

*Untersuchung der Kopplung  
von atomaren Strömen und atomaren Kräften  
durch die Rastersondenmikroskopie*



DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Physik  
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Thorsten Wutscher  
aus Wörth a. d. Donau

Juni 2012

*Gewidmet*  
*meinem Sohn Maximilian*  
*und Elisabeth, meiner Ehefrau*

Promotionsgesuch eingereicht am: 22.06.2012

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

**Prüfungsausschuss:**

Vorsitzender:	Prof. Dr. Thomas Niehaus
1. Gutachter:	Prof. Dr. Franz J. Gießibl
2. Gutachter:	Prof. Dr. Josef Zweck
Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Karsten Rincke

Datum des Promotionskolloquiums: 21.12.2012





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Rastersondenmikroskopie</b>	<b>11</b>
2.1	Die Rastertunnelmikroskopie . . . . .	13
2.2	Die Rasterkraftmikroskopie . . . . .	16
2.3	Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche . . . . .	19
2.4	Simultane Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Aufbau der Messapparatur</b>	<b>27</b>
3.1	Der qPlus Sensor . . . . .	27
3.1.1	Überprüfung der Federkonstante von Quarzstimmgabeln . . . . .	30
3.1.2	<i>In situ</i> Spalten von Spitzen . . . . .	32
3.2	Der Mikroskopkopf . . . . .	38
3.3	Die Signalverarbeitung . . . . .	40
3.4	Ultrahochvakuum-Raumtemperatur Messapparatur . . . . .	44
3.4.1	Probenpräparation . . . . .	44
3.5	Ultrahochvakuum-Tieftemperatur Messapparatur . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Probensysteme</b>	<b>49</b>
4.1	Si(111) - $7 \times 7$ . . . . .	49
4.2	H:Si(100) . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Eine strominduzierte Kraft - die Phantomkraft</b>	<b>57</b>
5.1	Beobachtung der Kontrastinversion . . . . .	58
5.1.1	Ausschluss eines elektronischen Artefaktes . . . . .	61
5.1.2	Handelt es sich um die Kontaktpotentialdifferenz? . . . . .	61
5.1.3	Abstandsabhängigkeit der Kontrastinversion . . . . .	64

5.1.4	Messungen mit LT Messapparatur . . . . .	64
5.1.5	Pauliabstoßung - ja oder nein? . . . . .	67
5.1.6	Von der Phantomkraft zu den chemischen Bindungskräften	68
5.2	Charakterisierung der Phantomkraft . . . . .	72
5.2.1	Zusammenhang zwischen Frequenz- und Tunnelstromsignal	72
5.2.2	Abhängigkeit von der angelegten Spannung . . . . .	73
5.3	Theoretische Überlegungen zur Phantomkraft . . . . .	74
5.4	Überprüfung der Theorie anhand des Probenwiderstandes . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Einfluß des metallischen Oberflächenzustandes auf die Phantomkraft</b>	<b>81</b>
6.1	Wie lokal ist die Phantomkraft? . . . . .	82
6.1.1	Abhängigkeit vom makroskopischen Spitzenradius auf Si(111)	84
6.1.2	Diskussion der Messdaten . . . . .	88
6.1.3	Abhängigkeit von der Oberflächendefektdichte auf Si(111)	89
6.2	Die Phantomkraft auf H:Si(100) . . . . .	90
6.2.1	Die Phantomkraft im Vergleich zur spitzeninduzierten Band- verbiegung . . . . .	94
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>95</b>
	<b>Anhang</b>	<b>99</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>127</b>

# 1 Einleitung

Gordon Moore formulierte 1965 eine für die Halbleiterindustrie prophetische Regel, bekannt als das Moore'sche Gesetz, dass die Verdoppelung der Komplexität integrierter Schaltkreise für alle folgenden 24 Monate vorhersagt [1]. Die Einhaltung dieser Regel konnte für die folgenden Jahrzehnte nachgewiesen werden und ihre Gültigkeit besteht bis heute. Unerlässlich ist dabei die ständige Verkleinerung der Schaltkreise, deren Grundlage die Verarbeitung von Siliziumoberflächen ist. Momentan ist es möglich, minimale Strukturen von 22 nm auf Siliziumoberflächen im großen Umfang zu fertigen [2]. Noch kleinere Schaltungen scheinen kaum realisierbar zu sein. Dennoch konnte ein Einzelatomtransistor im Frühjahr 2012 durch Fuchsle *et al.* vorgestellt werden [3].

