)$$

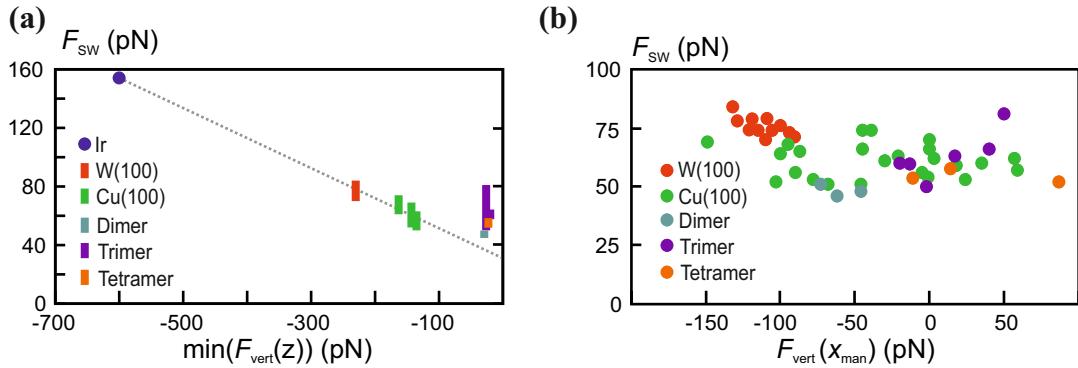


Abbildung 5.9: (a) Die zur Manipulation erforderliche Lateralkraft F_{sw} als Funktion der Tiefe des attraktiven Kraftminimums $\min(F_{\text{vert}}(z))$ der jeweiligen Spitze. Die Kraftminima wurden aus $F_{\text{vert}}(z)$ -Kurven über dem Zentrum des COs bestimmt. Spitzen, die eine stärkere attraktive Wechselwirkung aufweisen, benötigen mehr Kraft zur Manipulation. Bei Clusterspitzen ist keine Korrelation festzustellen. (b) F_{sw} hängt nicht von der Vertikalkraft ab, die während der Manipulation wirkt.

Zusätzlich muss das Schwächen der CO-Cu-Bindung berücksichtigt werden:

$$V_{\text{total}}(x) = \underbrace{V_{\text{Spitze-CO}}(x + x_{\text{Spitze}}) + V_{\text{Spitze CO-Cu Bindung}}(x + x_{\text{Spitze}})}_{\text{Messgröße}} + V_{\text{CO-Cu}}(x)$$

Unsere Messungen bestätigen, dass die zur Manipulation erforderliche Kraft und damit die Höhe der Diffusionsbarriere von der verwendeten Spitze abhängt. Für Cu(100)-Spitzen beträgt $F_{\text{sw}} = 61 \pm 6 \text{ pN}$, für W(100)-Spitzen $76 \pm 2 \text{ pN}$ und für Ir-Spitzen nach [30] $160 \pm 30 \text{ pN}$. Bei der Verwendung von Clusterspitzen wird unabhängig von der Größe des Clusters eine Kraft von $57 \pm 7 \text{ pN}$ benötigt.

Wie schon bei der Ir-Spitze beobachtet [30], trägt die Vertikalkraft nicht zur Manipulation bei: In Abb. 5.9(b) ist F_{sw} gegen die vertikale Kraft aufgetragen, die beim Eintreten der Manipulation wirkt. Abhängig von Spitze und Richtung fluktuieren die Werte von F_{sw} um 65 pN und korrelieren nicht mit der vertikalen Kraftkomponente. Die frustrierte Translationsmode von CO auf Cu(111) hat eine Energie von 4 meV [132]. Diese Mode kann durch inelastisch tunnelnde Elektronen angeregt werden [111, 146, 147]. Um den Einfluss solch inelastischer Prozesse zu untersuchen, wurden Manipulationsexperimente in eine feste Richtung durchgeführt, wobei verschiedene Biasspannungen zwischen 1 mV und 10 mV verwendet wurden. Nach Abb. 5.10(a) hängt F_{sw} in diesem Bereich nicht von der Biasspannung ab. Inelastische Anregungen der frustrierten Translationsmode haben also

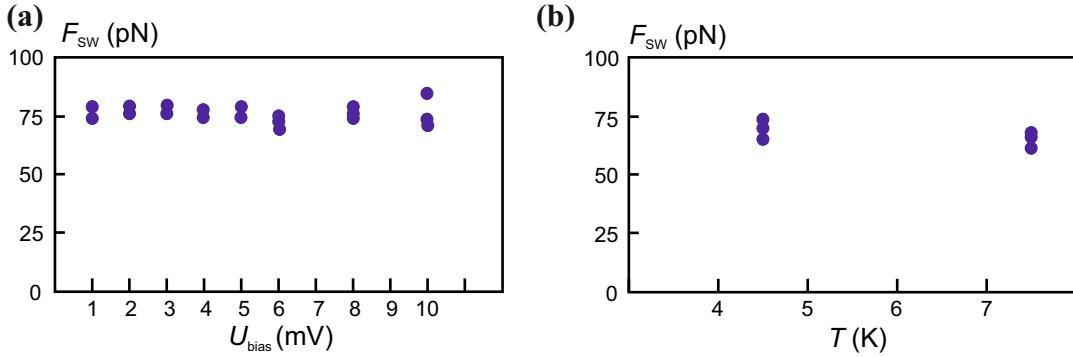


Abbildung 5.10: (a) Im Bereich zwischen 1 mV und 10 mV hängt die Lateralkraft, die zur Manipulation aufgebracht werden muss, nicht von der Biasspannung ab. (b) Bei 7,5 K sind 5 pN weniger Kraft zur Manipulation erforderlich als bei 4,5 K.

keinen Einfluss auf die Manipulation.

Auch die Temperatur der Probe beeinflusst die Höhe der zur Manipulation erforderlichen Kraft. Diffusionsprozesse haben eine exponentielle Temperaturabhängigkeit, die mit dem Arrheniusgesetz beschrieben werden kann. Heinrich *et al.* stellten beispielsweise bei ihrem Molekulkaskaden-Experiment [132] fest, dass bei einem Verbund aus drei CO-Molekülen, die sich in einer metastabilen abgewinkelten Anordnung (engl. *chevron configuration*) befinden, die Zerfallsrate ab ca. 6,5 K stark temperaturabhängig ist. Die hier vorgestellten Messungen wurden bei 7,5 K durchgeführt, die in [30] bei 5 K. Die niedrigen Werte für F_{sw} könnten daher auf die höhere Temperatur zurückzuführen sein. Vergleichsmessungen an einem anderen Tieftemperaturmikroskop³⁴ bei Temperaturen von 4,5 K und 7,5 K (Abb. 5.10(b)) zeigen eine schwache Temperaturabhängigkeit. Die zur Manipulation erforderliche Kraft hängt also von der verwendeten Spitze ab, ist im Bereich bis 7,5 K nur schwach temperaturabhängig und inelastische Anregung der frustrierten Translationsmode haben keinen Einfluss.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mit einem selbst entwickelten Tieftemperatur-Raster-tunnel-/Rasterkraftmikroskop AFM-Messungen auf Fe-Adatomen und -Clustern durchgeführt. Außerdem wurde das Verhalten verschiedener charakterisierter Metallspitzen bei der Manipulation von CO/Cu(111) untersucht.

Ziel des Instrumentierungsteils der Arbeit war es, ein möglichst hochauflösendes Kraftmikroskop zu entwickeln. Erreicht wurde dies durch eine hohe mechanische und thermische Stabilität sowie durch die Reduktion des Rauschens im Messignal. Die Auslenkungsrauschdichte n_a konnte durch einen von Ferdinand Huber entworfenen Verstärker im Vergleich zu unserem kommerziellen System dramatisch reduziert werden. Mit dem gegenwärtig verbauten Sensor beträgt sie $57 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$. Die besten bisher gemessenen Werte liegen um $20 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$. Um die Messbandbreite, die ebenfalls in das Rauschen eingeht, reduzieren zu können, muss die Position der Spitze über der Probe stabil sein. Dies wurde durch ein Bündel verschiedener Maßnahmen erreicht. Äußere Vibrationen werden von einem Entkopplungsmechanismus in ihrer Amplitude gedämpft. Das Mikroskop selbst ist sehr kompakt ausgeführt, damit seine Eigenfrequenzen außerhalb des Frequenzbereichs der Gebäudeschwingungen liegen. Der Abstand zwischen Probe und Spitze ist dadurch bis auf $0,81 \text{ pm}$ stabil. Die geringen Abmessungen zusammen mit der bis auf wenige Millikelvin konstanten niedrigen Temperatur reduzieren vertikalen Drift auf 1 fm/s . Lateral verschieben sich Probe und Spitze mit 2 fm/s zueinander. Dies erlaubt Messungen mit einer Bandbreite von $B = 50 \text{ Hz}$. Dabei können Kraftgradienten $\delta k_{SP} > 7,83 \text{ fN/pm}$ detektiert werden.

Mit diesem Mikroskop wurden zwei verschiedene Experimente durchgeführt. Die AFM-Messungen auf Fe-Adatomen mit CO-terminierter Spitze in Kapitel 4 stellen eine zu den COFI-Messungen [22] komplementäre Situation dar und sollten daher subatomare Auflösung auf der Probe zeigen. Anders als erwartet, weist das

Kraftfeld über den Adatomen keine den COFI-Bildern ähnlichen Symmetrien auf. Stattdessen wurde ein repulsiver Ring mit einer dreifachen Modulation der Höhe beobachtet. Der Ring wurde mit der Ladungsverteilung eines sp_z -Hybridorbitals erklärt, das mit den voll besetzten Schalen des CO-Moleküls repulsiv wechselwirkt. Die Modulation konnte mit diesem einfachen Modell allerdings nicht beschrieben werden. Kleine Cluster wurden ebenfalls kraftmikroskopisch untersucht. Die AFM-Aufnahmen im stromgeregelten Modus zeigen sowohl über dem Cluster als auch über dem darunterliegende Cu-Gitter atomare Auflösung. Daraus konnte die Geometrie der Cluster und ihre Orientierung relativ zur Oberfläche bestimmt werden. Die aus dem seitliche Verbiegen des COs resultierenden Abbildungsartefakte ließen es aber nicht zu, die Adsorptionsplätze der einzelnen Atome innerhalb des Clusters sicher zu identifizieren. Diese konnten aber durch DFT-Rechnung bestimmt werden [28]. Die Berechnungen zeigten auch, dass die beobachteten Konfigurationen energetisch günstig sind. Die Kräfte, die zwischen den Clustern und der CO-Spitze wirken, wurden im ungeregelten Modus vermessen. Sie weisen eine hohe qualitative und quantitative Übereinstimmung mit den mehrzähligen COFI-Bildern in [22, 29] auf, was nahe legt, dass diese Spitzen aus mehreren Atomen bestehen.

Das Manipulationsverhalten mono- und multiatomarer Spitzen wurde im 5. Kapitel der Arbeit untersucht. Als Probensystem dienten CO-Moleküle auf Cu(111). Es zeigte sich, dass monoatomare Spitzen am besten zur Manipulation geeignet sind. Die lateralen Kräfte, die auf das CO wirken, zeigen hier immer zur Spalte. Überschreiten sie einen gewissen spitzenabhängigen Schwellwert, wird das Molekül bewegt. Die Höhe dieses Schwellwerts hängt von der maximalen attraktiven Kraft ab, die zwischen Spalte und Probe wirkt. Je stärker diese Kraft ist, umso mehr Kraft muss lateral aufgewendet werden, um das CO zu bewegen. Für Ir-Spitzen, die ein attraktives Kraftminimum von 600 pN aufweisen, entspricht der Schwellwert genau der Kraft, die erforderlich ist um ein CO im ungestörten Oberflächenpotential der Cu(111)-Oberfläche zu bewegen. Für Cu- und W-Spitzen sind die Lateralkräfte deutlich geringer. Dieser Effekt lässt sich durch ein spitzeninduziertes Absenken der Energiebarriere erklären. Die Art und Weise, in der das CO bewegt wird, hängt von der Verkipfung der Spalte ab: Diese führt dazu, dass die Lateralkraft für Spaltenpositionen vor und hinter dem Molekül verschiedene

Werte annimmt. Wird der Schwellwert erreicht bevor die Spitze das CO passiert, springt es eine Position auf die Spitze zu. In der Gegenrichtung wird es von Spitze nachgezogen. Überschreiten gleichzeitig links- und rechtsgerichtete Lateralkräfte den Schwellwert, wechselt das CO von einer schrittweisen in eine kontinuierliche Bewegung. Bei multiatomaren Spitzen dominieren repulsive laterale Kräfte. Die einzige mögliche Form der Manipulation ist daher Schieben. Eine Bewegung über mehrere Gitterplätze ist nur möglich, wenn das Molekül seitlich im Kraftfeld der Spitze stabilisiert wird. Andernfalls wird es zur Seite geschoben.

Anhang

Verzeichnis technischer Zeichnungen

Motor zur Grobannäherung

Schlitten	127
Gehäuse	128
Klemmung	129

Scanner

Macorbasisplatte	130
Sensorhalter	131

Probenaufnahme

Grundteil	132
Deckel und Keil zum Vorspannen der Blattfeder	133
Macorteil zur Befestigung der Blattfeder	134
Scheiben zum Höhersetzen der Probenaufnahme	135

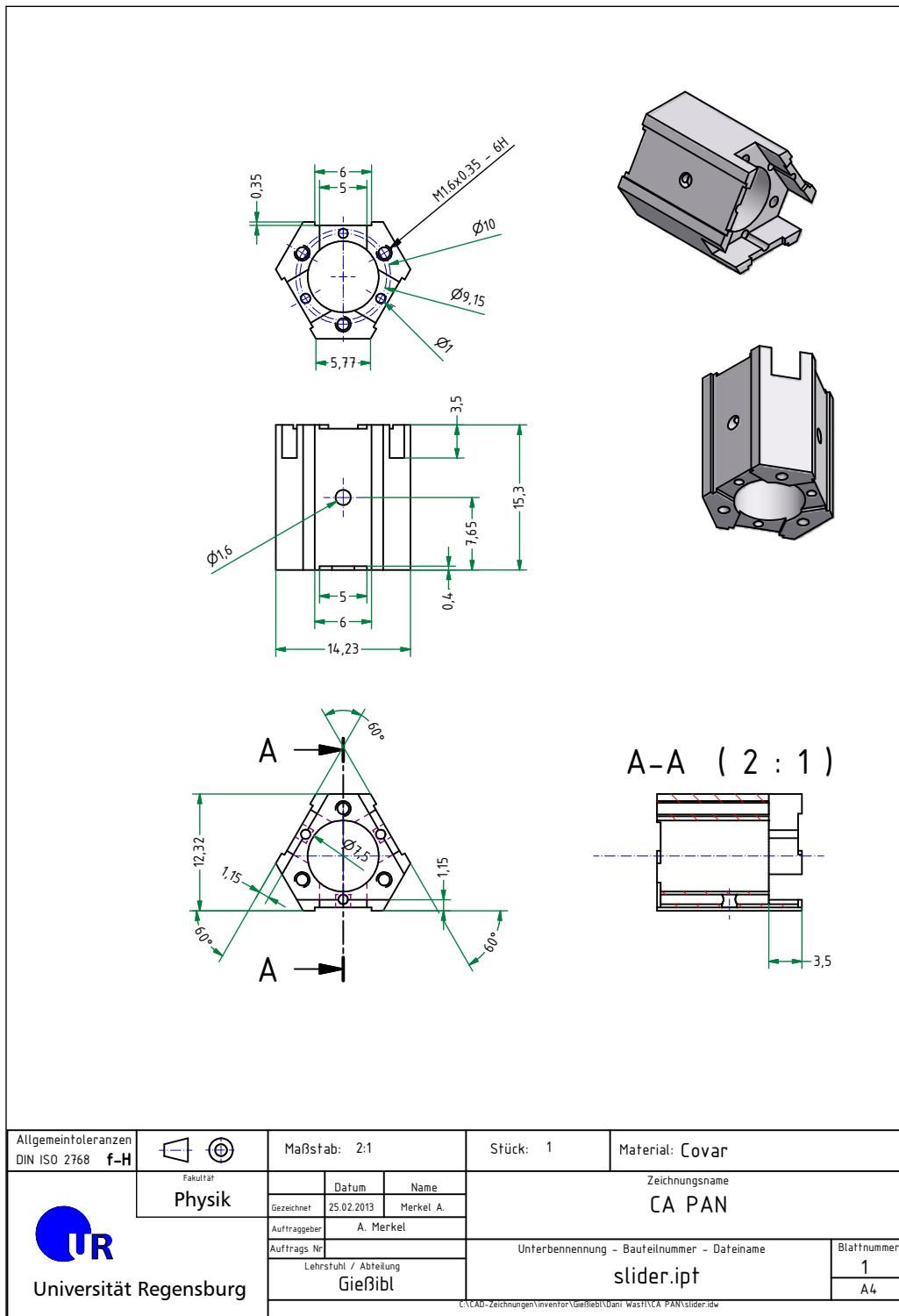
Gondel

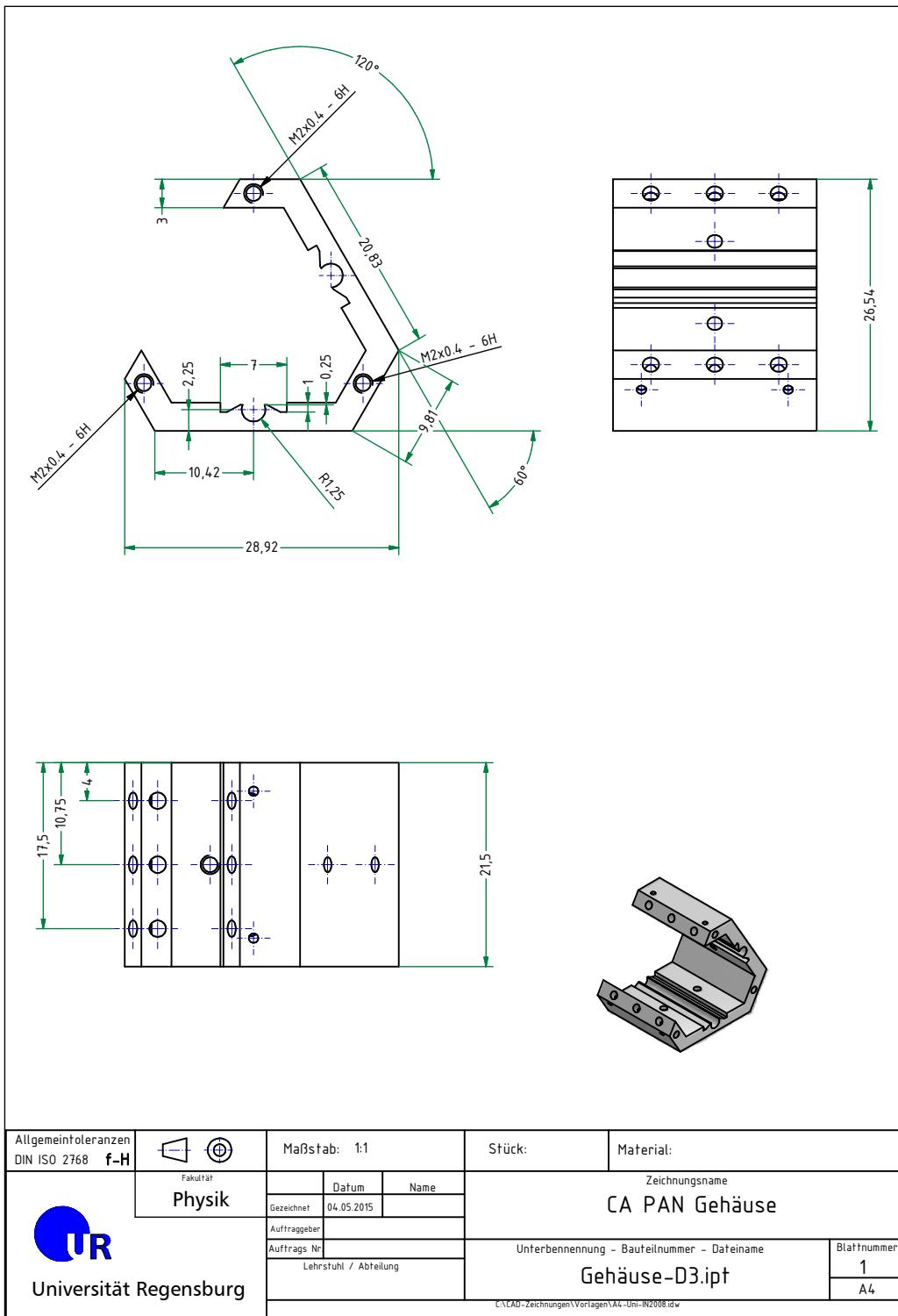
Basisplatte	136
Oberteil	137
Säulen und Halter für T-Dioden-Stecker	138
äußerer Ring Wirbelstrombremse	139

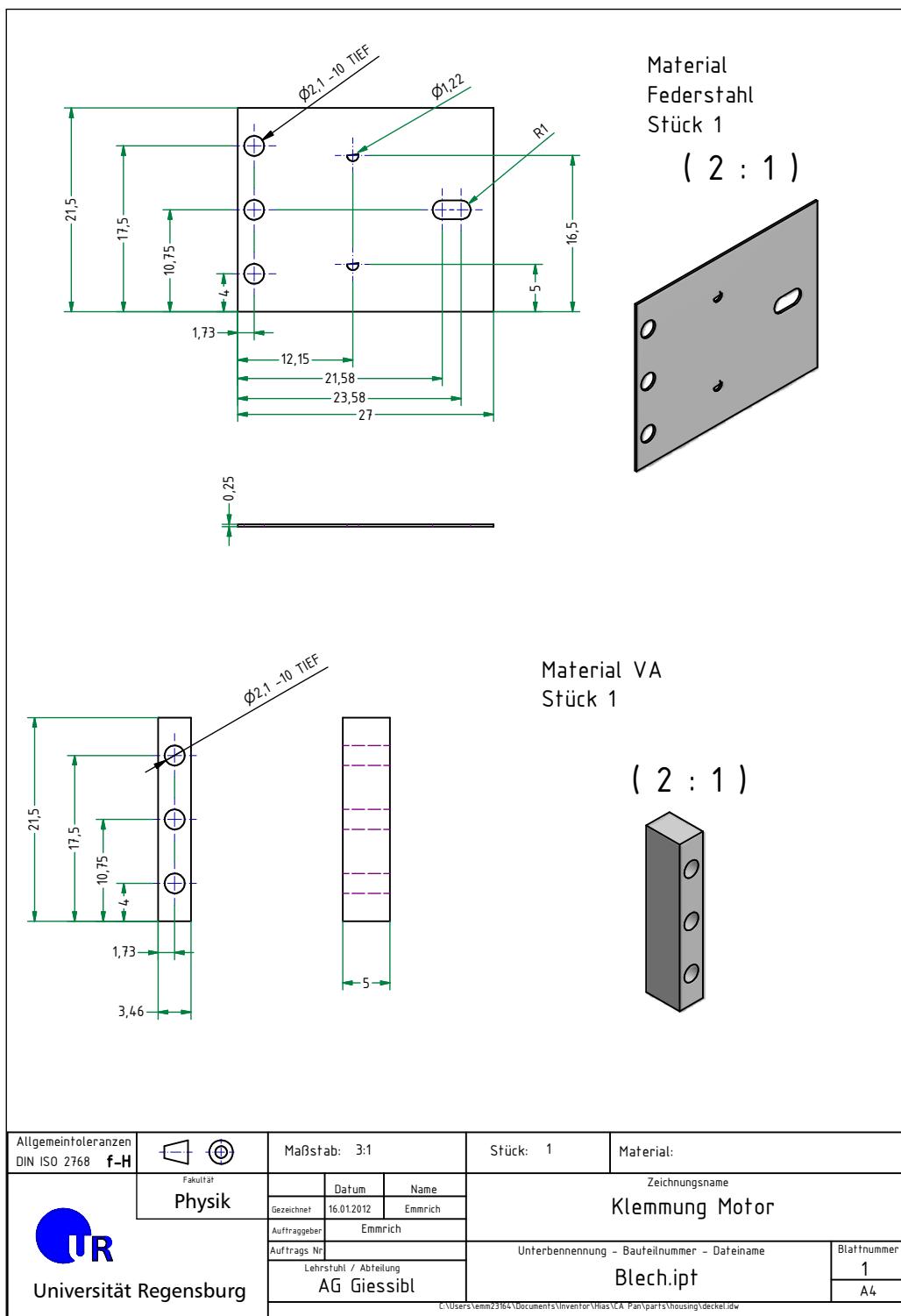
Arretierung/Kühlfinger

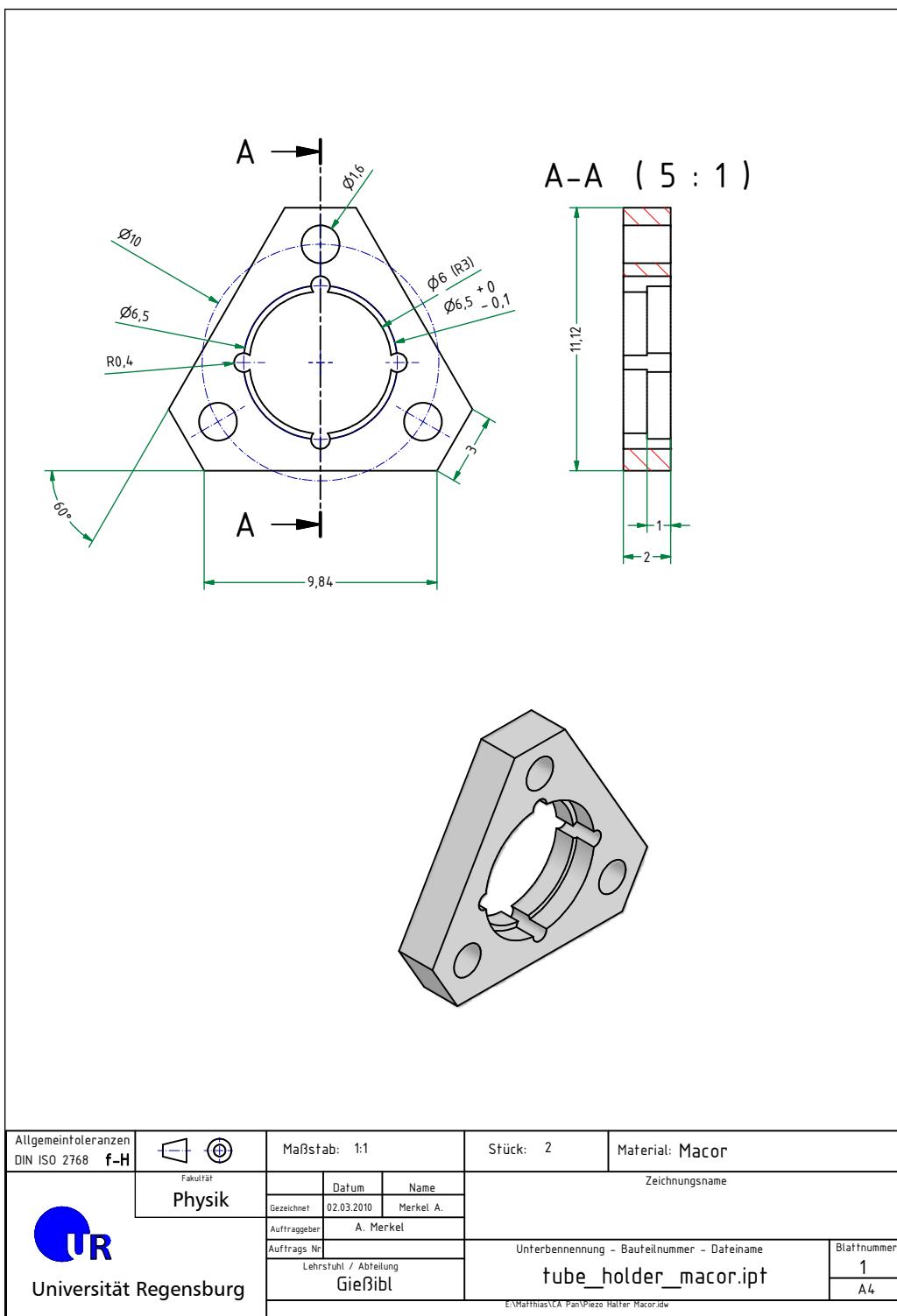
zylindrischer Kühlfinger HV-Leitungen	140
seitliche Kühlfinger	141

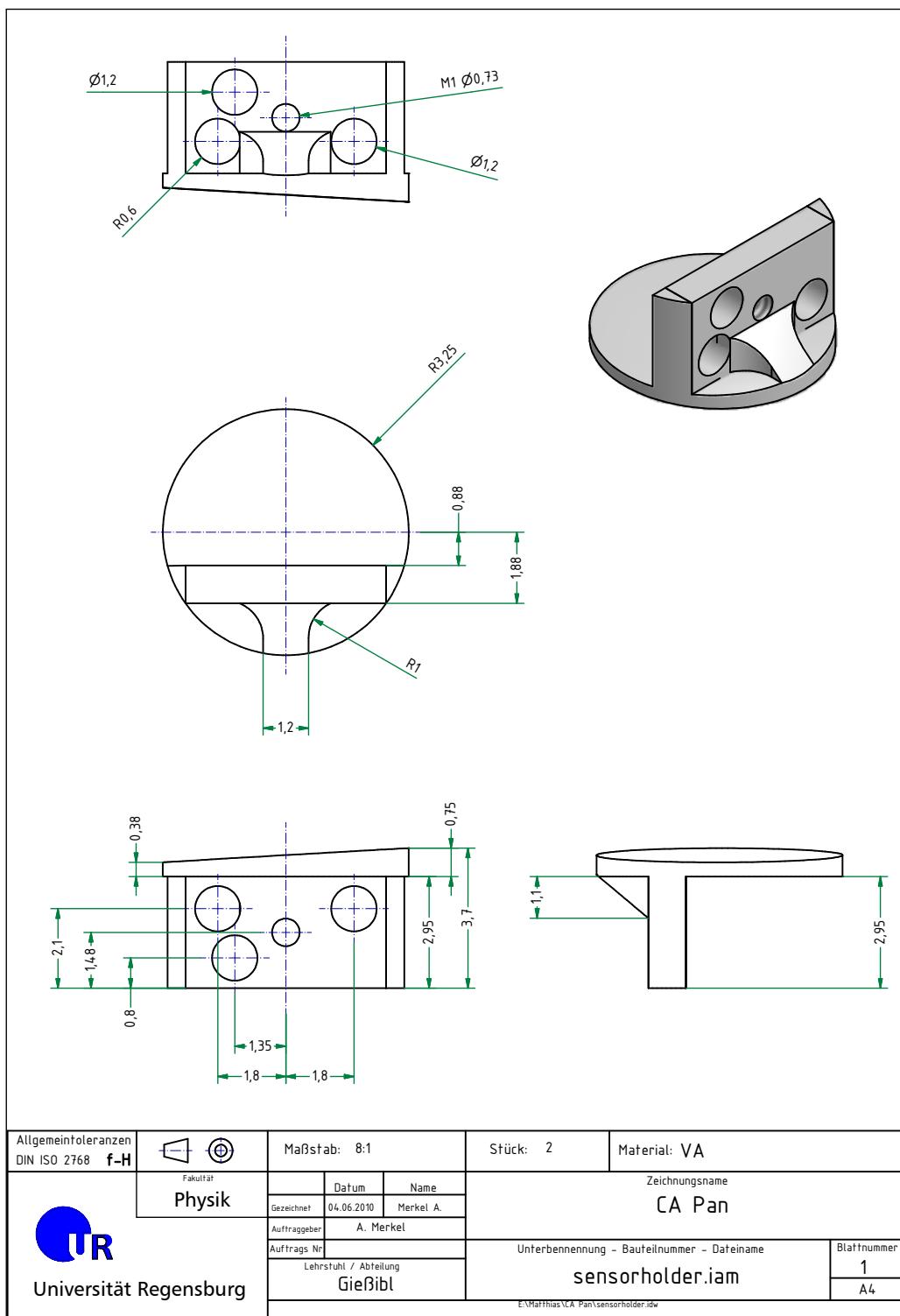
oberes Verbindungselement seitliche Kühlfinger	142
mittleres Verbindungselement seitliche Kühlfinger	143
unteres Verbindungselement seitliche Kühlfinger	144
Befestigungssteg für Kabel	145
seitlicher Macor-Stecker	146
Entkoppelungsmechanismus	
Einzelteile Stößel	147
Fixierung in den Verbindungselementen der seitlichen Kühlfinger . . .	149
Obere Spannelemente Druckfeder	150
Seilzug	
Adapter Drehdurchführung	151
Teflonhülse zum Aufrollen des Seils	152
Platte zur Befestigung des oberen Umlenkers am Abgasrohr	153
Umlenker oben	154
Umlenker unten	156
Rollen und Achsen	157
Kryostat und Clusterflansch	
Kryostat	158
Schilde	160
Clusterflansch	161