Bei diesen Größenordnungen ist das Verständnis der Eigenschaften der Oberflächen von größter Bedeutung, wobei die Techniken der Rastersondenmikroskopie (engl.: **Scanning Probe Microscopy**, kurz: SPM) die Messung struktureller und elektronischer Eigenschaften auf atomarer Ebene erlauben [4, 5].

Die beiden bekanntesten SPM Techniken sind die Rastertunnelmikroskopie (engl.: **Scanning Tunneling Microscopy**, kurz: STM) und die Rasterkraftmikroskopie (engl.: **Atomic Force Microscopy**, kurz: AFM). Trotz der Nutzung unterschiedlicher Wechselwirkungen haben beide Techniken erfolgreich subatomare [6, 7] und submolekulare [8, 9] Auflösung, atomare Manipulation [10, 11] und chemische Identifikation [12, 13] auf Oberflächen demonstriert. Aufgrund dieser erstaunlichen Ergebnisse ist es nicht verwunderlich, dass beide Techniken immer häufiger in Kombination genutzt werden, um das Potential beider Techniken auszuschöpfen.

Die Frage, die sich allerdings dabei stellt ist, ob das STM Signal und das AFM Signal miteinander gekoppelt sind und ob damit das STM Signal einen Einfluß auf das AFM Signal ausübt. Bisherige Untersuchungen, die auf Siliziumober-

flächen durchgeführt wurden, bezweifeln die Unabhängigkeit beider Signale bereits [14, 15, 16, 17, 18].

Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen liegt dabei auf einer Kontrastinversion des AFM Signals bei simultaner Verwendung des STM Signals. Die bisherigen Erklärungen dieser Kontrastinversion führen zu keinem schlüssigen Ergebnis (siehe Kapitel 5).

In der vorliegenden Arbeit wird die Kopplung zwischen dem STM Signal und dem AFM Signal bei der Vermessung von Siliziumoberflächen eingehend untersucht und ein Modell für den Ursprung der Kontrastinversion vorgeschlagen und überprüft.

Der Inhalt dieser Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel 2 wird in die Grundlagen der SPM eingeführt. Dabei wird auf die Messmodi sowie auf die Messsignale der STM und AFM eingegangen. Des Weiteren werden die Besonderheiten der simultanen STM und AFM erörtert.

In Kapitel 3 wird die verwendete Messapparatur erklärt. Dabei wird besonders auf den qPlus Sensor eingegangen, der die simultane Detektion des STM und AFM Signals ermöglicht.

In Kapitel 4 werden die beiden Probensysteme beschrieben. Dabei handelt es sich um die Oberfläche von Si(111) und die Oberfläche der wasserstoffpassivierten Si(100)<sup>1</sup>.

In Kapitel 5 wird gezeigt, dass die Kontrastinversion auf der rekonstruierten Si(111) Oberfläche auftritt. Das beruht auf einer Modifikation des AFM Signals durch das STM Signal. Im Folgenden wird das AFM Signal in Abhängigkeit vom STM Signal charakterisiert und modelliert. Eine Reduktion der attraktiven, elektrostatischen Kraft zwischen Spitze und Probe erklärt das Phänomen der Kontrastinversion in Form einer repulsiv erscheinenden Phantomkraft. Eine Erweiterung des eingeführten Modells führt zu dem Schluss, dass es sich um eine hochlokale Änderung des Potentials an der Probenoberfläche handelt.

In Kapitel 6 wird experimentell bestätigt, dass es sich um eine hochlokale Änderung des Oberflächenpotentials an der Probenoberfläche handelt, obwohl die elektro-

---

<sup>1</sup>kurz: H:Si(100)

nischen Eigenschaften der Si(111) Oberfläche eigentlich dagegen sprechen. Es wird weiterhin gezeigt, dass der Effekt der Phantomkraft auch auf anderen Oberflächen, wie der H:Si(100), zu finden ist.



## 2 Grundlagen der Rastersondenmikroskopie

In der Rastersondenmikroskopie werden Oberflächen mittels einer Sonde lokal abgetastet. Die Sonde wird in  $x$ - und  $y$ -Richtung über die Probe gerastert. Die  $x$ ,  $y$ -Rasterung und die Abstandsänderung in  $z$ -Richtung erfolgt durch einen Aktuator, wie es in Abb. 2.1 a) schematisch dargestellt ist. Der Abstand  $z$  zwischen der Sonde und der Probe hängt von der Natur und Stärke des Messsignals ab.