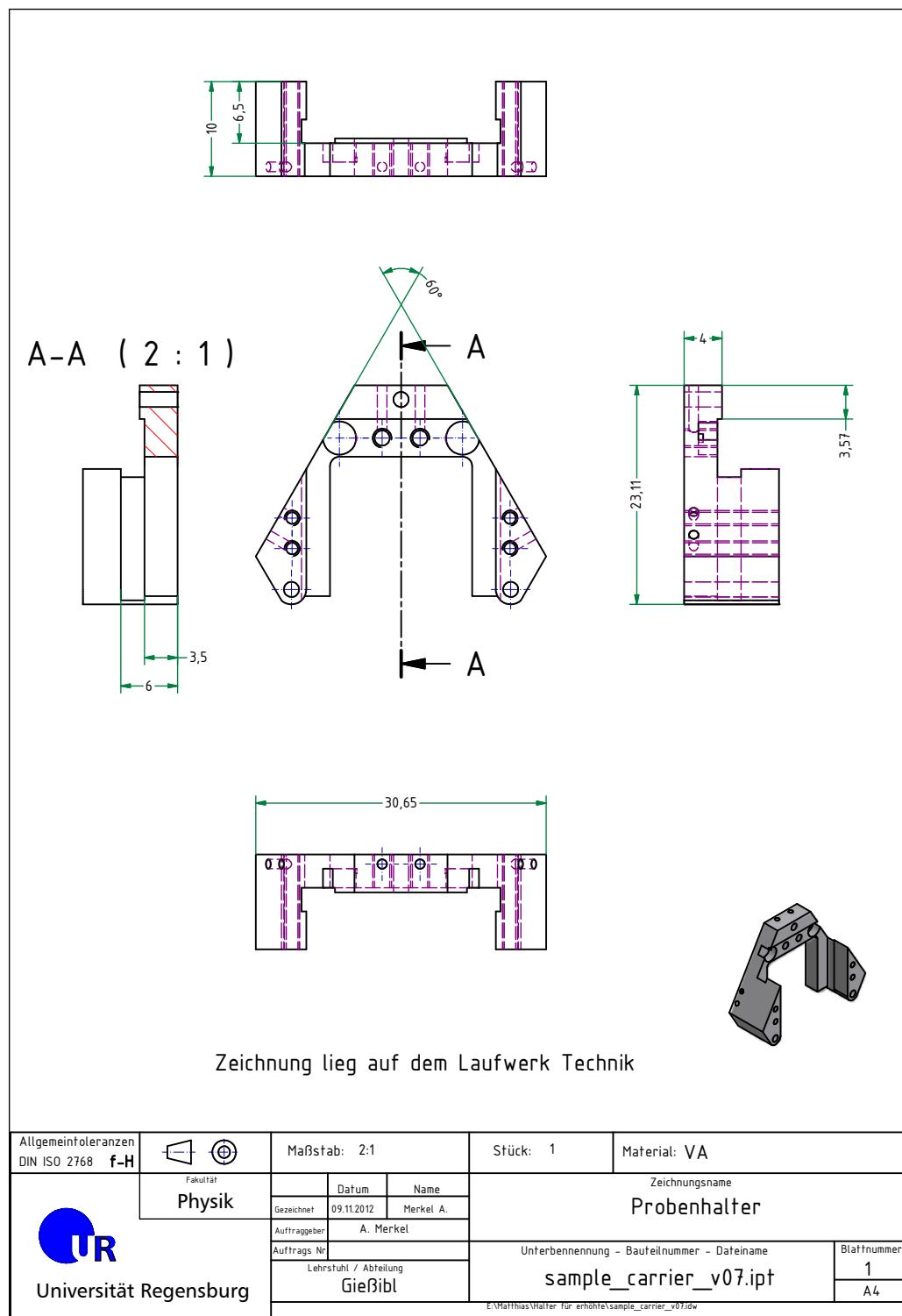


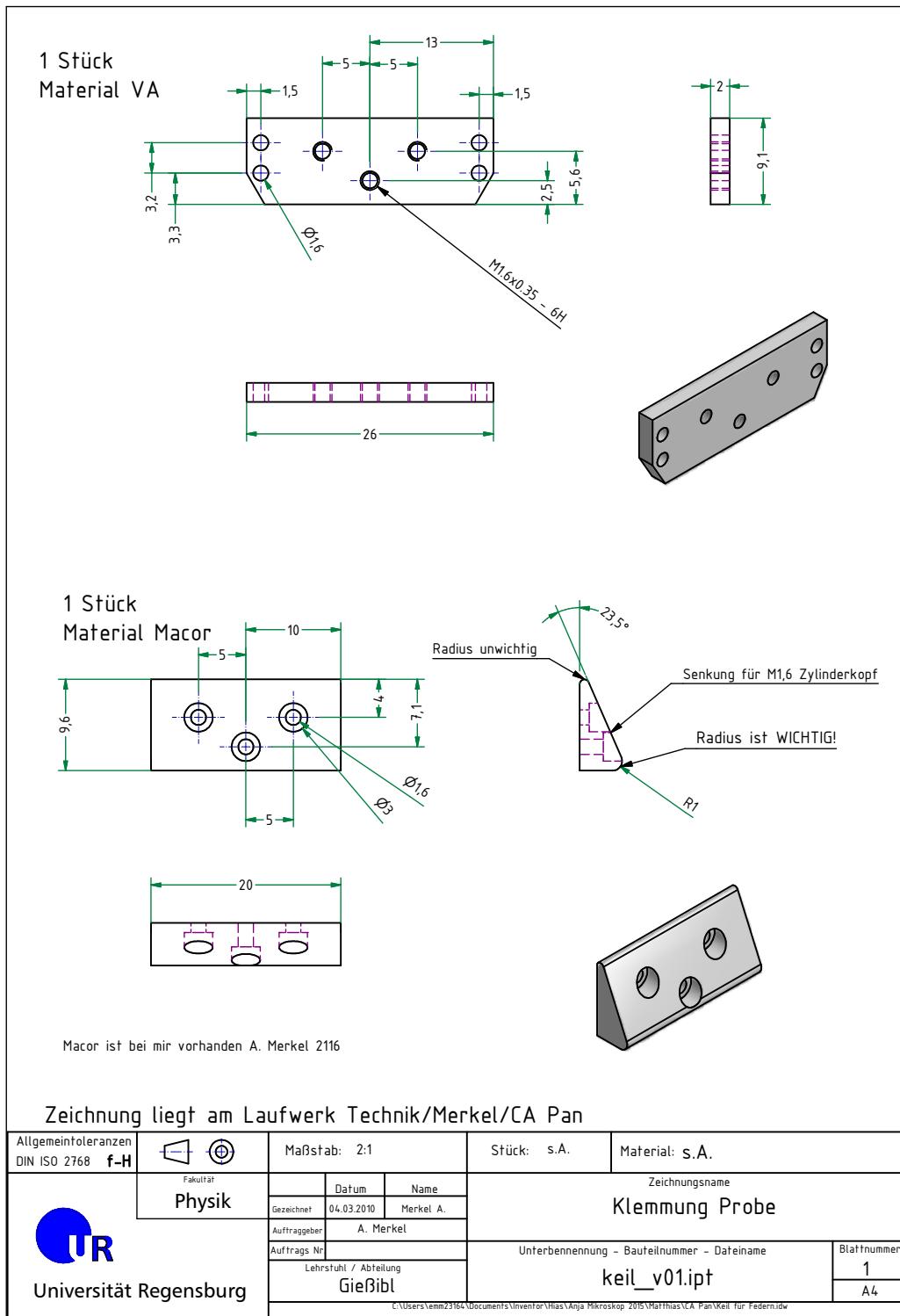


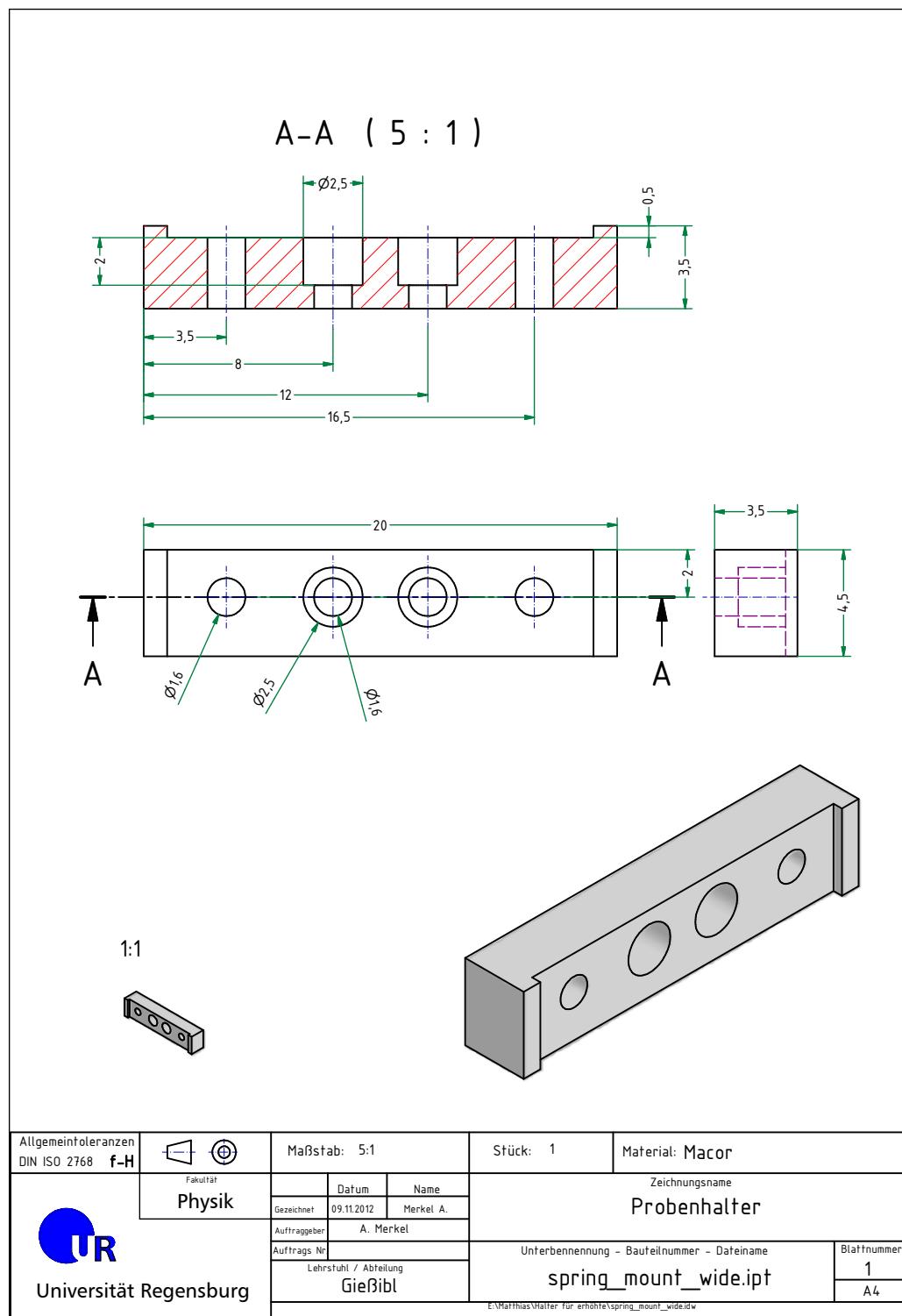


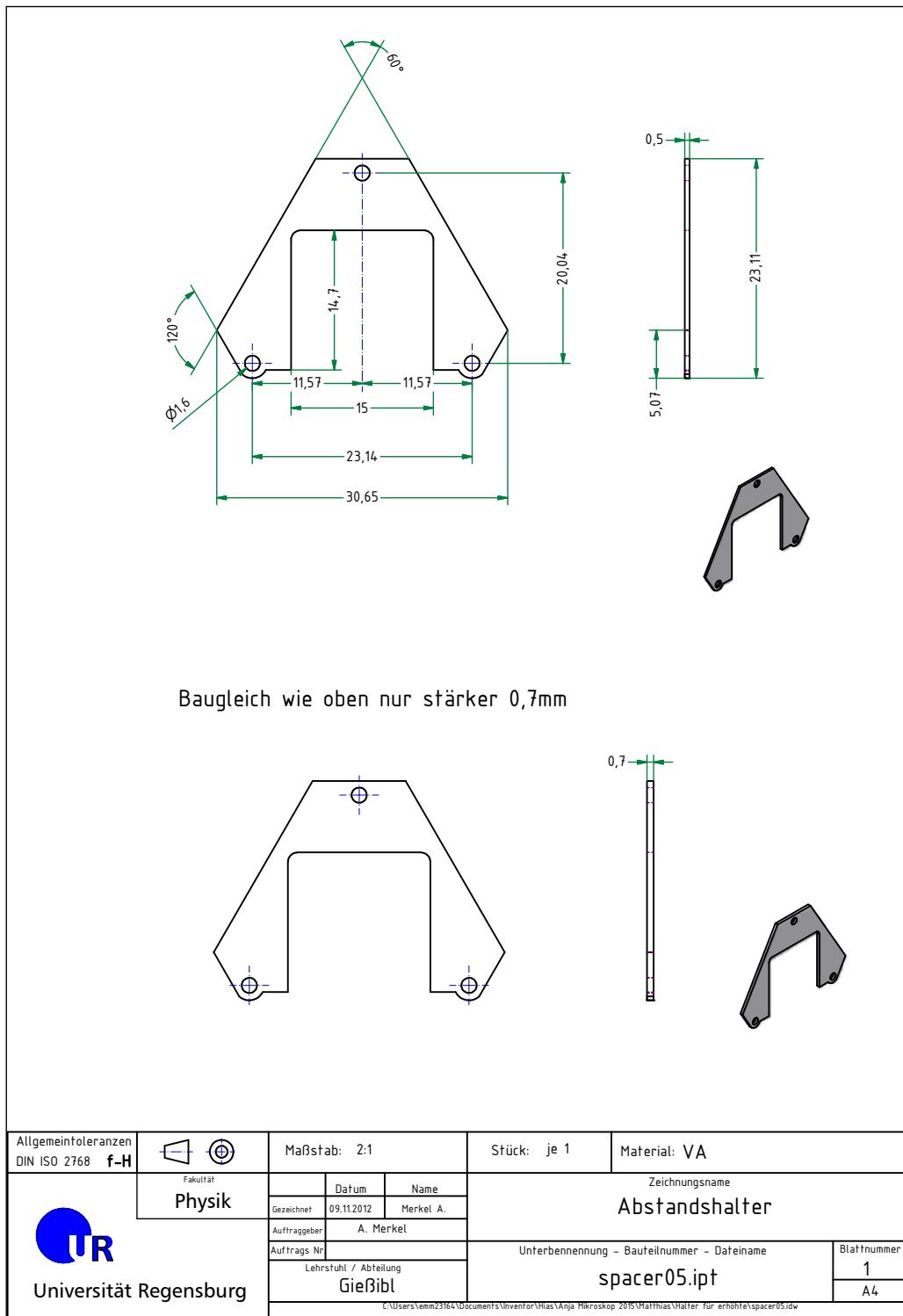


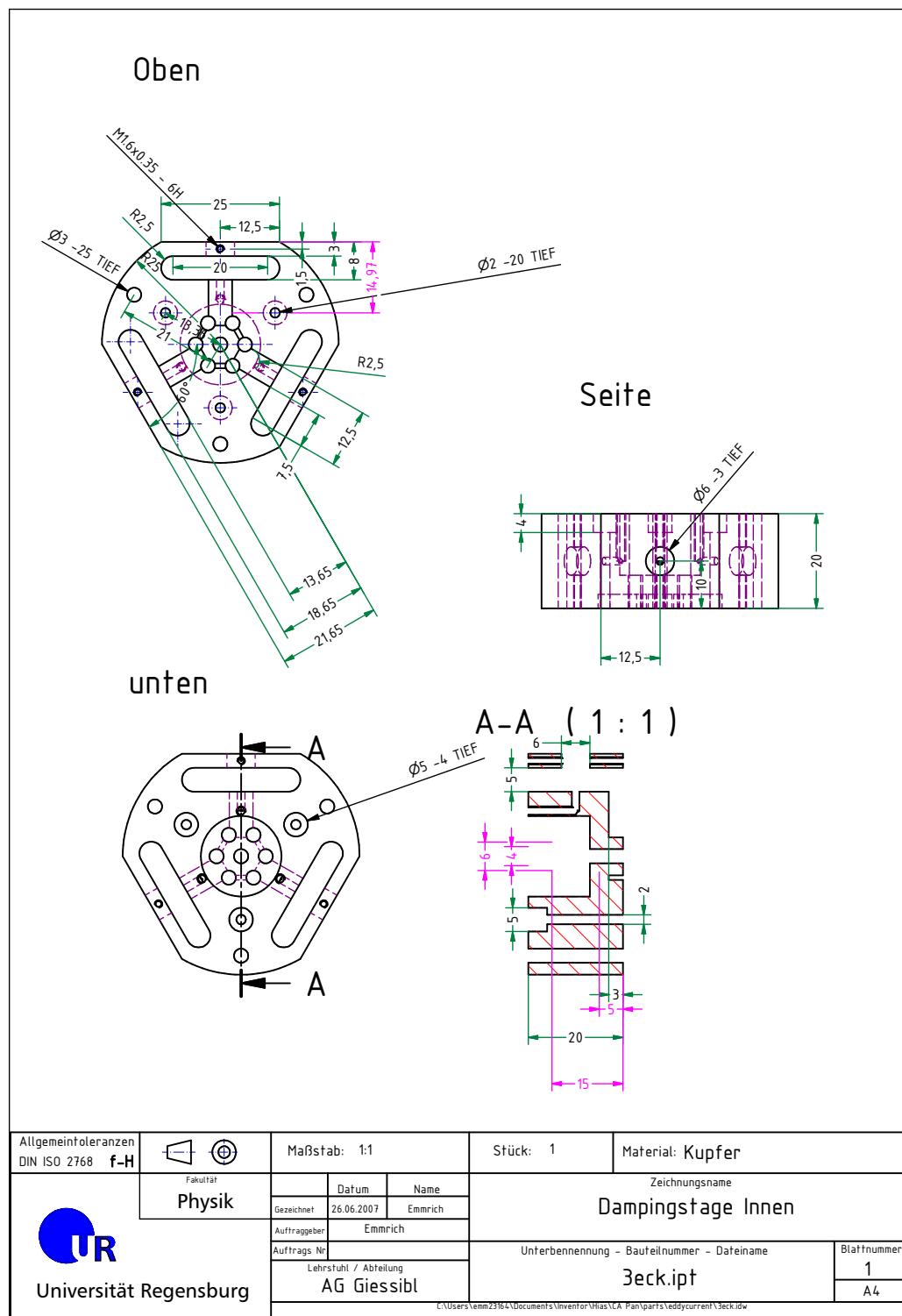


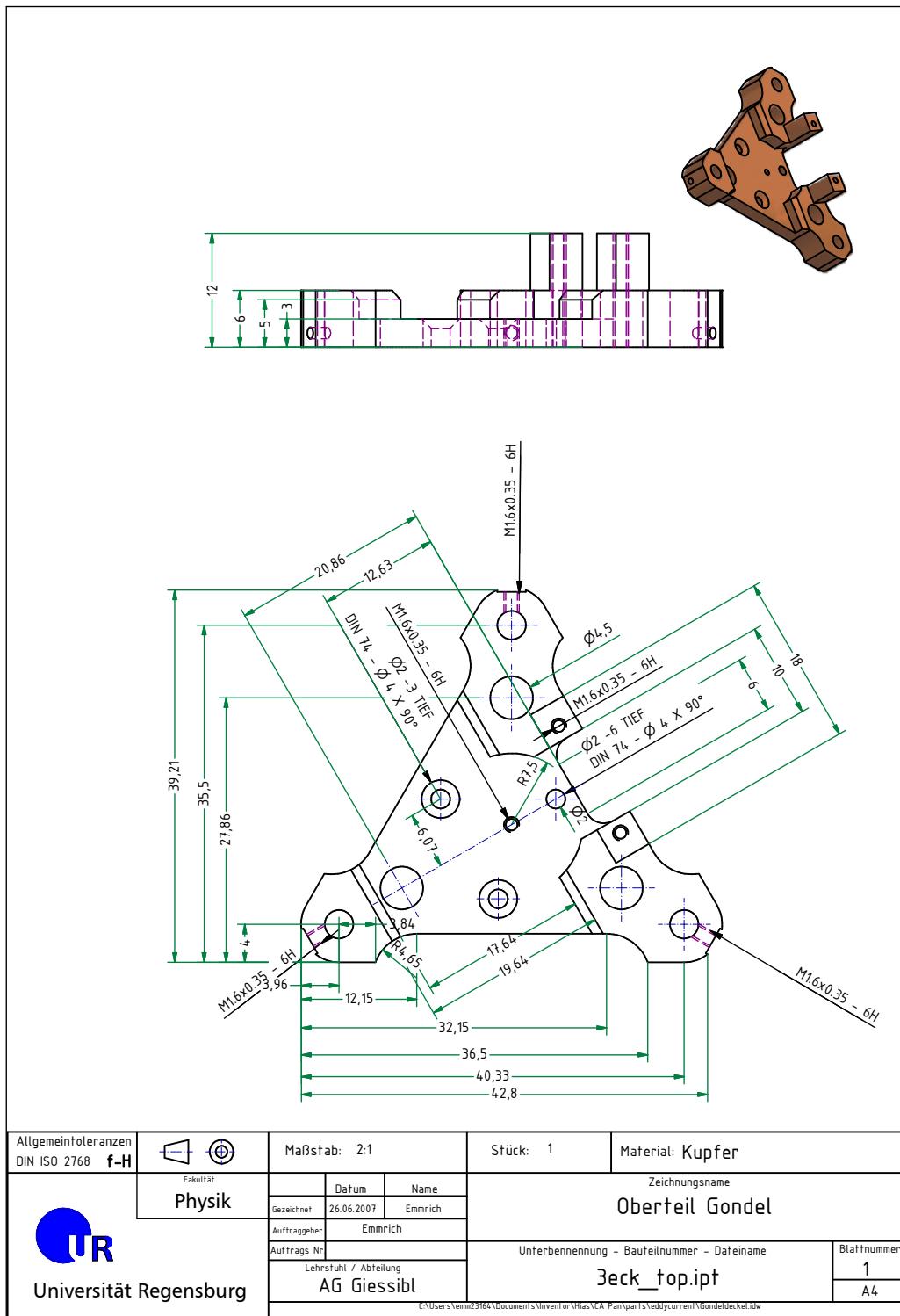


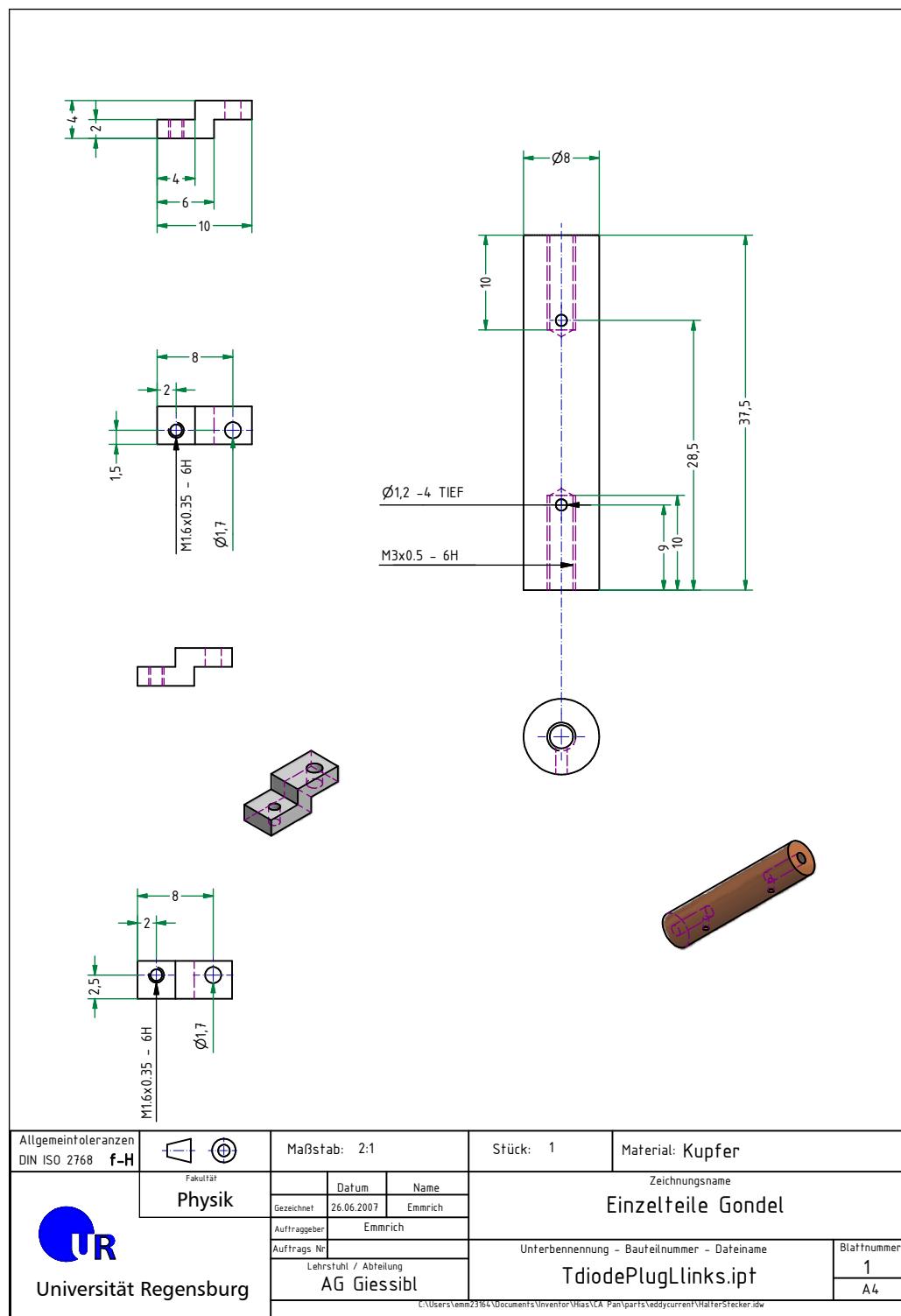


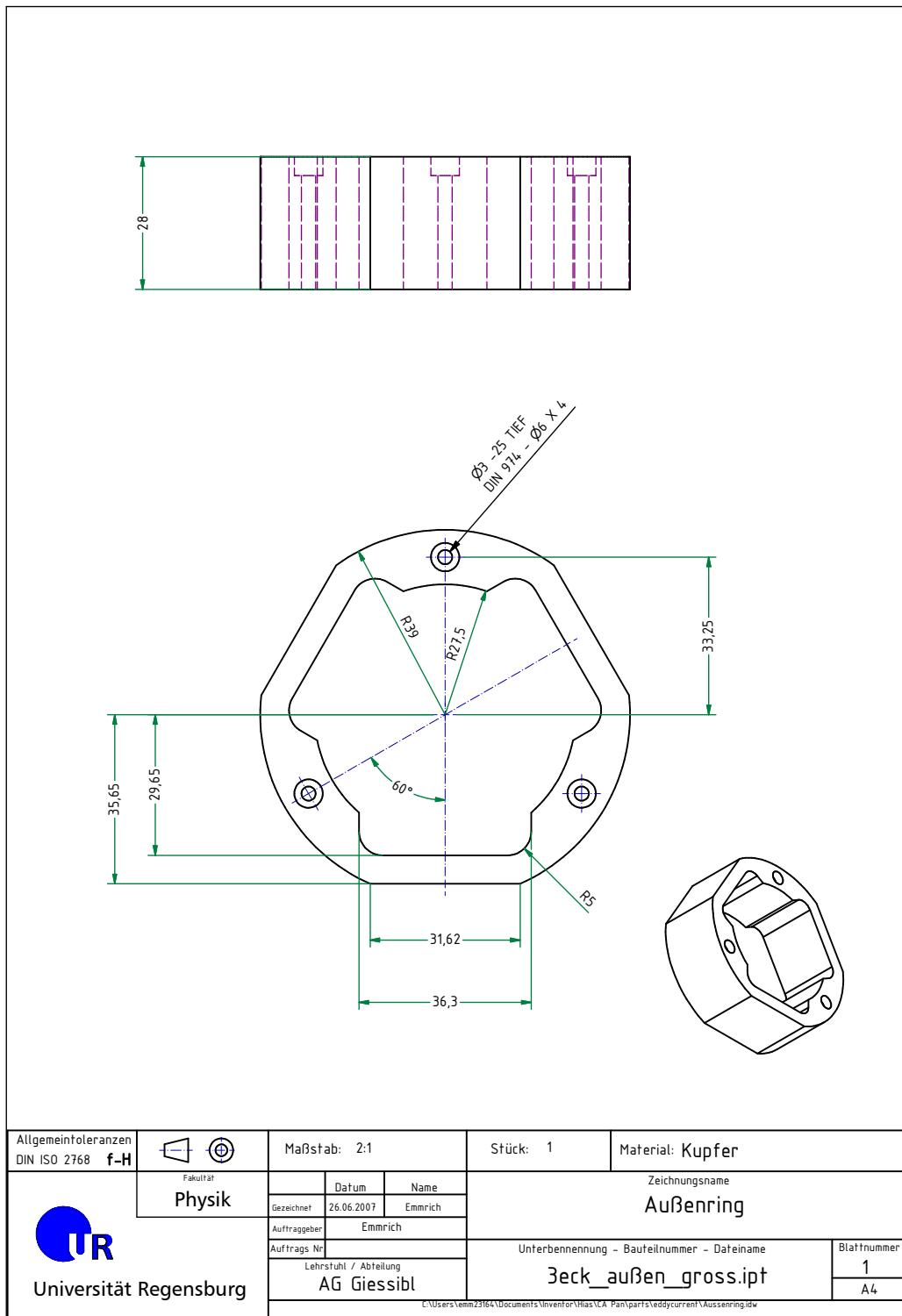


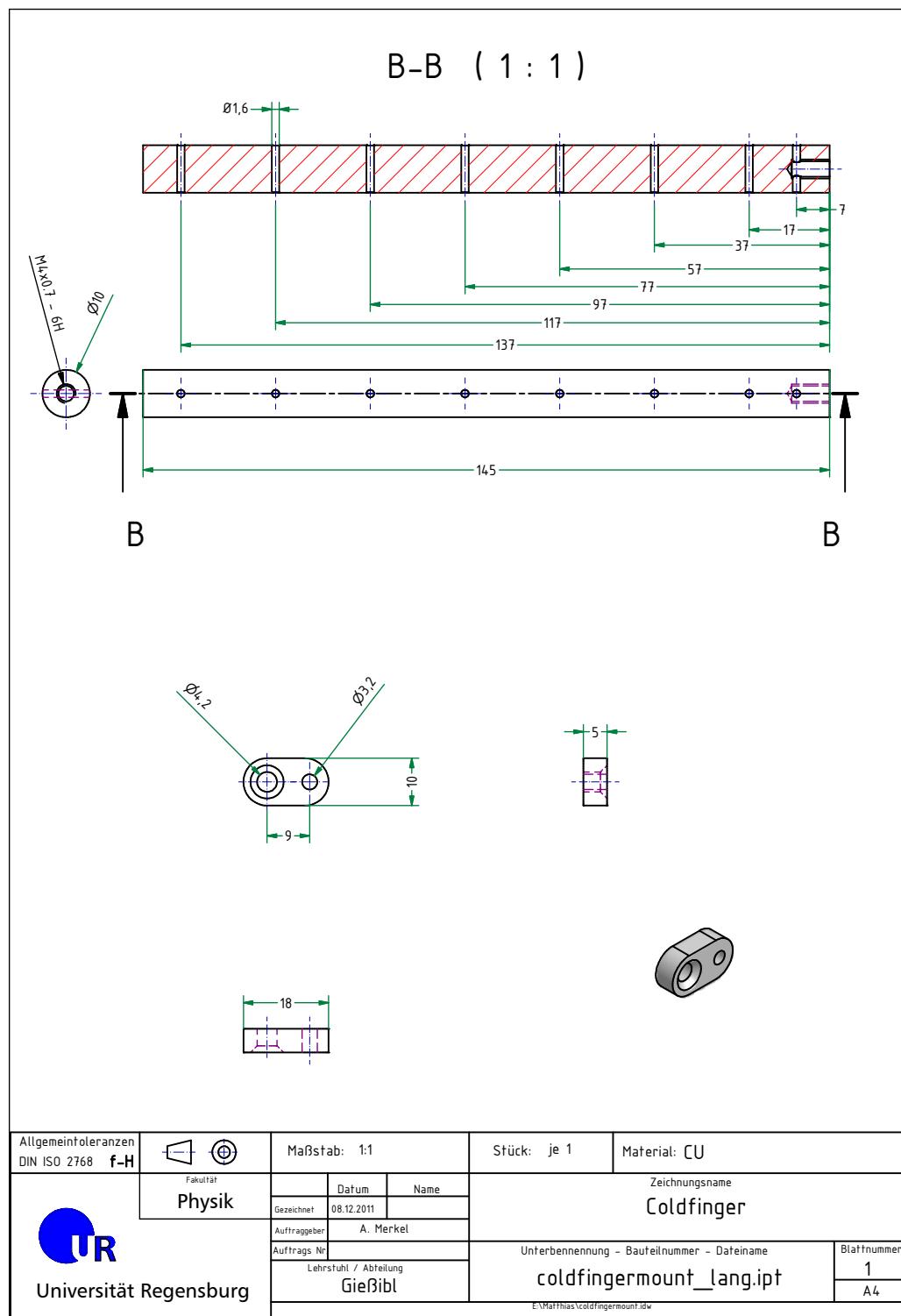


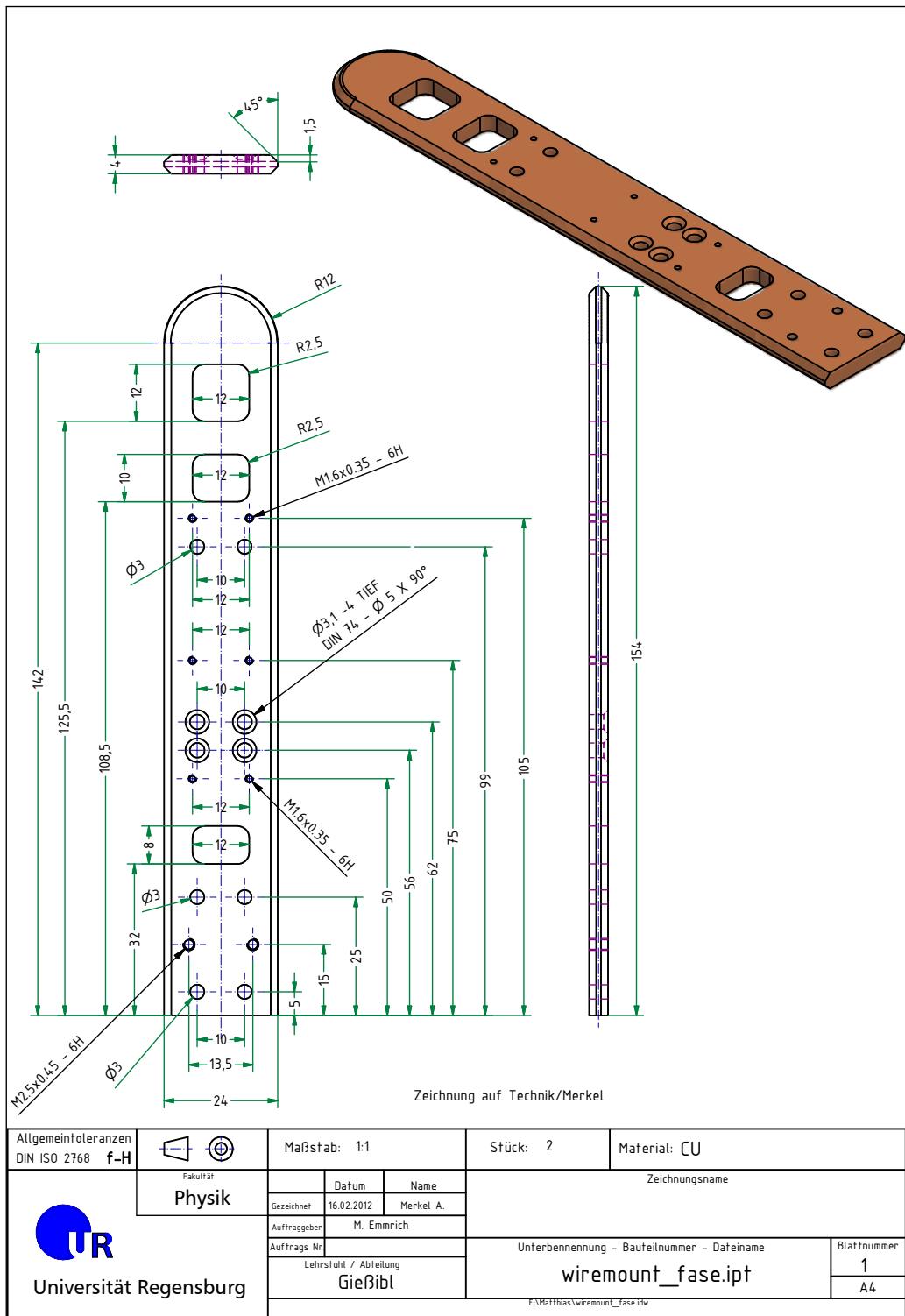


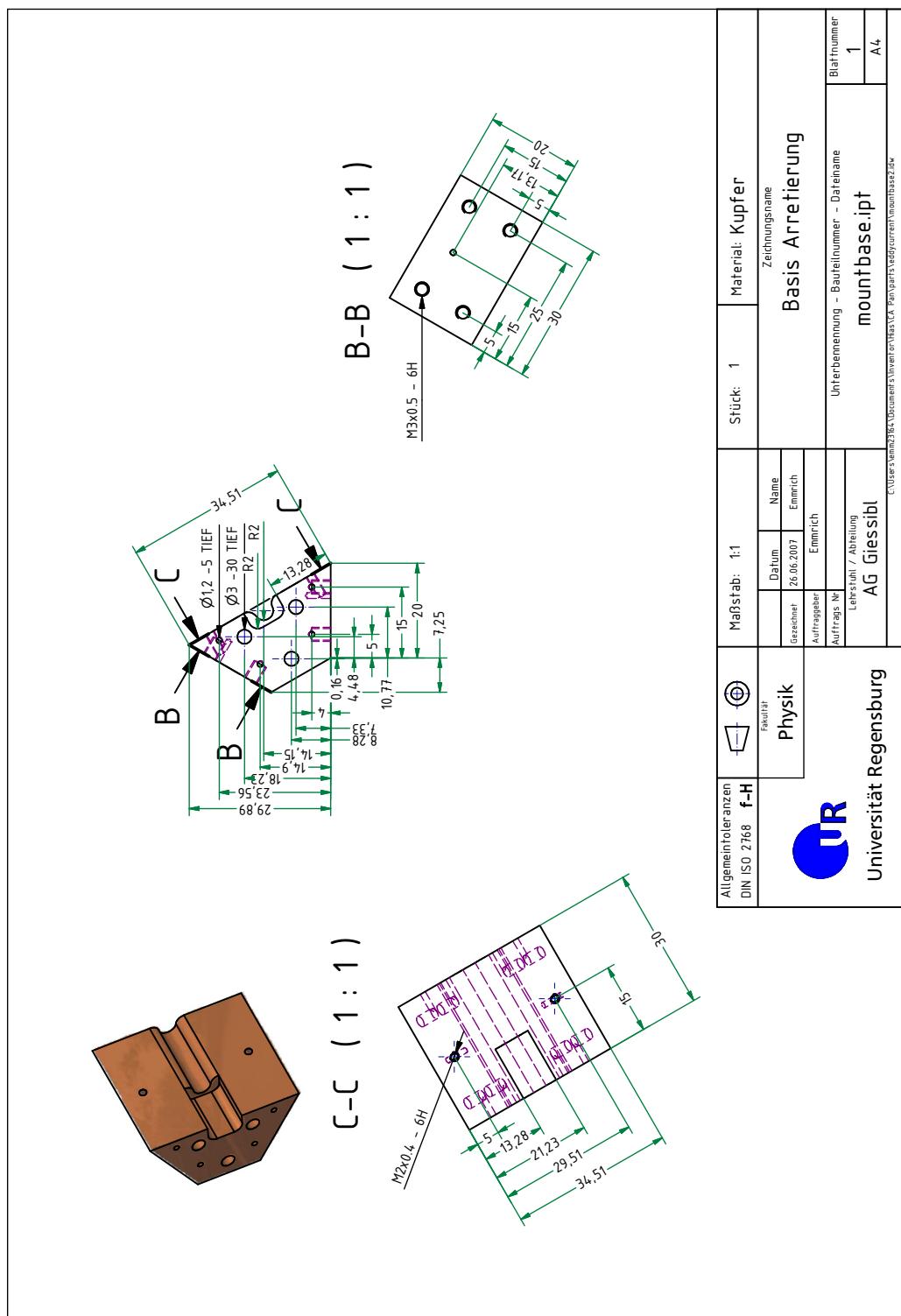


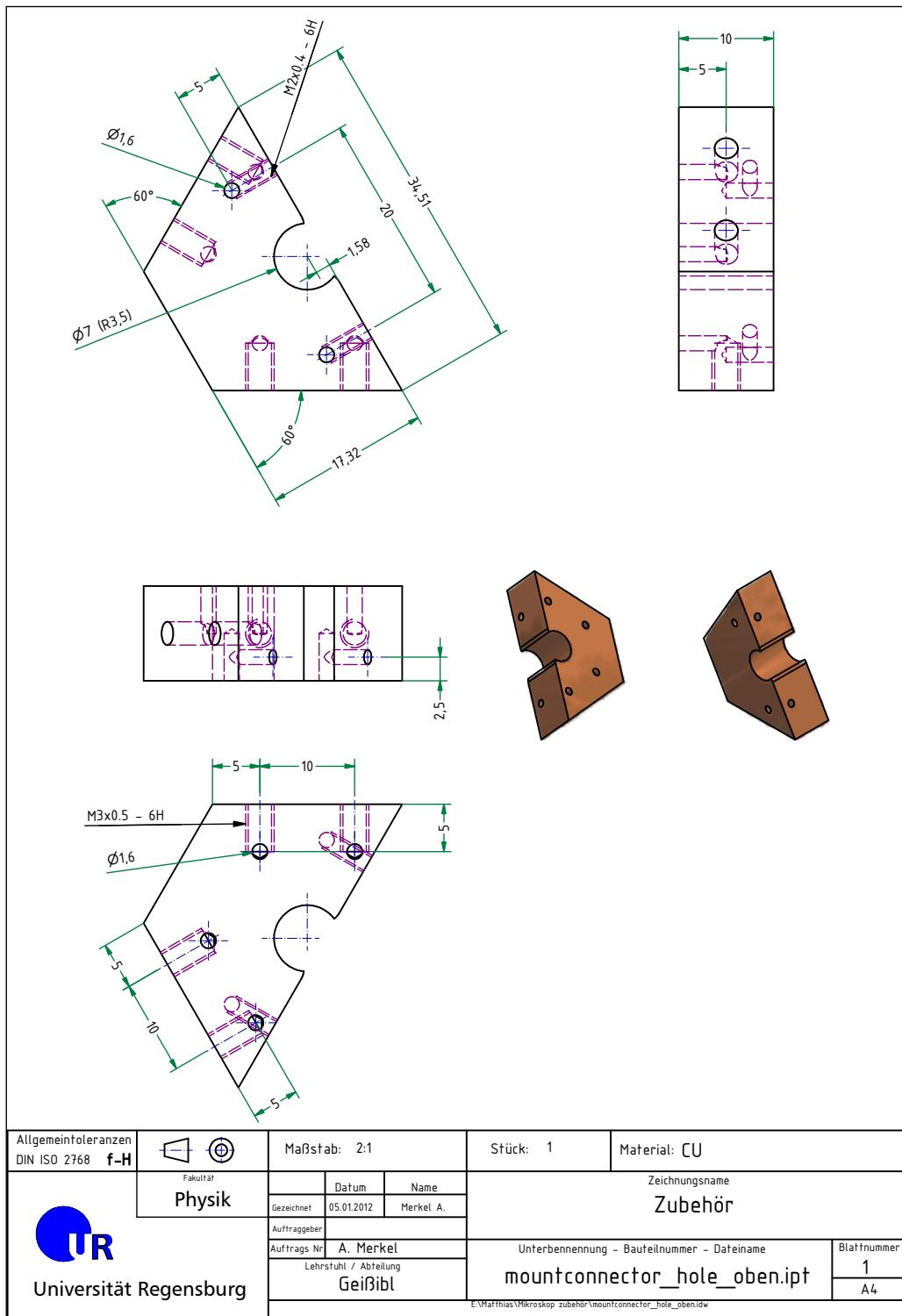


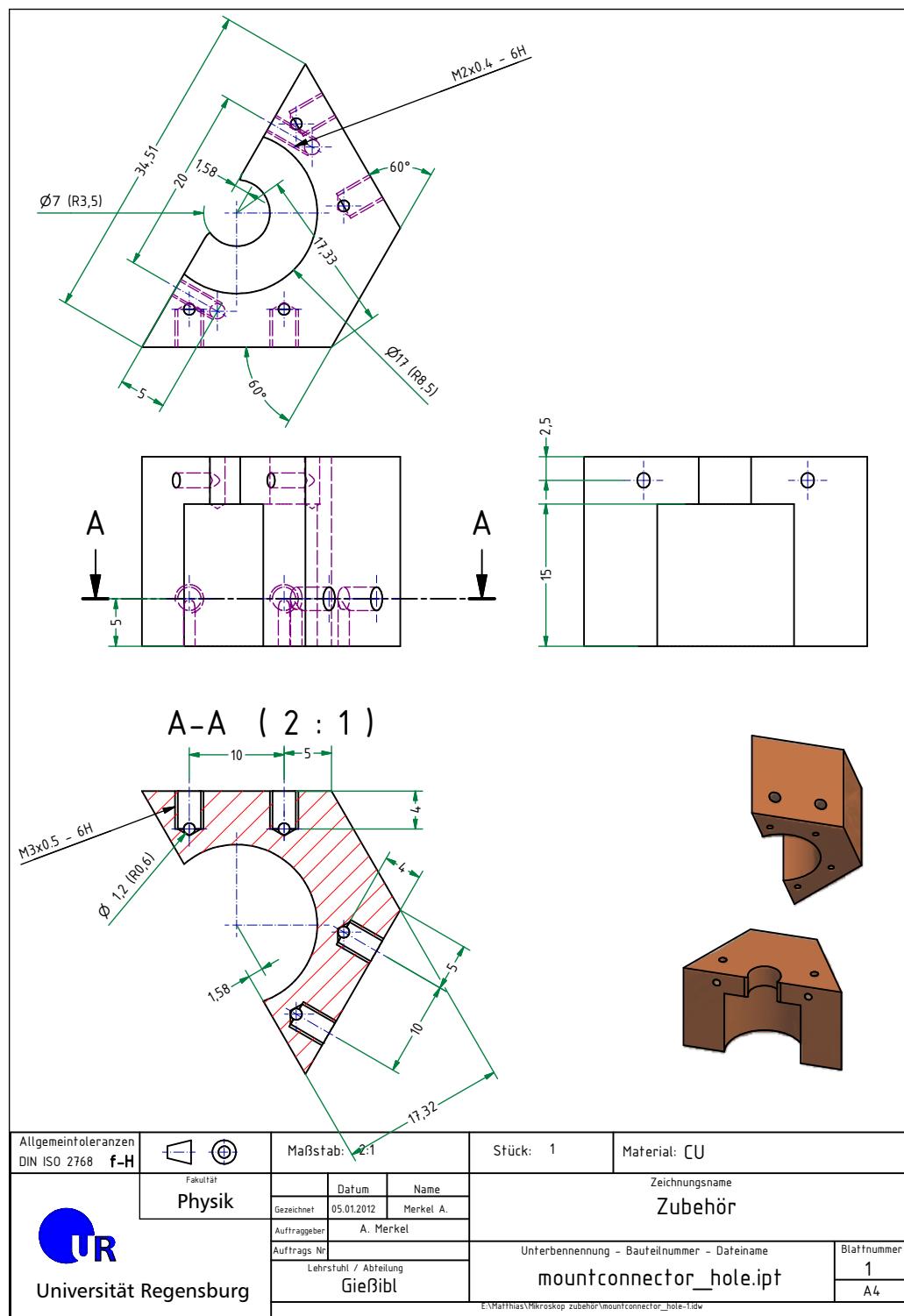


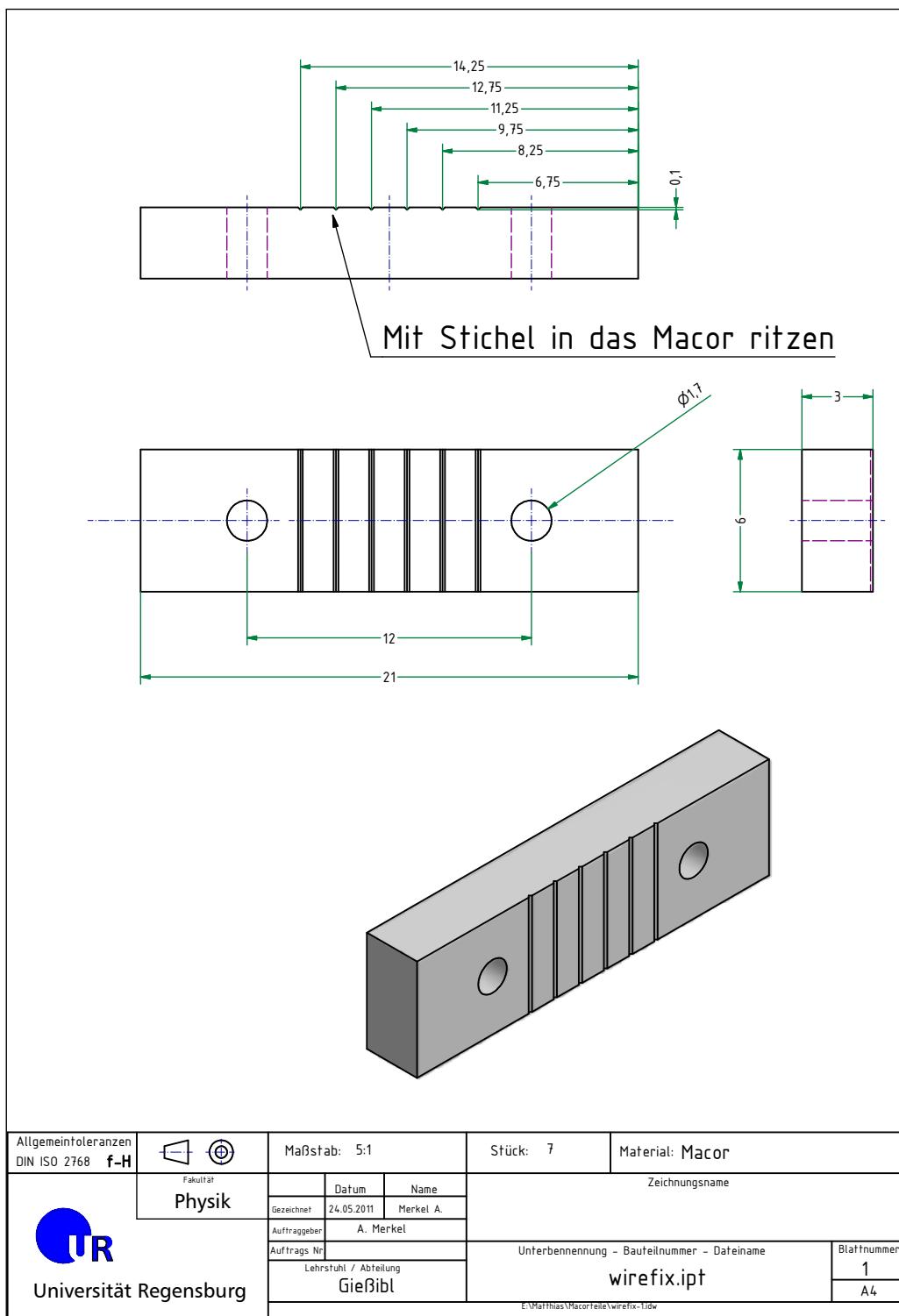


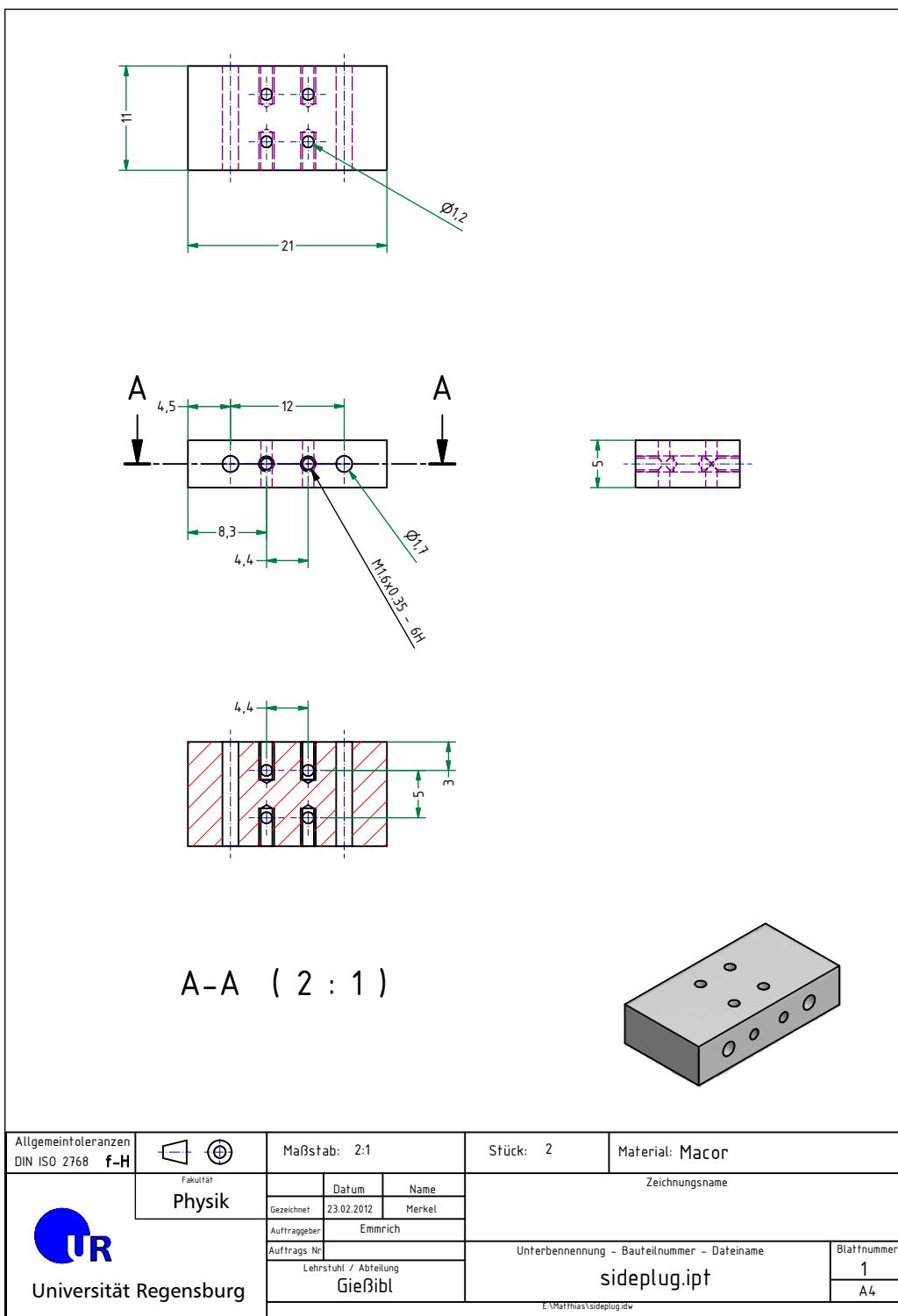


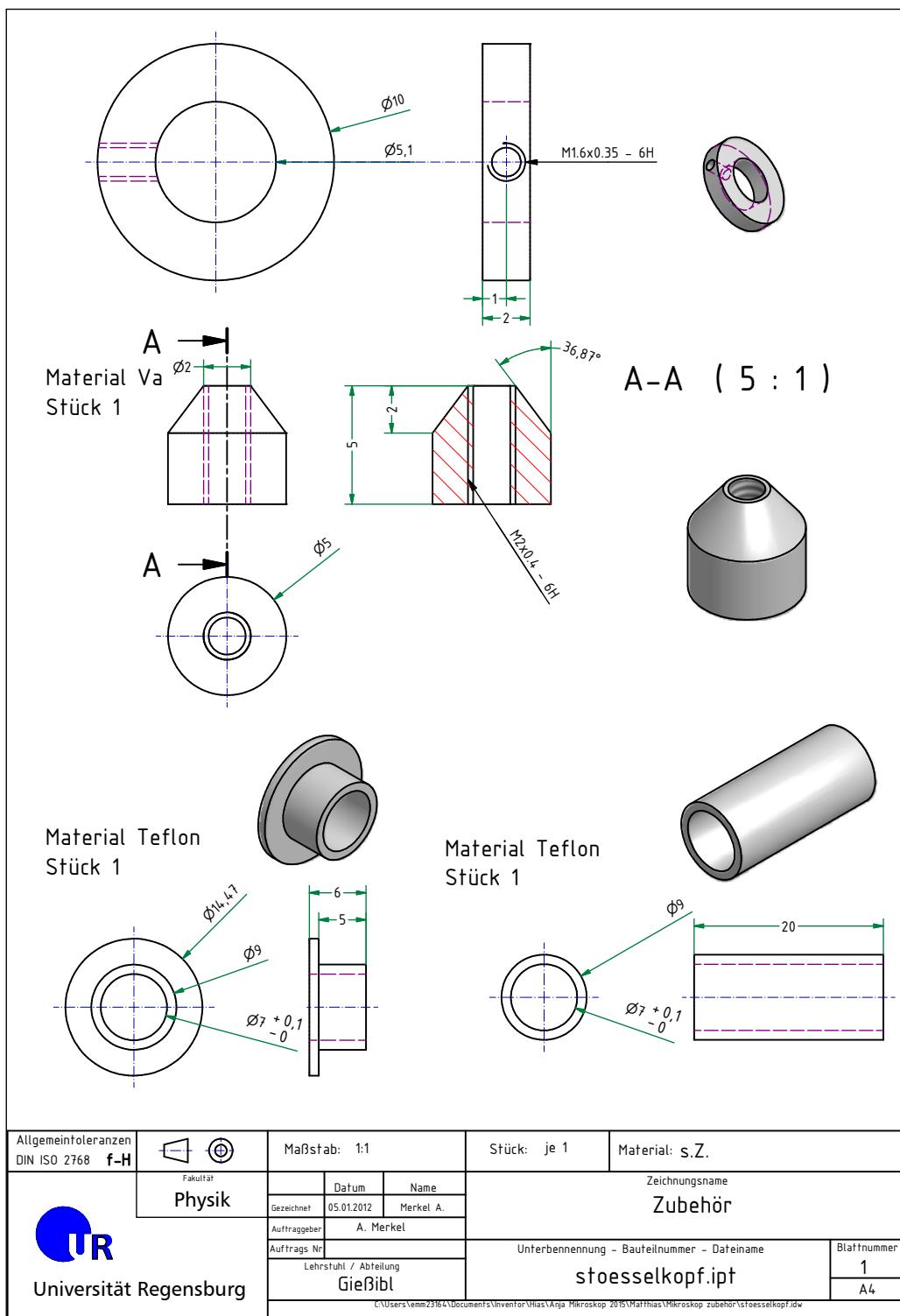


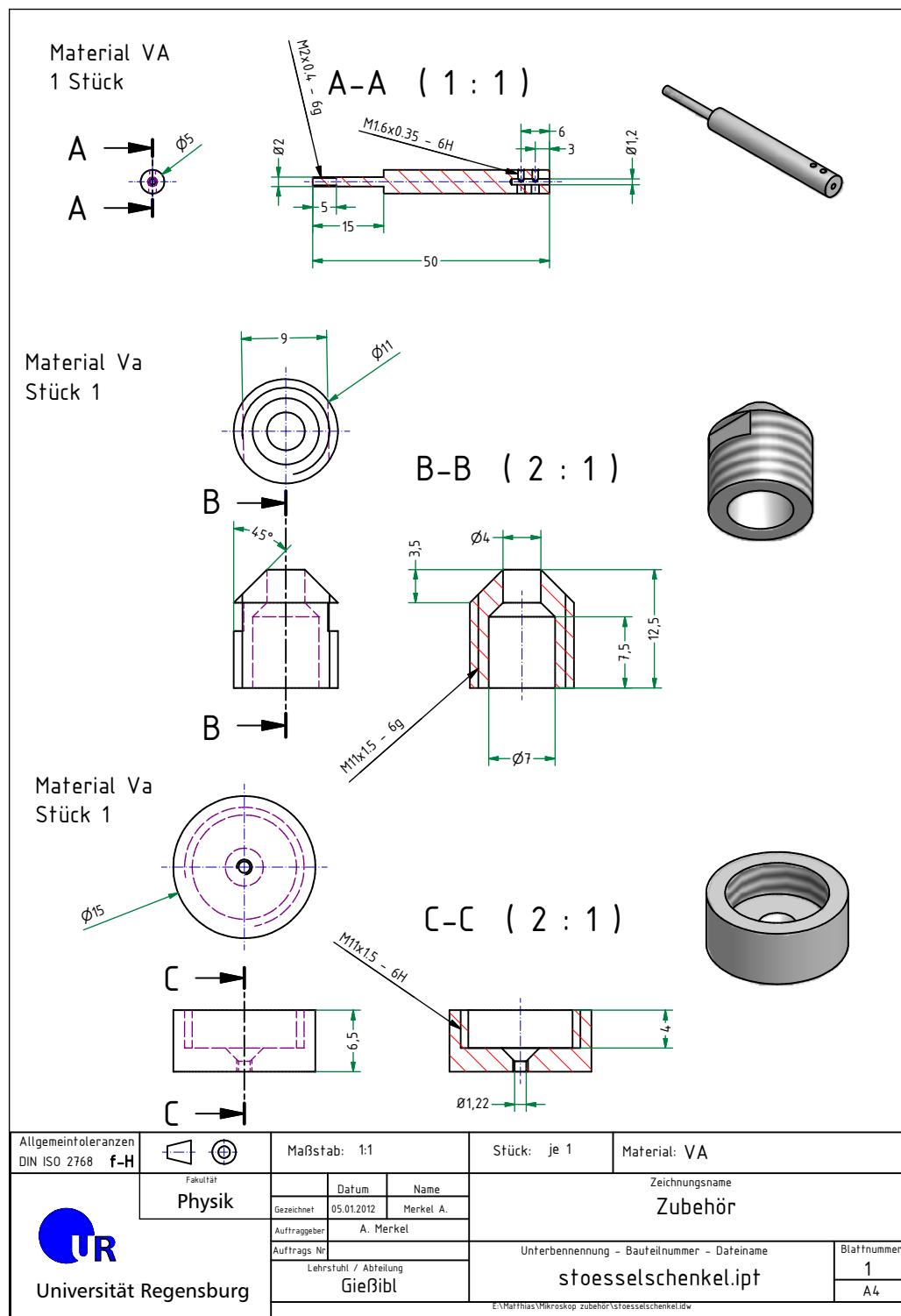


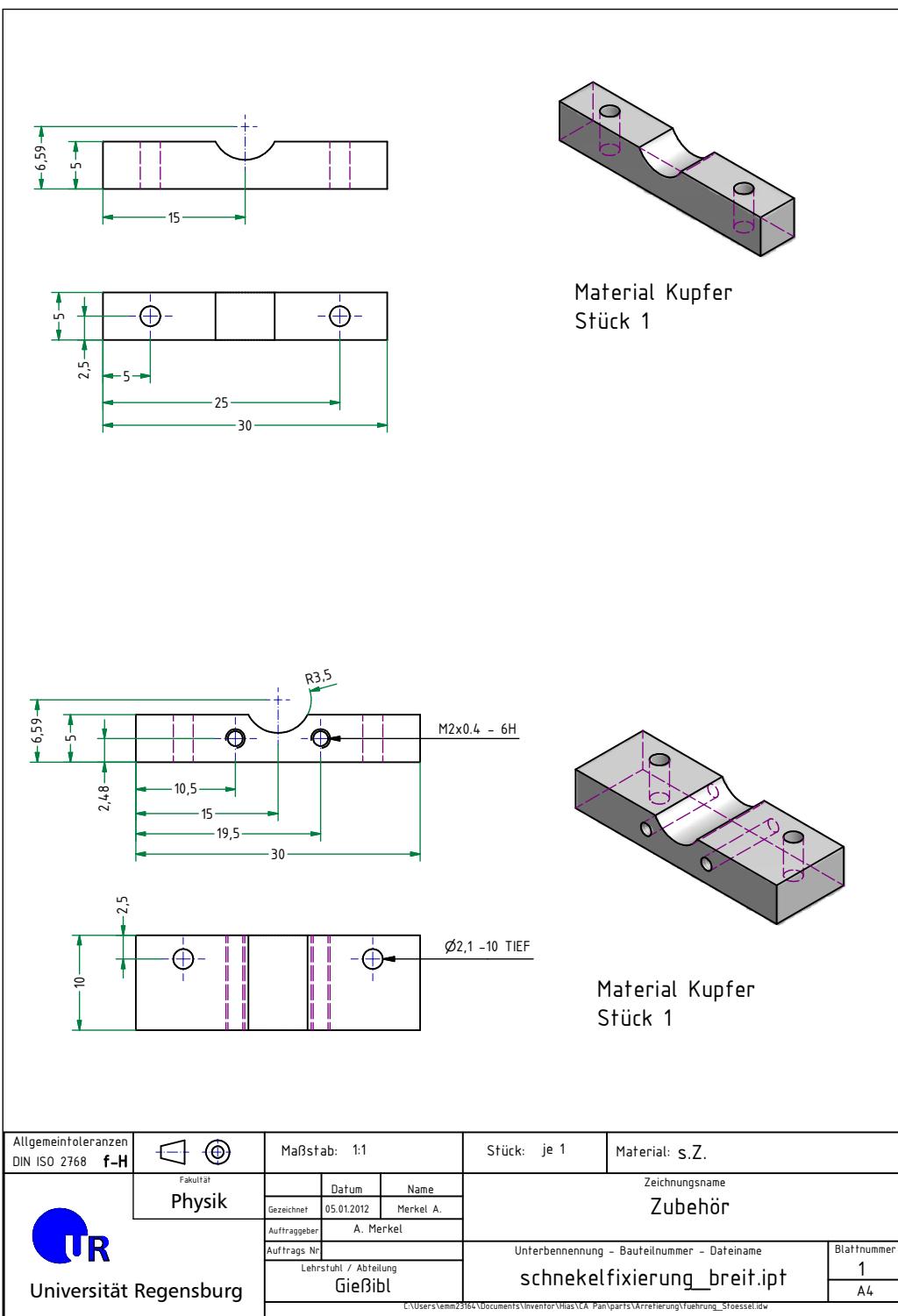


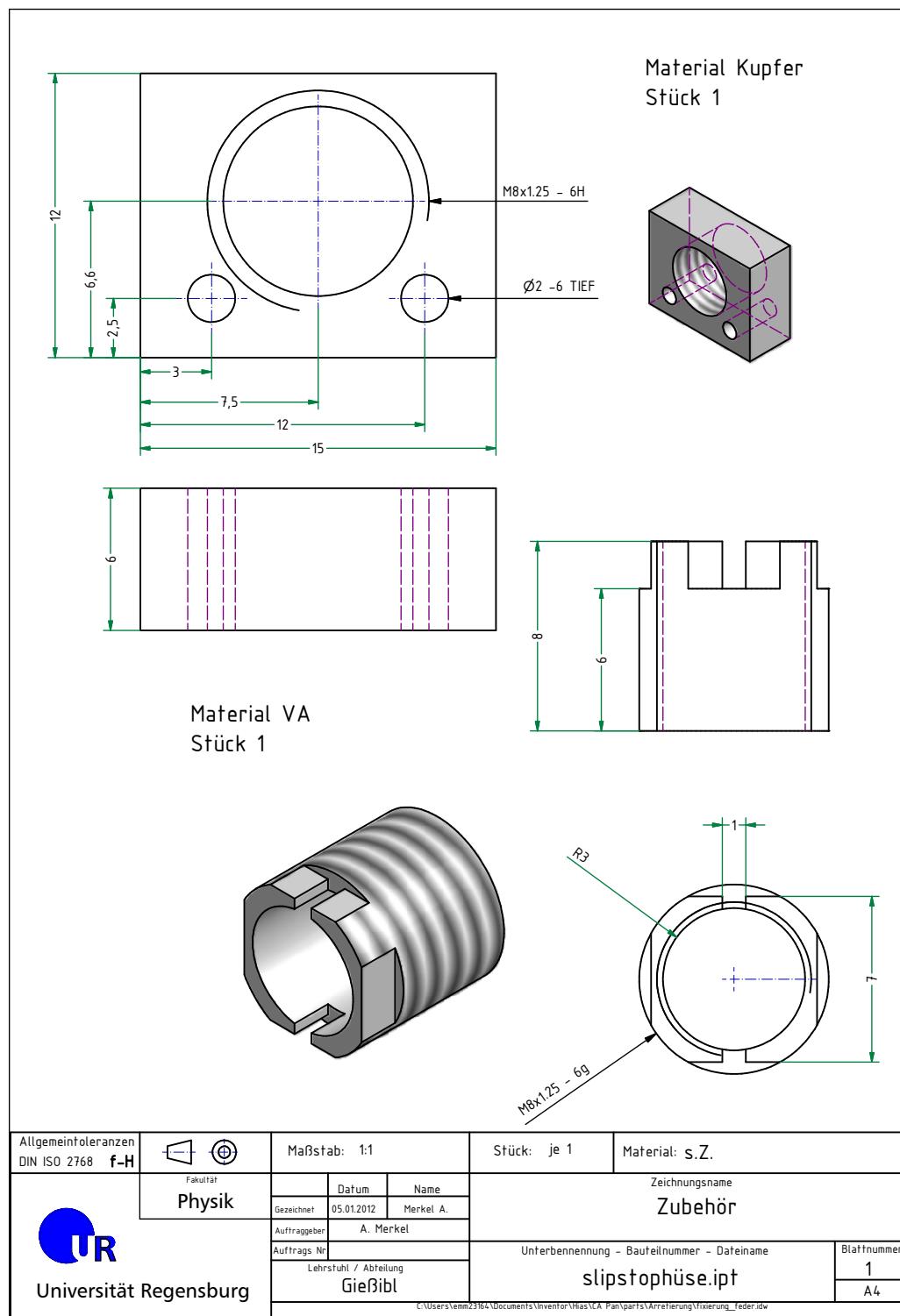


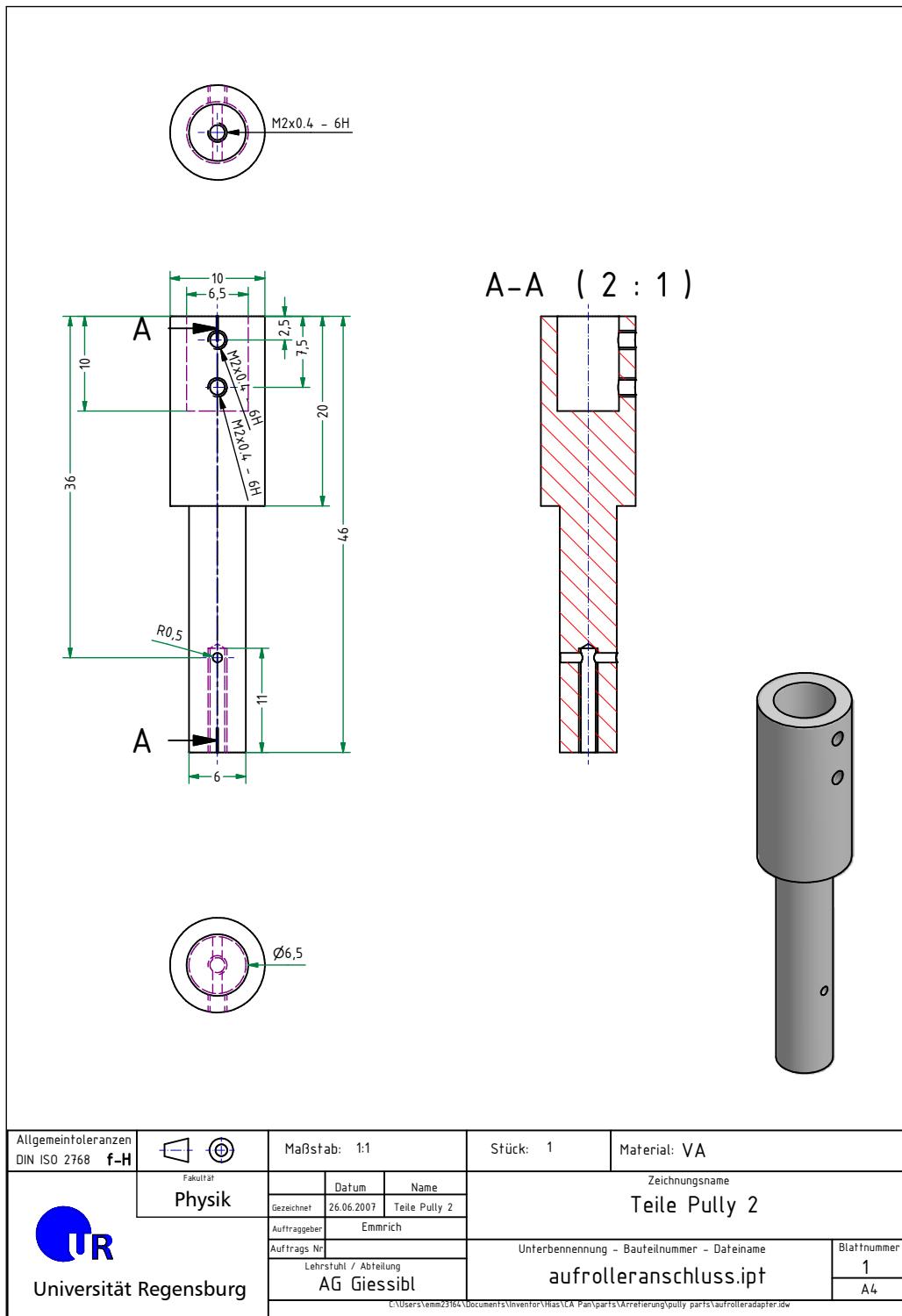


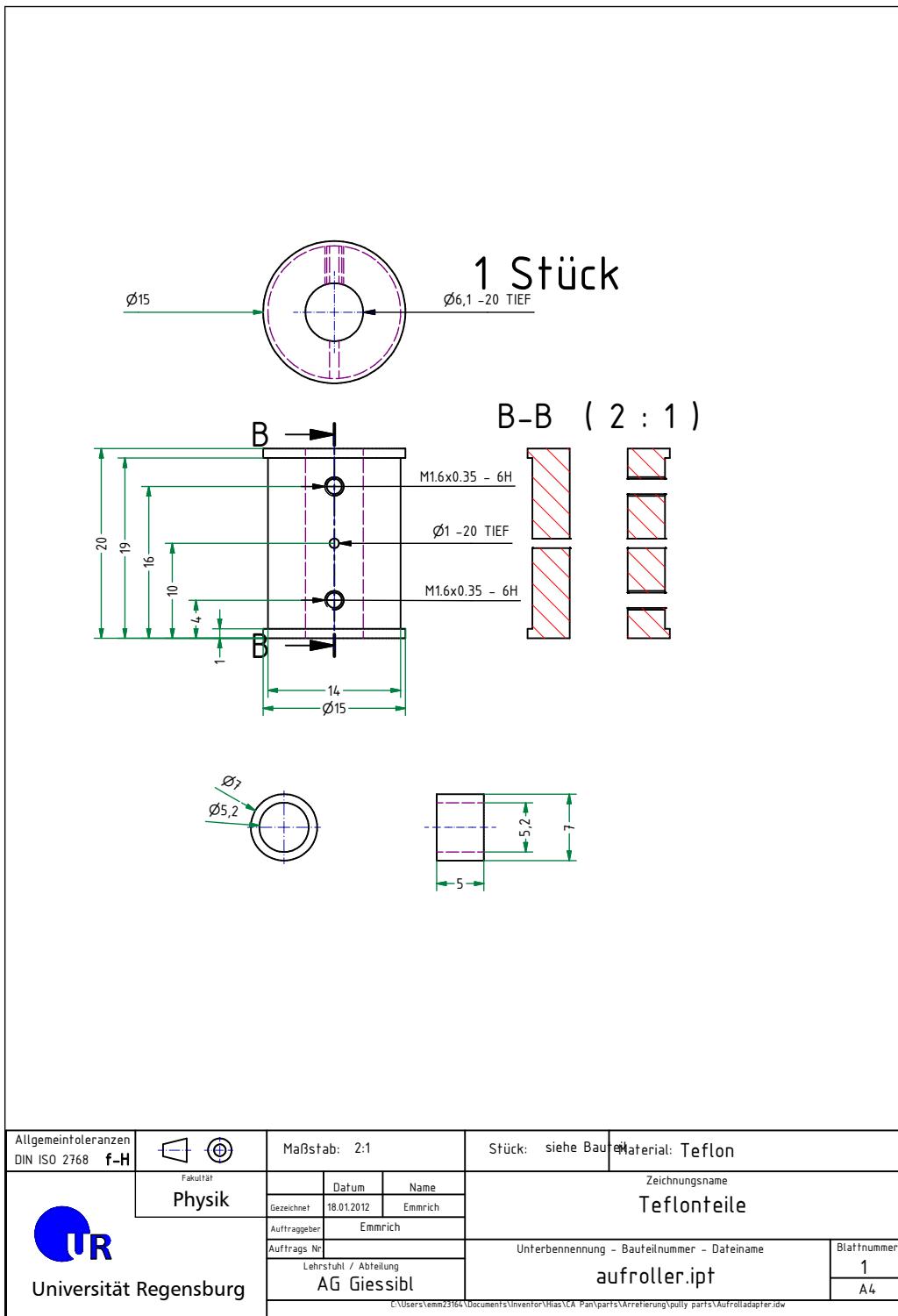


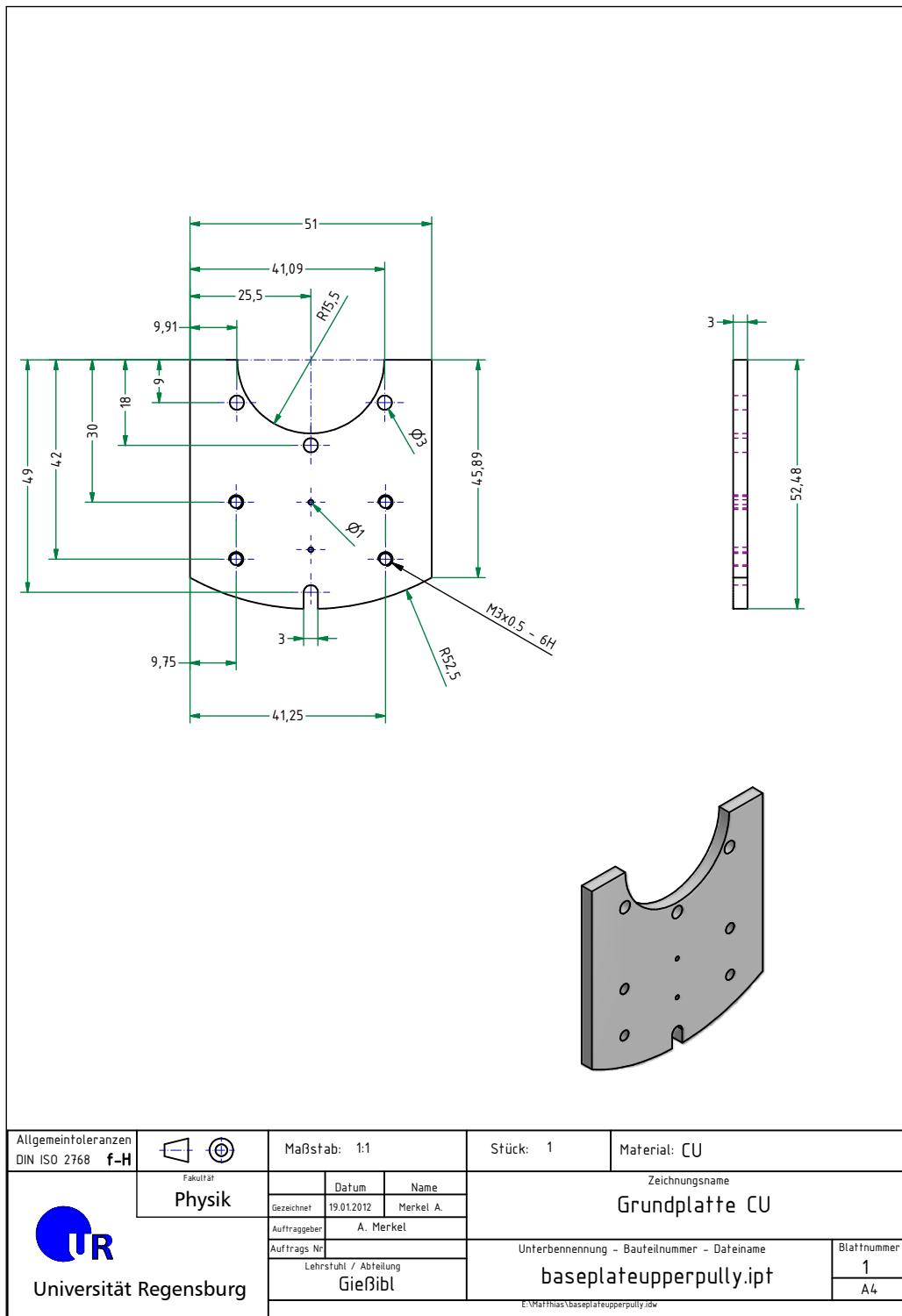


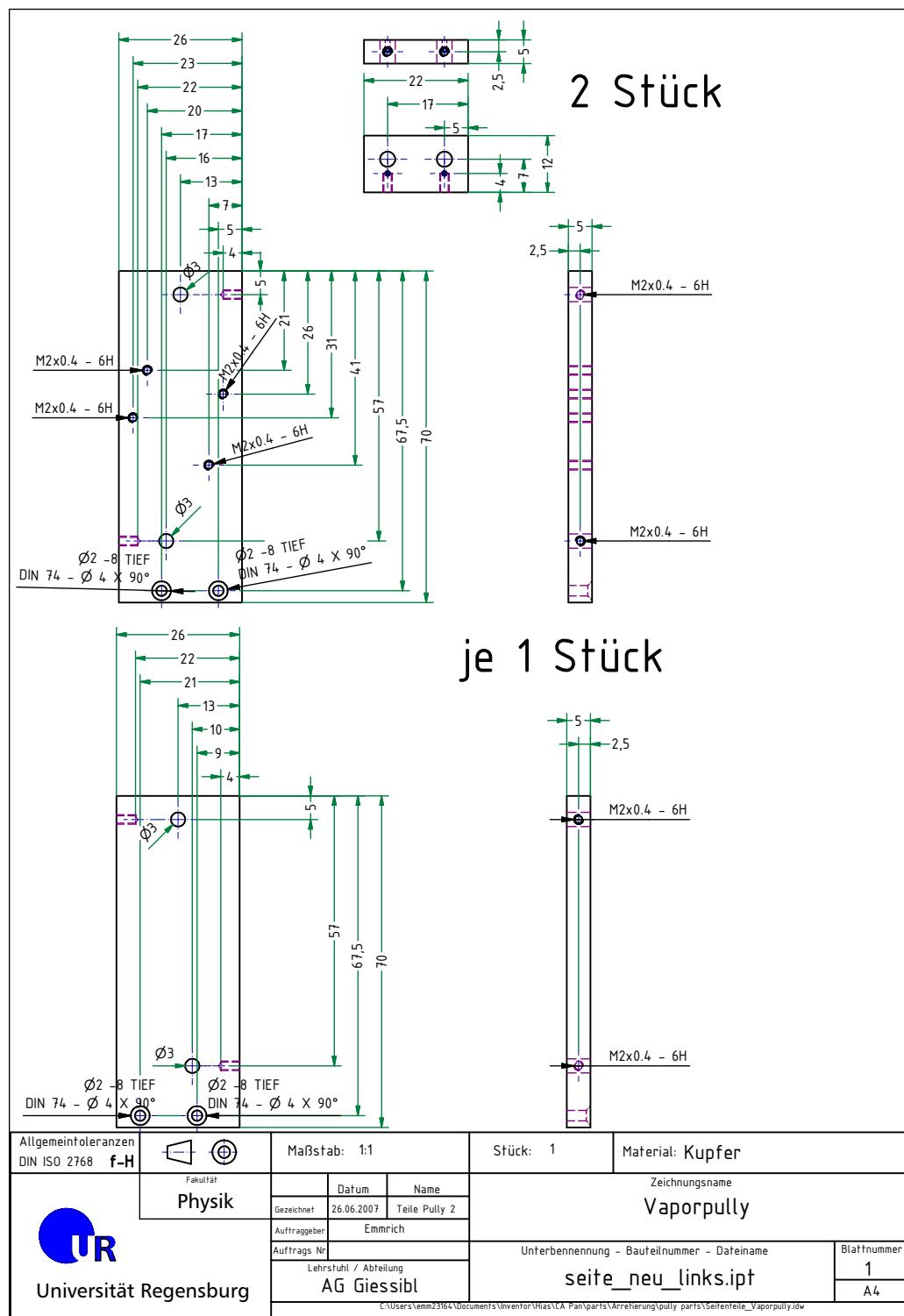


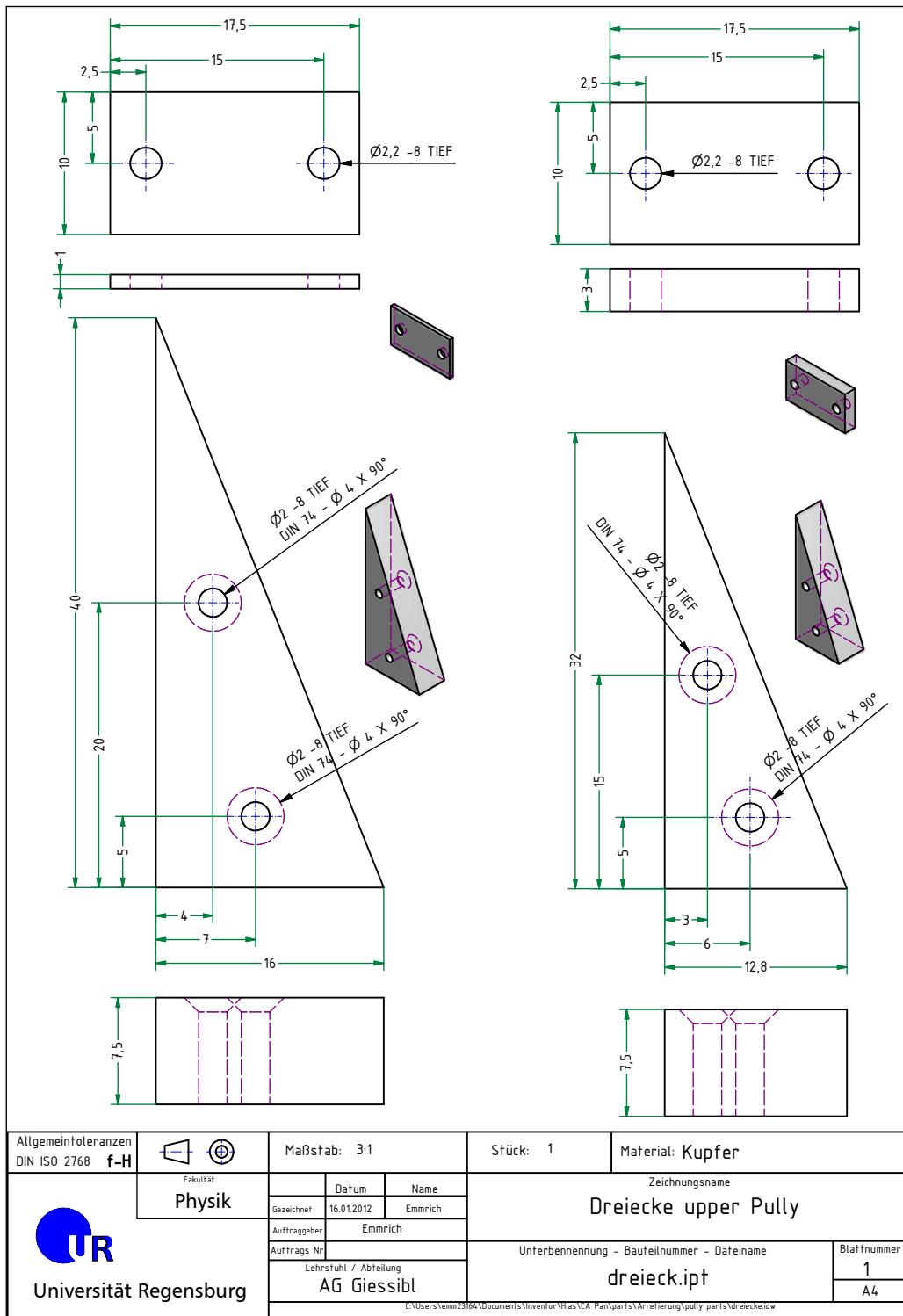


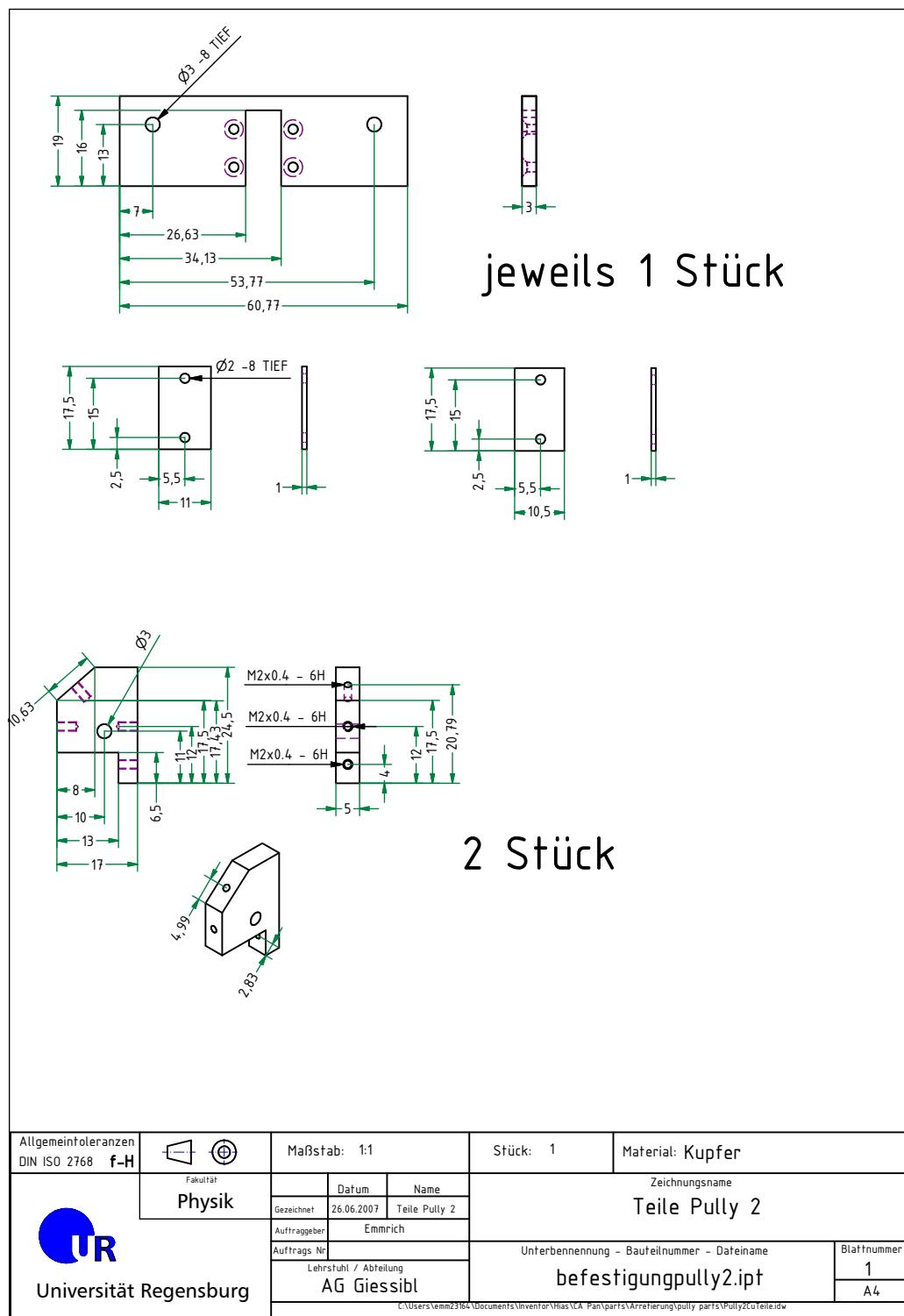


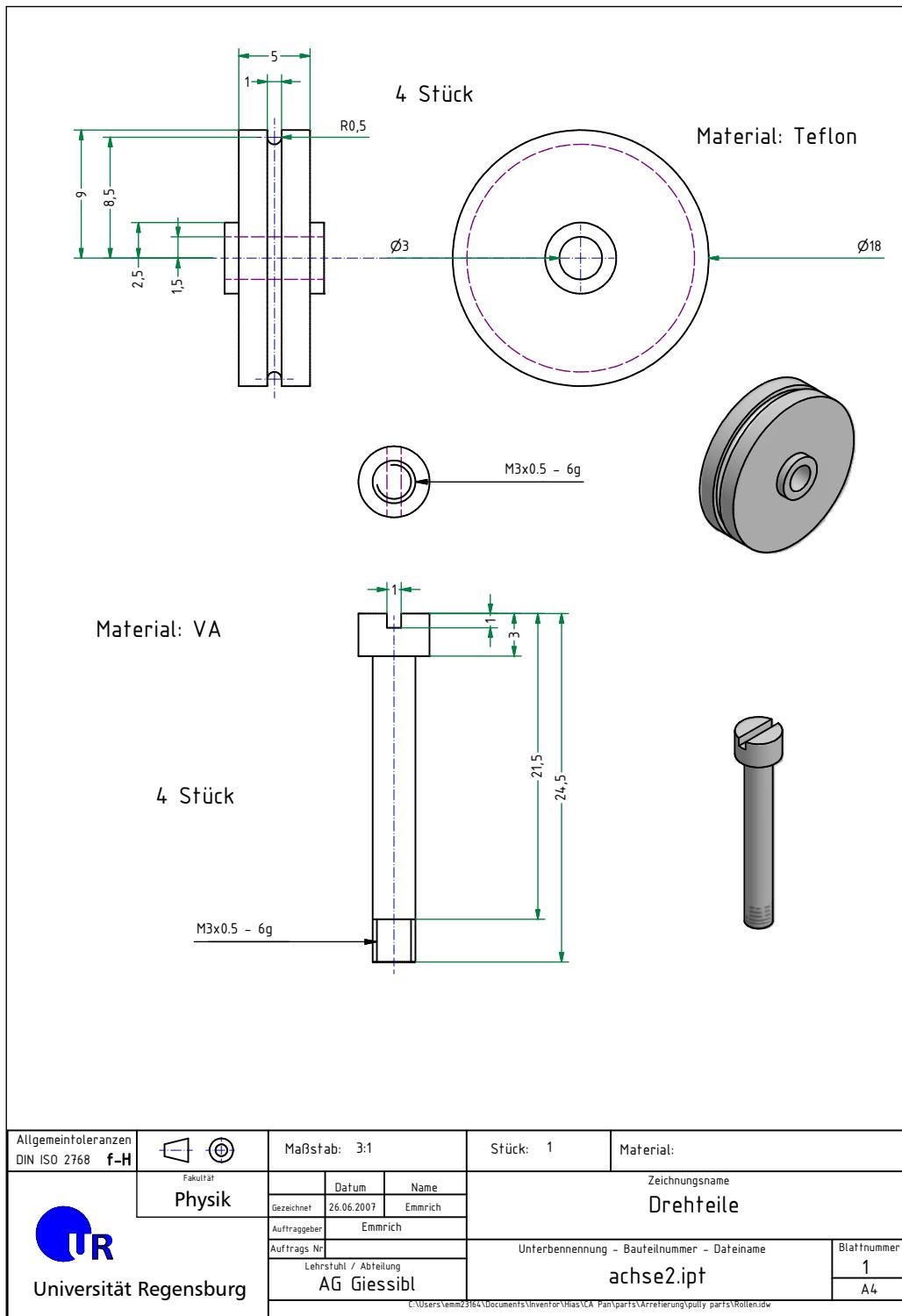


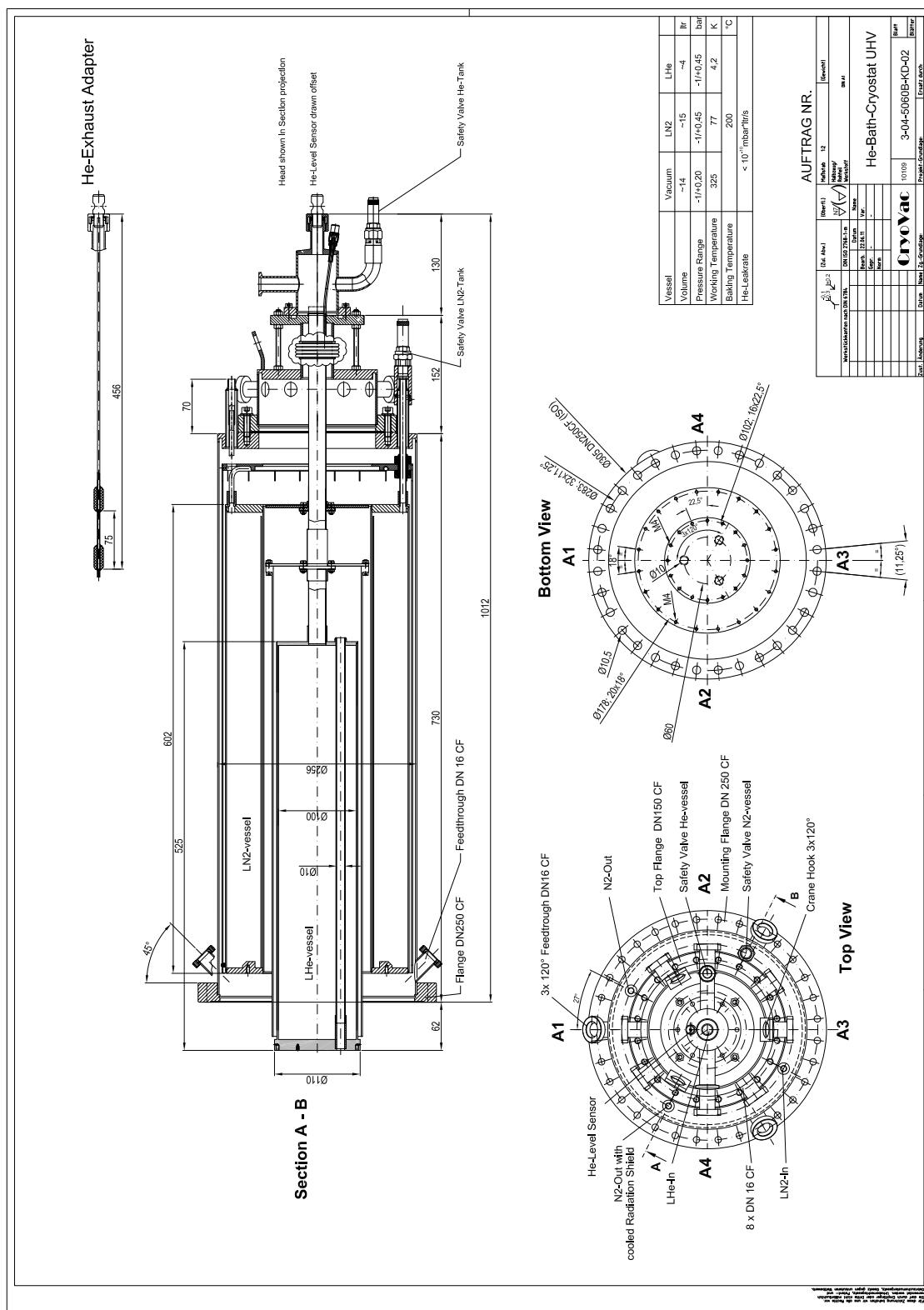


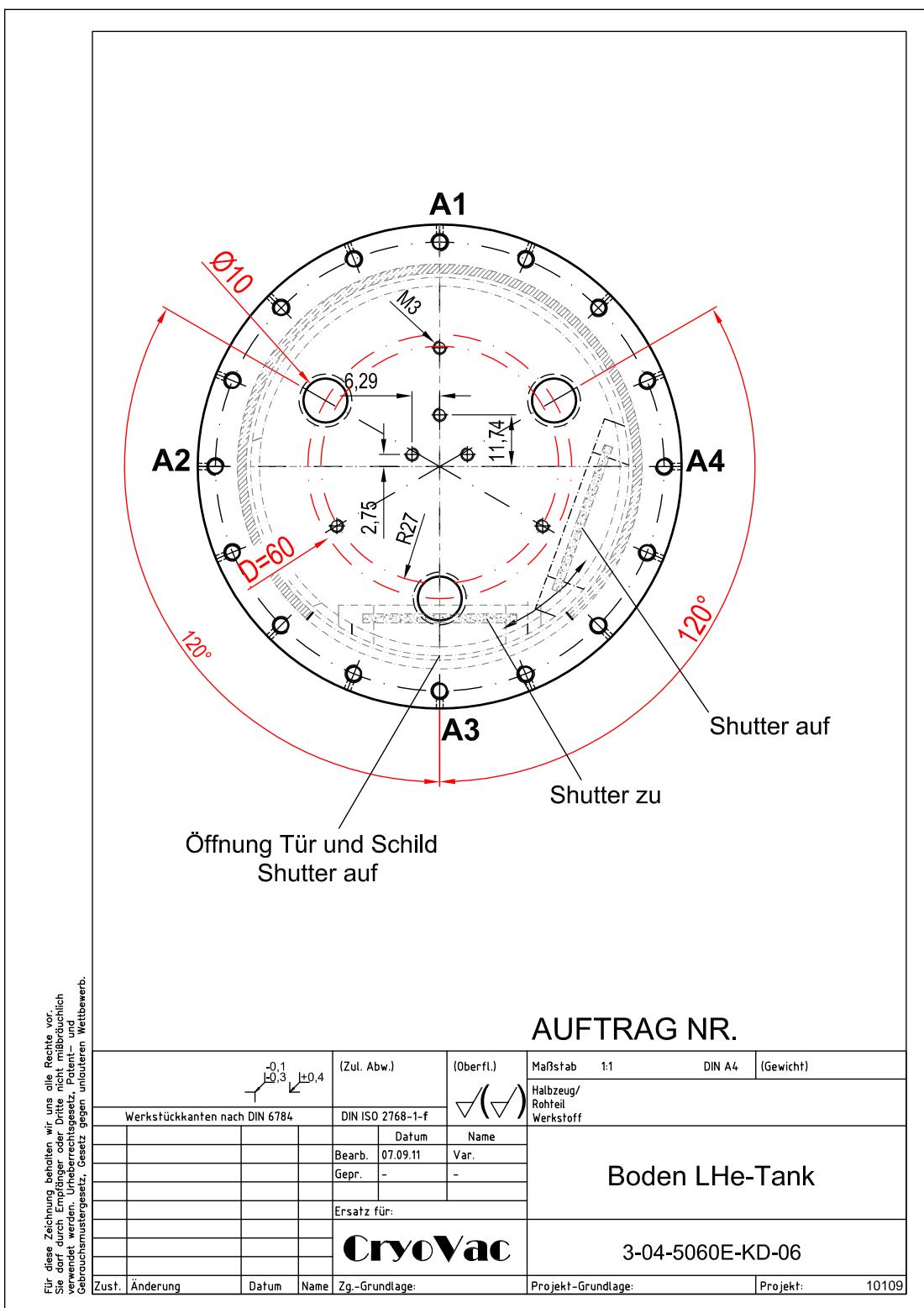


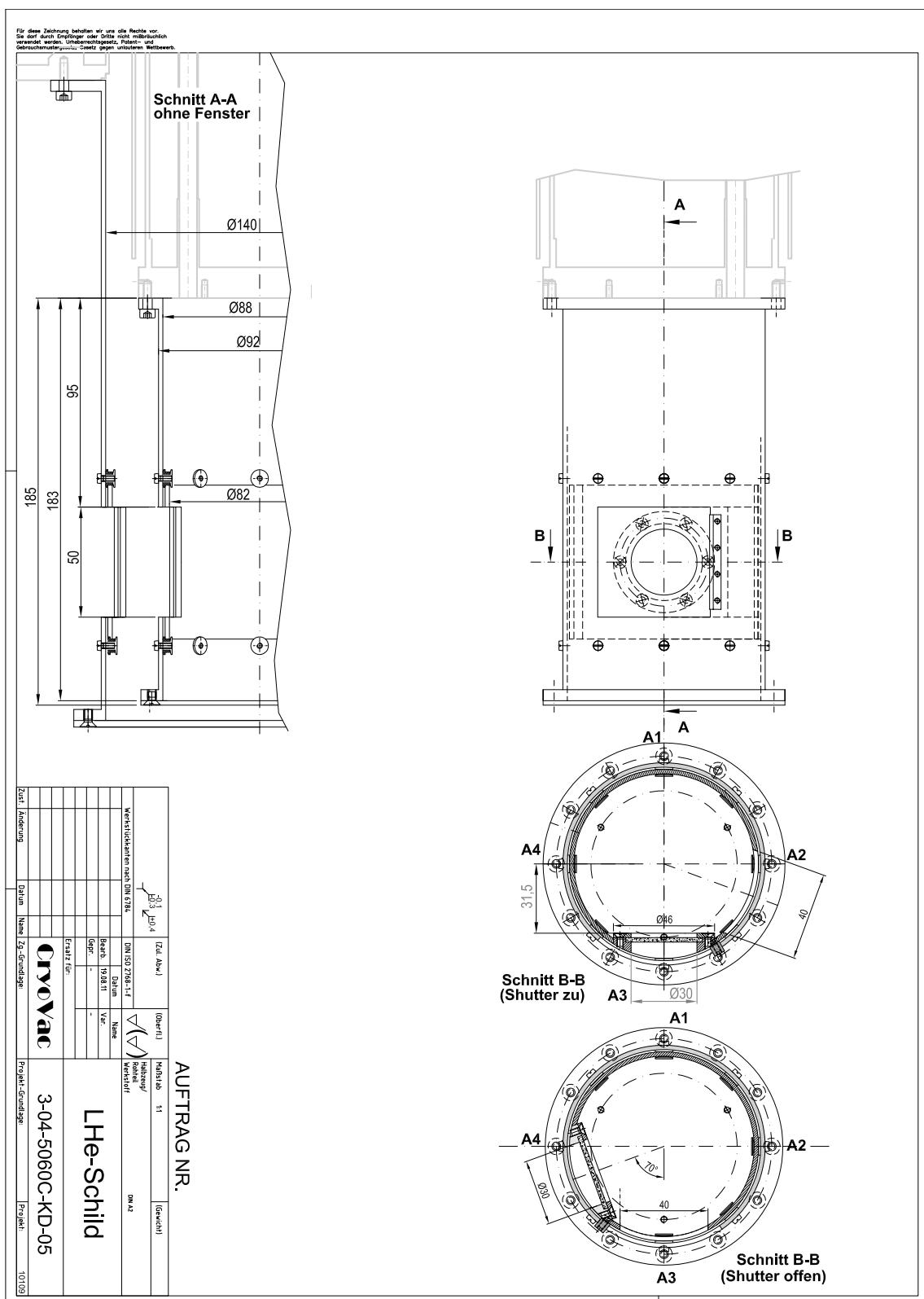


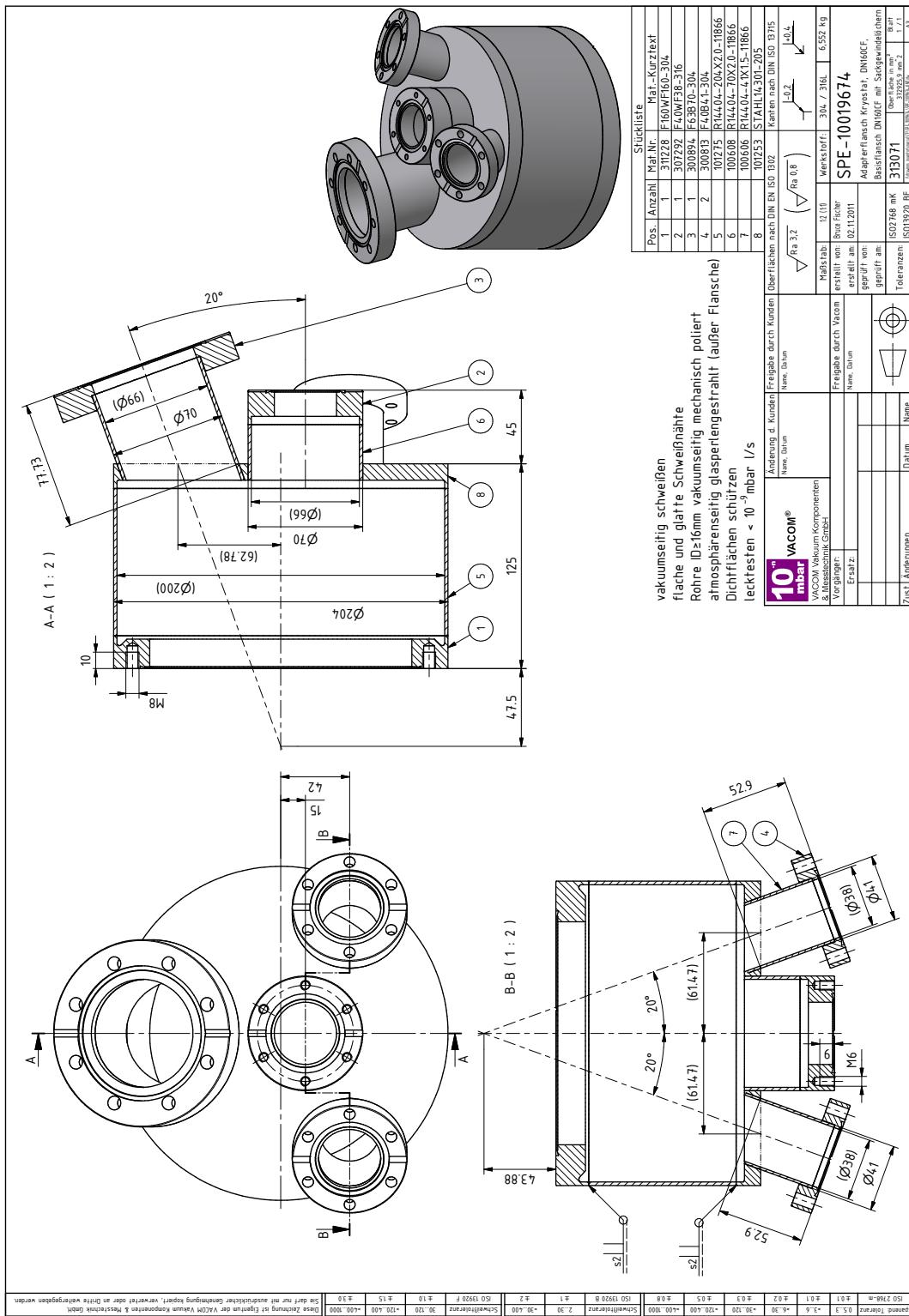












Literaturverzeichnis

- [1] J. W. von Goethe, *Faust*, Cotta (1808).
- [2] W. Capelle, *Die Vorsokratiker: Die Fragmente und Quellenberichte*, Kröners Taschenausgabe Bd. 119, Alfred Kröner Verlag (1935).
- [3] J. Dalton, *A New System of Chemical Philosophy*, William Dawson & Sons (1808).
- [4] J. J. Thomson, *On the Structure of the Atom: an Investigation of the Stability and Periods of Oscillation of a Number of Corpuscles Arranged at Equal Intervals around the Circumference of a Circle; with Application of the Results to the Theory of Atomic Structure*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **7**, 237 (1904).
- [5] E. Rutherford, *The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **21**, 669 (1911).
- [6] N. Bohr, *On the Constitution of Atoms and Molecules*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **26**, 1 (1913).
- [7] N. Bohr, *Über die Anwendung der Quantentheorie auf den Atombau*, Zeitschrift für Physik **13**, 117 (1923).
- [8] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem*, Annalen der Physik **385**, 437 (1926).
- [9] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem*, Annalen der Physik **386**, 109 (1926).

- [10] W. Heisenberg, *Über quantentheoretische Kinematik und Mechanik*, *Mathematische Annalen* **95**, 683 (1926).
- [11] M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, *Zur Quantenmechanik. II.*, *Zeitschrift für Physik* **35**, 557 (1926).
- [12] E. W. Müller und K. Bahadur, *Field Ionization of Gases at a Metal Surface and the Resolution of the Field Ion Microscope*, *Physical Review* **102**, 624 (1956).
- [13] E. W. Müller, *Das Feldionenmikroskop*, *Zeitschrift für Physik* **131**, 136 (1951).
- [14] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
- [15] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, *Physical Review Letters* **50**, 1998 (1983).
- [16] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*, *Physical Review B* **31**, 805 (1985).
- [17] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
- [18] F. J. Giessibl, *AFM's Path to Atomic Resolution*, *Materials Today* **8**, 32 (2005).
- [19] J. Welker, *Höchstauflösende Kraftmikroskopie mit subatomar definierten Bindungszuständen*, Doktorarbeit, Universität Regensburg (2013).
- [20] J. Repp, G. Meyer, S. Stojković, A. Gourdon und C. Joachim, *Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals*, *Physical Review Letters* **94**, 026803 (2005).