Das Messsignal kann mittels einer Steuer- und Regelelektronik als Regelsignal verwendet werden. Es wird daher zwischen zwei Messmodi unterschieden: dem des konstanten Messsignals (Abb. 2.1 b)) und dem der konstanten Höhe (Abb. 2.1 c)). Ein konstantes Messsignal erlaubt das Abtasten der Topographie  $z(x, y, \text{Messsignal} = \text{konst.})$  der Oberfläche in Abhängigkeit des Ortes. Die Steuer- und Regelelektronik regelt dabei das Signal für den Aktuator so, dass die Abweichung des Messsignals vom eingestellten Sollwert minimal wird.

Das Rastern in einer konstanten Höhe erlaubt die Aufnahme des *Messsignals*  $(x, y, z = \text{konst.})$  in Abhängigkeit des Ortes. Die Regelung auf das Messsignal wird dabei ausgeschaltet.

Die Unterkapitel 2.1 und 2.2 beinhalten eine kurze Einführung in die STM und die AFM und führen die Messsignale Tunnelstrom  $I$  und Frequenzverschiebung  $\Delta f$  ein. In der AFM wird zwischen unterschiedlichen Kräften zwischen Spitze und Probenoberfläche unterschieden, die in Unterkapitel 2.3 beschrieben werden. Mit der kombinierten Nutzung von STM und AFM sind erste Überlegungen anzustellen, wie die Messsignale aneinander gekoppelt sind. Auf dies wird in Unterkapitel 2.4 näher eingegangen.

Die folgenden Unterkapitel können das umfangreiche Spektrum der STM und

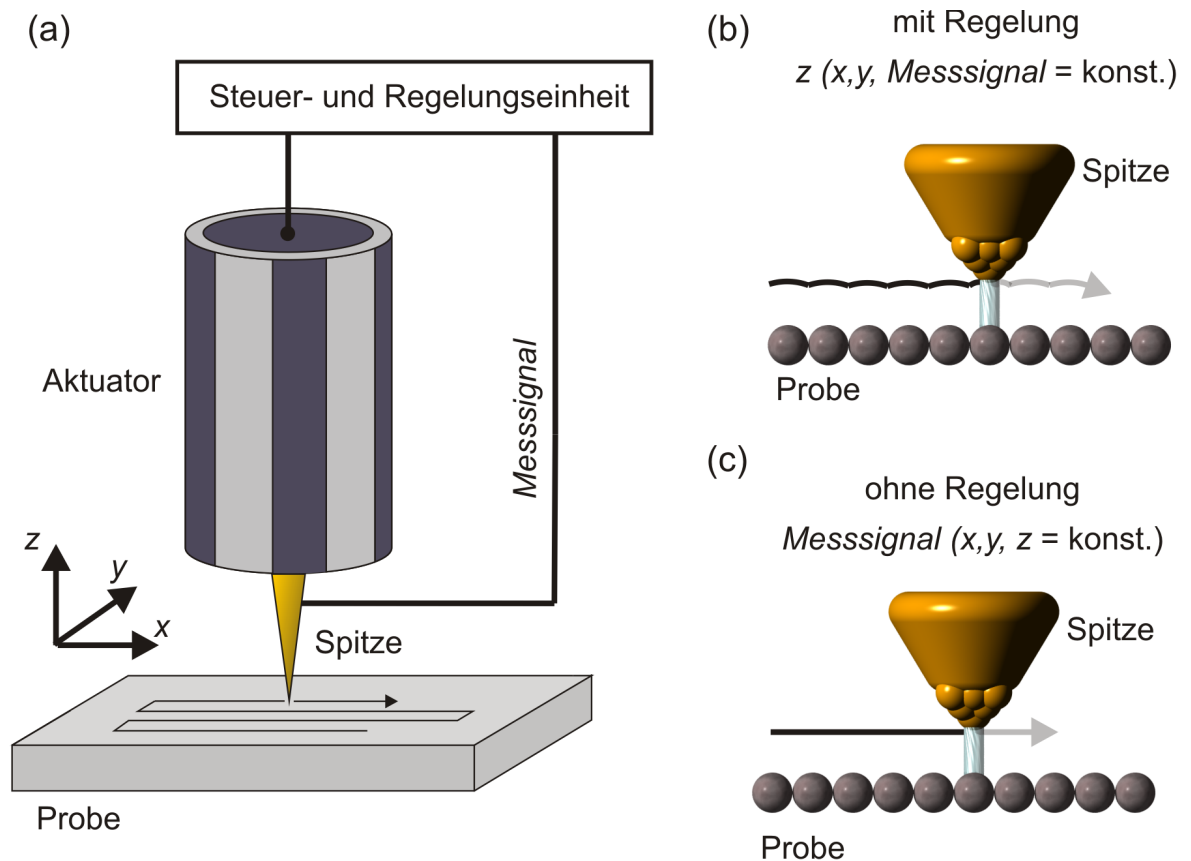


Abbildung 2.1: a) Schematische Darstellung der Regelung in der Rastersondenmikroskopie. b) Abbildung der Topographie  $z(x, y, \text{Messsignal} = \text{konst.})$  bei konstantem Messsignal. c) Aufnahme des Messsignals bei konstanter Höhe  $\text{Messsignal}(x, y, z = \text{konst.})$ .



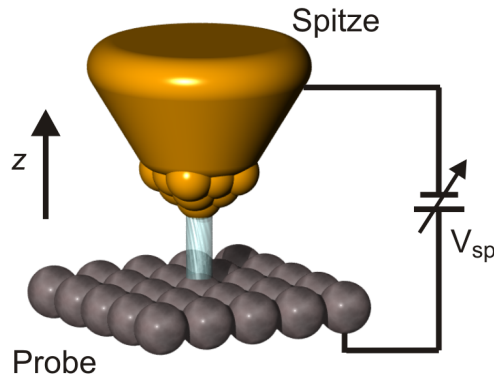


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der STM. Es fließt ein Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe. Die Richtung des Tunnelstroms wird durch die Spannung  $V_{sp}$  zwischen Spitze und Probe festgelegt.

AFM nicht abdecken. Einen Überblick über die vielfältigen Möglichkeiten aber auch technischen Details können der Literatur [19, 20, 21, 22] entnommen werden.

## 2.1 Die Rastertunnelmikroskopie

Mit der Erfindung der STM im Jahr 1982 ermöglichten G. Binnig und H. Rohrer [23, 24] einen einzigartigen Zugang zur Abbildung und Analyse von leitfähigen Oberflächen auf atomaren Längenskalen im Realraum. Ein Meilenstein der STM war das Abtasten der Si(111) Oberfläche, welches 1986 zur Klärung der umstrittenen Oberflächenrekonstruktion durch Binnig *et al.* [25] führte.

Bei der STM rastert eine leitfähige Spitze in einem Abstand von typischerweise  $z > 0,5 \text{ nm}$  [26] über die leitfähige Probe. Das zugrundeliegende Messsignal, der Tunnelstrom  $I$ , beruht auf dem Prinzip des quantenmechanischen Tunneleffekts. Die Größenordnung des verwendeten Tunnelstroms ist in der Regel bei  $\approx 1 \text{ nA}$ . Dabei tunneln Elektronen durch eine Potentialbarriere, die sogenannte Vakuumbarriere, die sich zwischen Spitze und Probe befindet. In Abb. 2.2 ist die Situation einer Spitze über einer Probenoberfläche mit fließenden Tunnelstrom dargestellt. Die Richtung des Tunnelstroms wird von der Spannung  $V_{sp}$  zwischen Spitze und Probe bestimmt.

Das Verhalten von Elektronen, die durch die Spitze über die Vakuumbarriere zur

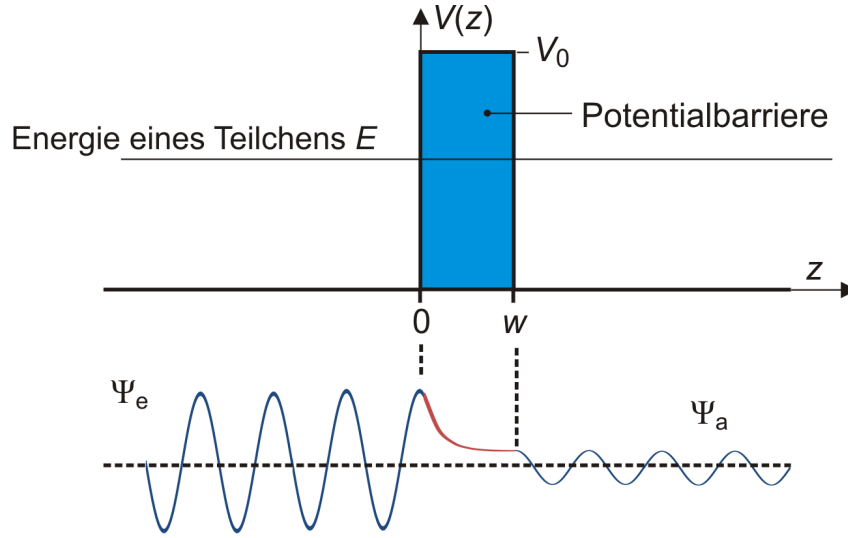


Abbildung 2.3: Potentialbarriere mit einem einfallenden Teilchen der Energie  $E$ , wobei  $E < V_0$  ist. Einfallende Welle  $\Psi_e$  und transmittierter Anteil der einfallenden Welle  $\Psi_a$ .