- [21] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth und G. Meyer, *The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy*, *Science* **325**, 1110 (2009).

- [22] J. Welker und F. J. Giessibl, *Revealing the Angular Symmetry of Chemical Bonds by Atomic Force Microscopy*, Science **336**, 444 (2012).
- [23] L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Controlled Vertical Manipulation of Single CO Molecules with the Scanning Tunneling Microscope: A Route to Chemical Contrast*, Applied Physics Letters **71**, 213 (1997).
- [24] F. Mohn, B. Schuler, L. Gross und G. Meyer, *Different Tips for High-Resolution Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy of single Molecules*, Applied Physics Letters **102**, 073109 (2013).
- [25] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni und G. Meyer, *The Mechanisms Underlying the Enhanced Resolution of Atomic Force Microscopy with Functionalized Tips*, New Journal of Physics **12**, 125020 (2010).
- [26] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni und G. Meyer, *A Simple Model of Molecular Imaging with Noncontact Atomic Force Microscopy*, New Journal of Physics **14**, 083023 (2012).
- [27] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar, *Frequency Modulation Detection Using High-Q Cantilevers for Enhanced Force Microscope Sensitivity*, Journal of Applied Physics **69**, 668 (1991).
- [28] M. Emmrich, F. Huber, F. Pielmeier, J. Welker, T. Hofmann, M. Schneiderbauer, D. Meuer, S. Polesya, S. Mankovsky, D. Ködderitzsch, H. Ebert und F. J. Giessibl, *Subatomic Resolution Force Microscopy Reveals Internal Structure and Adsorption Sites of Small Iron Clusters*, Science **348**, 308 (2015).
- [29] T. Hofmann, F. Pielmeier und F. J. Giessibl, *Chemical and Crystallographic Characterization of the Tip Apex in Scanning Probe Microscopy*, Physical Review Letters **112**, 066101 (2014).
- [30] M. Ternes, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, F. J. Giessibl und A. J. Heinrich, *The Force Needed to Move an Atom on a Surface*, Science **319**, 1066 (2008).

- [31] F. J. Giessibl, *High-Speed Force Sensor for Force Microscopy and Profilometry Utilizing a Quartz Tuning Fork*, Applied Physics Letters **73**, 3956 (1998).
- [32] J. Bardeen, *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*, Physical Review Letters **6**, 57 (1961).
- [33] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford Series in Optical and Imaging Sciences, 1. Ausgabe, Oxford University Press (1993).
- [34] C. J. Chen, *Theory of Scanning Tunneling Spectroscopy*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **6**, 319 (1988).
- [35] C. J. Chen, *Tunneling Matrix Elements in Three-Dimensional Space: The Derivative Rule and the Sum Rule*, Physical Review B **42**, 8841 (1990).
- [36] L. Gross, N. Moll, F. Mohn, A. Curioni, G. Meyer, F. Hanke und M. Persson, *High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a p-Wave STM Tip*, Physical Review Letters **107**, 086101 (2011).
- [37] F. J. Giessibl, *Advances in Atomic Force Microscopy*, Reviews of Modern Physics **75**, 949 (2003).
- [38] F. J. Giessibl, S. Hembacher, M. Herz, C. Schiller und J. Mannhart, *Stability Considerations and Implementation of Cantilevers Allowing Dynamic Force Microscopy with Optimal Resolution: the qPlus Sensor*, Nanotechnology **15**, S79 (2004).
- [39] F. J. Giessibl, *Forces and Frequency Shifts in Atomic-Resolution Dynamic-Force Microscopy*, Physical Review B **56**, 16010 (1997).
- [40] F. J. Giessibl, *A Direct Method to Calculate Tip - Sample Forces from Frequency Shifts in Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy*, Applied Physics Letters **78**, 123 (2001).
- [41] F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher und J. Mannhart, *Calculation of the Optimal Imaging Parameters for Frequency Modulation Atomic Force Microscopy*, Applied Surface Science **140**, 352 (1999).

- [42] F. J. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An und Y. Hasegawa, *Comparison of Force Sensors for Atomic Force Microscopy Based on Quartz Tuning Forks and Length-Extensional Resonators*, Physical Review B **84**, 125409 (2011).
- [43] K. Kobayashi, H. Yamada und K. Matsushige, *Frequency Noise in Frequency Modulation Atomic Force Microscopy*, Review of Scientific Instruments **80**, 043708 (2009).
- [44] M. A. Lantz, H. J. Hug, R. Hoffmann, P. J. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff und H. J. Güntherodt, *Quantitative Measurement of Short-Range Chemical Bonding Forces*, Science **291**, 2580 (2001).
- [45] M. Guggisberg, M. Bammerlin, C. Loppacher, O. Pfeiffer, A. Abdurixit, V. Barwich, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt, *Separation of Interactions by Noncontact Force Microscopy*, Physical Review B **61**, 11151 (2000).
- [46] D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen und T. Yogi, *Magnetic Force Microscopy: General Principles and Application to Longitudinal Recording Media*, Journal of Applied Physics **68**, 1169 (1990).
- [47] S. Belaidi, P. Girard und G. Leveque, *Electrostatic Forces Acting on the Tip in Atomic Force Microscopy: Modelization and Comparison with Analytic Expressions*, Journal of Applied Physics **81**, 1023 (1997).
- [48] B. Law und F. Rieutord, *Electrostatic Forces in Atomic Force Microscopy*, Physical Review B **66**, 035402 (2002).
- [49] F. London, *Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte*, Zeitschrift für Physik **63**, 245 (1930).
- [50] H. Hamaker, *The London - van der Waals Attraction between Spherical Particles*, Physica **4**, 1058 (1937).
- [51] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3. Ausgabe, Academic Press (2011).

- [52] R. Pérez, M. Payne, I. Štich und K. Terakura, *Role of Covalent Tip-Surface Interactions in Noncontact Atomic Force Microscopy on Reactive Surfaces*, Physical Review Letters **78**, 678 (1997).
- [53] H. Haken und C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Lehrbuch, 5. Ausgabe, Springer-Verlag (2006).
- [54] W. Pauli, *Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren*, Zeitschrift für Physik **31**, 765 (1925).
- [55] P. Morse, *Diatomie Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*, Physical Review **34**, 57 (1929).
- [56] J. E. Jones, *On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas*, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **106**, 463 (1924).
- [57] J. E. Lennard-Jones und B. M. Dent, *Cohesion at a Crystal Surface*, Transactions of the Faraday Society **24**, 92 (1928).
- [58] F. Giessibl, *Theory for an Electrostatic Imaging Mechanism Allowing Atomic Resolution of Ionic Crystals by Atomic Force Microscopy*, Physical Review B **45**, 13815 (1992).
- [59] G. Teobaldi, K. Lämmle, T. Trevethan, M. Watkins, A. Schwarz, R. Wiesendanger und A. L. Shluger, *Chemical Resolution at Ionic Crystal Surfaces Using Dynamic Atomic Force Microscopy with Metallic Tips*, Physical Review Letters **106**, 216102 (2011).
- [60] R. Smoluchowski, *Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals*, Physical Review **60**, 661 (1941).
- [61] F. J. Giessibl, *Atomic Resolution on Si(111)-(7x7) by Noncontact Atomic Force Microscopy with a Force Sensor Based on a Quartz Tuning Fork*, Applied Physics Letters **76**, 1470 (2000).

- [62] S. Morita, F. J. Giessibl und R. Wiesendanger, *Noncontact Atomic Force Microscopy (Volume 2)*, NanoScience and Technology, Springer-Verlag (2009).
- [63] F. Pielmeier, D. Meuer, D. Schmid, C. Strunk und F. J. Giessibl, *Impact of Thermal Frequency Drift on Highest Precision Force Microscopy Using Quartz-Based Force Sensors at Low Temperatures*, Beilstein Journal of Nanotechnology **5**, 407 (2014).
- [64] F. Huber, *Charakterisierung und Optimierung des Auslenkungsrauschens von Vorverstärkern für piezoelektrische Kraftsensoren*, Bachelorarbeit, Universität Regensburg (2012).
- [65] D. W. Pohl, *Some Design Criteria in Scanning Tunneling Microscopy*, IBM Journal of Research and Development **30**, 417 (1986).
- [66] X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross und W. A. Schulze, *Dielectric and Piezoelectric Properties of Modified Lead Titanate Zirconate Ceramics from 4.2 to 300 K*, Journal of Materials Science **18**, 968 (1983).
- [67] S. Timoshenko, D. H. Young und W. Weaver, *Vibration Problems in Engineering*, 4. Ausgabe, Wiley (1974).
- [68] K. V. Frolov, F. A. Furman, E. A. Žarkova und E. I. Rivin, *Applied Theory Vibration Isolation Systems*, Taylor & Francis Inc. (1990).
- [69] S. Park und C. F. Quate, *Theories of the Feedback and Vibration Isolation Systems for the Scanning Tunneling Microscope*, Review of Scientific Instruments **58**, 2004 (1987).
- [70] K. Nagaya und H. Kojima, *On a Magnetic Damper Consisting of a Circular Magnetic Flux and a Conductor of Arbitrary Shape. Part I: Derivation of the Damping Coefficients*, Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control **106**, 46 (1984).
- [71] R. Berman und D. K. C. MacDonald, *The Thermal and Electrical Conductivity of Copper at Low Temperatures*, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **211**, 122 (1952).

- [72] J. R. Davis, *Copper and Copper Alloys*, ASM Specialty Handbook, ASM International (2001).
- [73] M. Okano, *Vibration Isolation for Scanning Tunneling Microscopy*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **5**, 3313 (1987).
- [74] S. M. Han, H. Benaroya und T. Wei, *Dynamics of Transversely Vibrating Beams Using Four Engineering Theories*, Journal of Sound and Vibration **225**, 935 (1999).
- [75] F. Pobell, *Matter and Methods at Low Temperatures*, 3. Ausgabe, Springer-Verlag (2007).
- [76] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, 3. Ausgabe, Oldenbourg Wissenschaftsverlag (2007).
- [77] E. Grüneisen, *Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente*, Annalen der Physik **344**, 257 (1912).
- [78] R. Pallás-Areny und J. G. Webster, *Analog Signal Processing*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc. (1999).
- [79] S. H. Pan, E. W. Hudson und J. C. Davis, *3He Refrigerator Based very Low Temperature Scanning Tunneling Microscope*, Review of Scientific Instruments **70**, 1459 (1999).
- [80] T. C. Du Mond, *Engineering Materials Manual*, Materials and Methods Manuals, Reinhold Pub. Corp. (1954).
- [81] M. Schneiderbauer, *Aufbau eines Tieftemperatur-Ultrahochvakuum-Rasterkraftmikroskops und Messung elektrischer Multipolkräfte im Piconewton-Bereich*, Doktorarbeit, Universität Regensburg (2014).
- [82] F. Pielmeier, *Atomic Force Microscopy in the Picometer Regime - Resolving Spins and Non-Trivial Surface Terminations*, Doktorarbeit, Universität Regensburg (2014).

- [83] M. Smolka, *Minimierung des Bildrauschens in der dynamischen Rasterkraftmikroskopie*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (2008).
- [84] R. A. Matula, *Electrical Resistivity of Copper, Gold, Palladium, and Silver*, Journal of Physical and Chemical Reference Data **8**, 1147 (1979).
- [85] T. Hofmann, J. Welker und F. J. Giessibl, *Preparation of Light-Atom Tips for Scanning Probe Microscopy by Explosive Delamination*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **28**, C4E28 (2010).
- [86] C. Schiller, A. A. Koomans, T. L. van Rooy, C. Schönenberger und H. B. Elswijk, *Decapitation of Tungsten Field Emitter Tips during Sputter Sharpening*, Surface Science **339**, L925 (1995).
- [87] M. Schneiderbauer, M. Emmrich, A. J. Weymouth und F. J. Giessibl, *CO Tip Functionalization Inverts Atomic Force Microscopy Contrast via Short-Range Electrostatic Forces*, Physical Review Letters **112**, 166102 (2014).
- [88] F. J. Giessibl, *Subatomic Features on the Silicon (111)-(7x7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy*, Science **289**, 422 (2000).
- [89] S. Hembacher, F. J. Giessibl, J. Mannhart und C. F. Quate, *Revealing the Hidden Atom in Graphite by Low-Temperature Atomic Force Microscopy*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **100**, 12539 (2003).
- [90] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon und G. Meyer, *Bond-Order Discrimination by Atomic Force Microscopy*, Science **337**, 1326 (2012).
- [91] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, a. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, *Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111)*, Physical Review Letters **80**, 2004 (1998).
- [92] H. J. Lee, *Single-Bond Formation and Characterization with a Scanning Tunneling Microscope*, Science **286**, 1719 (1999).

- [93] A. Pavão, M. Braga, C. Taft, B. Hammond und W. Lester, *Theoretical Study of the CO Interaction with 3d-Metal Surfaces*, Physical Review B **43**, 6962 (1991).
- [94] P. Hapala, R. Temirov, F. S. Tautz und P. Jelínek, *Origin of High-Resolution IETS-STM Images of Organic Molecules with Functionalized Tips*, Physical Review Letters **113**, 226101 (2014).
- [95] J. Slater, *Atomic Shielding Constants*, Physical Review **36**, 57 (1930).
- [96] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Physical Review Letters **50**, 120 (1983).
- [97] F. J. Giessibl, *Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy*, Science **267**, 68 (1995).
- [98] K. Takayanagi, M. Tanishiro, M. Takahashi und S. Takahashi, *Structural Analysis of Si(111)-7x7 by UHV-Transmission Electron Diffraction and Microscopy*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **3**, 1502 (1985).
- [99] F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher und J. Mannhart, *Imaging of Atomic Orbitals with the Atomic Force Microscope - Experiments and Simulations*, Annalen der Physik **10**, 887 (2001).
- [100] A. J. Weymouth, T. Hofmann und F. J. Giessibl, *Quantifying Molecular Stiffness and Interaction with Lateral Force Microscopy*, Science **343**, 1120 (2014).
- [101] P. Hapala, G. Kichin, C. Wagner, F. S. Tautz, R. Temirov und P. Jelínek, *Mechanism of High-Resolution STM/AFM Imaging with Functionalized Tips*, Physical Review B **90**, 085421 (2014).
- [102] S. K. Hämäläinen, N. van der Heijden, J. van der Lit, S. den Hartog, P. Liljeroth und I. Swart, *Intermolecular Contrast in Atomic Force Microscopy Images without Intermolecular Bonds*, Physical Review Letters **113**, 186102 (2014).

- [103] T. Hofmann, *Hochauflösende Rasterkraftmikroskopie auf Graphen und Kohlenmonoxid*, Doktorarbeit, Universität Regensburg (2014).
- [104] M. P. Boneschanscher, S. K. Hämäläinen, P. Liljeroth und I. Swart, *Sample Corrugation Affects the Apparent Bond Lengths in Atomic Force Microscopy*, ACS Nano **8**, 3006 (2014).
- [105] J. E. Sader und S. P. Jarvis, *Accurate Formulas for Interaction Force and Energy in Frequency Modulation Force Spectroscopy*, Applied Physics Letters **84**, 1801 (2004).
- [106] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler, *Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface*, Science **262**, 218 (1993).
- [107] H. Manoharan, C. Lutz und D. Eigler, *Quantum Mirages Formed by Coherent Projection of Electronic Structure*, Nature **403**, 512 (2000).
- [108] J. Repp, F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, P. Hyldgaard und M. Persson, *Substrate Mediated Long-Range Oscillatory Interaction between Adatoms: Cu /Cu(111)*, Physical Review Letters **85**, 2981 (2000).
- [109] A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, B. Chilian und R. Wiesendanger, *Realizing All-Spin-Based Logic Operations Atom by Atom*, Science **332**, 1062 (2011).
- [110] A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, B. Chilian, S. Lounis, S. Blügel und R. Wiesendanger, *Atom-by-Atom Engineering and Magnetometry of Tailored Nanomagnets*, Nature Physics **8**, 497 (2012).
- [111] A. A. Khajetoorians, B. Baxevanis, C. Hübner, T. Schlenk, S. Krause, T. O. Wehling, S. Lounis, A. Lichtenstein, D. Pfannkuche, J. Wiebe und R. Wiesendanger, *Current-Driven Spin Dynamics of Artificially Constructed Quantum Magnets*, Science **339**, 55 (2013).
- [112] J. Repp, G. Meyer, K.-H. Rieder und P. Hyldgaard, *Site Determination and Thermally Assisted Tunneling in Homogenous Nucleation*, Physical Review Letters **91**, 206102 (2003).

- [113] J. A. Stroscio und R. J. Celotta, *Controlling the Dynamics of a Single Atom in Lateral Atom Manipulation*, Science **306**, 242 (2004).
- [114] A. Biedermann, W. Rupp, M. Schmid und P. Varga, *Coexistence of fcc- and bcc-like Crystal Structures in Ultrathin Fe Films Grown on Cu(111)*, Physical Review B **73**, 165418 (2006).
- [115] N. Negulyaev, V. Stepanyuk, L. Niebergall, P. Bruno, W. Auwärter, Y. Pennec, G. Jahnz und J. Barth, *Effect of Strain Relaxations on Heteroepitaxial Metal-on-Metal Island Nucleation and Superlattice Formation: Fe on Cu(111)*, Physical Review B **79**, 195411 (2009).
- [116] M. Pivetta, G. Pacchioni, U. Schlickum, J. Barth und H. Brune, *Formation of Fe Cluster Superlattice in a Metal-Organic Quantum-Box Network*, Physical Review Letters **110**, 086102 (2013).
- [117] N. Moll, B. Schuler, S. Kawai, F. Xu, L. Peng, A. Orita, J. Otera, A. Cuorioni, M. Neu, J. Repp, G. Meyer und L. Gross, *Image Distortions of a Partially Fluorinated Hydrocarbon Molecule in Atomic Force Microscopy with Carbon Monoxide Terminated Tips*, Nano Letters **14**, 6127 (2014).
- [118] J. A. Rodriguez und M. Kuhn, *Electronic and Chemical Properties of Ag/Pt(111) and Cu/Pt(111) Surfaces: Importance of Changes in the d Electron Populations*, The Journal of Physical Chemistry **98**, 11251 (1994).
- [119] F. Olsson, M. Persson, A. Borisov, J.-P. Gauyacq, J. Lagoute und S. Fölsch, *Localization of the Cu(111) Surface State by Single Cu Adatoms*, Physical Review Letters **93**, 206803 (2004).
- [120] I. Cohen und J. Del Bene, *Hybrid Orbitals in Molecular Orbital Theory*, Journal of Chemical Education **46**, 487 (1969).
- [121] J. F. Hamilton und R. C. Baetzold, *Catalysis by Small Metal Clusters*, Science **205**, 1213 (1979).
- [122] Z. Xu, F.-S. Xiao, S. K. Purnell, O. Alexeev, S. Kawi, S. E. Deutsch und B. C. Gates, *Size-Dependent Catalytic Activity of Supported Metal Clusters*, Nature **372**, 346 (1994).

- [123] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet und W.-D. Schneider, *Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Monodispersed Platinum Clusters: Each Atom Counts*, Journal of the American Chemical Society **121**, 3214 (1999).
- [124] V. I. Bukhtiyarov und M. G. Slin'ko, *Metallic Nanosystems in Catalysis*, Russian Chemical Reviews **70**, 147 (2001).
- [125] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone und H. Brune, *Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles*, Science **300**, 1130 (2003).
- [126] A. Cavallin, F. D. Natterer, S. Ouazi, G. Moulas, A. Lehnert, S. Rusponi und H. Brune, *Magnetization Reversal Mechanism of Ramified and Compact Co Islands on Pt(111)*, Physical Review B **90**, 144427 (2014).
- [127] D. Z. Gao, J. Grenz, M. B. Watkins, F. Federici Canova, A. Schwarz, R. Wiesendanger und A. L. Shluger, *Using Metallic Noncontact Atomic Force Microscope Tips for Imaging Insulators and Polar Molecules: Tip Characterization and Imaging Mechanisms.*, ACS Nano **8**, 5339 (2014).
- [128] Q.-M. Ma, Z. Xie, J. Wang, Y. Liu und Y.-C. Li, *Structures, Binding Energies and Magnetic Moments of Small Iron Clusters: A Study Based on All-Electron DFT*, Solid State Communications **142**, 114 (2007).
- [129] M. Emmrich, M. Schneiderbauer, F. Huber, A. J. Weymouth, N. Okabayashi und F. J. Giessibl, *Force Field Analysis Suggests a Lowering of Diffusion Barriers in Atomic Manipulation Due to Presence of STM Tip*, Physical Review Letters **114**, 146101 (2015).
- [130] R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom*, Vortrag, California Institute of Technology (1959).
- [131] D. M. Eigler und E. K. Schweizer, *Positioning Single Atoms with a Scanning Tunnelling Microscope*, Nature **344**, 524 (1990).
- [132] A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta und D. M. Eigler, *Molecule Cascades*, Science **298**, 1381 (2002).

- [133] S. Loth, S. Baumann, C. P. Lutz, D. M. Eigler und A. J. Heinrich, *Bistability in Atomic-Scale Antiferromagnets*, Science **335**, 196 (2012).
- [134] L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip*, Physical Review Letters **79**, 697 (1997).
- [135] K. L. Wong, B. V. Rao, G. Pawin, E. Ulin-Avila und L. Bartels, *Coverage and Nearest-Neighbor Dependence of Adsorbate Diffusion*, The Journal of Chemical Physics **123**, 201102 (2005).
- [136] Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, O. Custance und S. Morita, *Atom Inlays Performed at Room Temperature Using Atomic Force Microscopy*, Nature Materials **4**, 156 (2005).
- [137] M. Watkins und A. Shluger, *Manipulation of Defects on Oxide Surfaces via Barrier Reduction Induced by Atomic Force Microscope Tips*, Physical Review B **73**, 245435 (2006).
- [138] Y. Sugimoto, P. Jelinek, P. Pou, M. Abe, S. Morita, R. Perez und O. Custance, *Mechanism for Room-Temperature Single-Atom Lateral Manipulations on Semiconductors Using Dynamic Force Microscopy*, Physical Review Letters **98**, 106104 (2007).
- [139] T. Trevethan, L. Kantorovich, J. Polesel-Maris, S. Gauthier und A. Shluger, *Multiscale Model of the Manipulation of Single Atoms on Insulating Surfaces Using an Atomic Force Microscope Tip*, Physical Review B **76**, 085414 (2007).
- [140] Y. Sugimoto, K. Miki, M. Abe und S. Morita, *Statistics of Lateral Atom Manipulation by Atomic Force Microscopy at Room Temperature*, Physical Review B **78**, 205305 (2008).
- [141] C. Ghosh, A. Kara und T. S. Rahman, *Theoretical Aspects of Vertical and Lateral Manipulation of Atoms*, Surface Science **502-503**, 519 (2002).

- [142] C. Ghosh, A. Kara und T. S. Rahman, *Comparative Study of Adatom Manipulation on Several Fcc Metal Surfaces*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **6**, 1068 (2006).
- [143] M. Böhringer, W.-D. Schneider und R. Berndt, *Scanning Tunneling Microscope-Induced Molecular Motion and its Effect on the Image Formation*, Surface Science **408**, 72 (1998).
- [144] J. Kessler und F. Thieme, *Chemisorption of CO on Differently Prepared Cu(111) Surfaces*, Surface Science **67**, 405 (1977).
- [145] S. Ishi, Y. Ohno und B. Viswanathan, *An Overview on the Electronic and Vibrational Properties of Adsorbed CO*, Surface Science **161**, 349 (1985).
- [146] I. Bat'ko und M. Bat'ková, *Calorimetric Tunneling Study of Heat Generation in Metal-Vacuum-Metal Tunnel Junctions*, The European Physical Journal Applied Physics **31**, 191 (2005).
- [147] S. Krause, L. Berbil-Bautista, G. Herzog, M. Bode und R. Wiesendanger, *Current-Induced Magnetization Switching with a Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscope*, Science **317**, 1537 (2007).

Danksagung

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Franz J. Giessibl für das interessante und inhaltlich sehr breit gefasste Promotionsthema, bei dessen Bearbeitung mir große Freiheiten gelassen, aber auch viel Unterstützung entgegengebracht wurde.

Herrn Prof. Dr. Josef Zweck möchte ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens danken.

Den anderen beiden Mitgliedern der *LT2 Crew 1.0*, Maximilian Schneiderbauer und Ferdinand Huber, bin ich für ihre Mithilfe, die guten Ideen und ihren oft bis spät in den Abend dauernden Einsatz beim Aufbau des Tieftemperaturmikroskops dankbar.

Unserer Technikerin Anja Merkel und dem Team der Mechanikwerkstatt gilt mein Dank für das Aufbereiten diverser technischer Zeichnungen und das Anfertigen der vielen Mikroskopkomponenten.

Dr. *Postdoc* Jay Weymouth unterstützte mich bei der Konzeption des Mikroskops sowohl inhaltlich als auch moralisch. Seine Expertise als *native English speaker* war mir oft eine große Hilfe. Vielen Dank dafür!

Meinen Dank aussprechen möchte ich auch unserer Sekretärin Petra Wild, die sich immer hervorragend um die Verlängerung von Arbeitsverträgen sowie deren Finanzierung kümmerte. Auch bei den nicht immer einfachen Reisekostenabrechnungen konnte ich stets auf ihre Unterstützung zählen. Ihrer Kollegin Ulla Franzke danke ich für die zügige Weitergabe meiner Bestellungen an den GRK und die administrative Unterstützung in Zeiten, in denen unser Sekretariat nicht besetzt war.

Meine Kollegen und Weggefährten Joachim Welker, Maximilian Schneiderbauer, Thomas Hofmann und Florian Pielmeier sind mir im Laufe der Zeit gute Freunde geworden. Der gemeinsame 15:30 h Kaffee gab neben dem Austausch über persönliche Dinge, wenn immer nötig, auch die Möglichkeit, fachliche Fragestellungen

lungen zu diskutieren. Gerade diese Gespräche waren von einer großen Hilfsbereitschaft gekennzeichnet - Merci! Allen übrigen Mitgliedern des Lehrstuhls danke ich für die gute Zusammenarbeit. Ferdinand Huber und Thomas Hofmann ist es zu verdanken, dass in dieser Arbeit (hoffentlich) nur noch wenige Orthographiefehler zu finden sind.

Die regelmäßigen *Lunch-Dates* mit Martin Oltscher, Thomas Hofmann, Renate Wolf und Peter Butzhammer sorgten dafür, dass der Kontakt zu Freunden außerhalb der Arbeitsgruppe auch in Zeiten hoher Arbeitsbelastung, die wenig Zeit für Freizeitaktivitäten ließen, niemals abgerissen ist, wofür ich mich herzlich bedanken möchte.

Besonderer Dank gebührt auch meinen Eltern, Angela und Volkhard. Ihre uneingeschränkte Förderung meiner Ausbildung und ihre verständnisvolle mentale Unterstützung haben maßgeblich zur vorliegenden Arbeit beigetragen.

Meine größter Dank gilt meiner Freundin Evi, die mir fortwährend Rückhalt gab und große Empathie zeigte, insbesondere während der „heißen Phase“ zum Ende der Promotion.