Probenoberfläche tunneln, kann hierbei durch eine eindimensionale Potentialbarriere

$$V(z) = \begin{cases} V_0, & 0 < z < w \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.1)$$

modelliert werden. Die Potentialbarriere mit Höhe  $V_0$  und Breite  $w$  sowie die einfallende Welle  $\Psi_e$  und der transmittierte Anteil  $\Psi_a$  ist in Abb.2.3 dargestellt. Dies ist ein Standardproblem der Quantenmechanik, welches in gängigen Lehrbüchern [27, 28], ausgiebig beschrieben wird. Hier soll kurz auf den Tunneleffekt und das Verhalten des Tunnelstroms eingegangen werden.

Durch die zeitunabhängige, eindimensionale Schrödingergleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right) \Psi(z) = E \Psi(z) \quad (2.2)$$

und den folgenden Ansatz für die Wellenfunktion  $\Psi(z)$

$$\Psi(z) = \begin{cases} ae^{ikz} + be^{-ikz}, & z < 0 \\ ce^{\kappa z} + de^{-\kappa z}, & 0 < z < w \\ ge^{ikz} + he^{-ikz}, & z > w, \end{cases} \quad (2.3)$$

mit den Wellenzahlen  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$  und  $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$  kann das Verhalten tunnelnder Teilchen, in unserem Fall Elektronen, durch eine Potentialbarriere berechnet

werden. Unter der Annahme der Stetigkeit an den Grenzen der Potentialbarriere für  $\Psi(z)$  und deren erster Ableitung erhalten wir für die einzelnen Koeffizienten.

$$\begin{aligned}
 a &= g \left( \cosh(\kappa w) + \frac{i(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa})}{2} \sinh(\kappa w) \right) e^{ikw} \\
 b &= \frac{1}{2} g \left( -i(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}) \right) \sinh(\kappa w) e^{ikw} \\
 c &= \frac{1}{2} g \left( 1 + \frac{ik}{\kappa} \right) e^{(-\kappa + ik)w} \\
 d &= \frac{1}{2} g \left( 1 - \frac{ik}{\kappa} \right) e^{(\kappa + ik)w} \\
 h &= 0 .
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Mit Hilfe der angegebenen Koeffizienten läßt sich die Wahrscheinlichkeit berechnen, mit der ein Elektron durch die Barriere tunnelt. Die Transmissionswahrscheinlichkeit  $|T(E)|^2 = \left| \frac{g}{a} \right|^2$  eines Elektrons durch die Vakuumbarriere ergibt sich zu

$$|T(E)|^2 = \frac{1}{1 + \left( 1 + \frac{(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa})^2}{4} \right) \sinh^2(\kappa w)} \tag{2.5}$$

Bei  $\kappa w \gg 1$  vereinfacht sich Gleichung (2.5) mit  $\sinh^2(\kappa w) \approx e^{2\kappa w}$  zu

$$|T(E)|^2 \approx e^{-\frac{2\sqrt{2m(V_0-E)}w}{\hbar}} , \tag{2.6}$$

mit  $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$  und der Breite der Potentialbarriere  $w$ . Die Funktion des Tunnelstroms durch eine Potentialbarriere kann daher angegeben werden durch

$$I = I_0 e^{-2\kappa z} , \tag{2.7}$$

mit  $z = w$ , dem Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche und  $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$ , wobei  $\Phi$  die Austrittsarbeit ist.  $I_0$  ist eine Funktion von der angelegten Spannung  $V_{sp}$  zwischen Spitze und Probe und den Zustandsdichten (engl.: Local Density of States) in Spitze und Probe [29, 30]. Der Tunnelstrom  $I$  hat ein exponentielles Verhalten, welches monoton steigend vom geringer werdenden Abstand abhängt.

## 2.2 Die Rasterkraftmikroskopie

Die Entwicklung der AFM im Jahr 1986, durch G. Binnig, C.F. Quate und C. Gerber, hat das Messen mit isolierenden Spitzen auf isolierenden Probenoberflächen ermöglicht [31, 32].

In der AFM wird zwischen der statischen und der dynamischen AFM unterschieden, wobei am Anfang der AFM hauptsächlich die statische AFM betrieben wurde. Bei der statischen AFM wird eine Spitze auf einem einseitig eingespannten Federbalken (engl.: Cantilever) über eine Oberfläche gerastert und über die Verbiegung des Cantilevers auf die Kraft durch  $\Delta F = -k\Delta z$  geschlossen. Allerdings gibt es bei der statischen AFM das häufige Problem des Schnappens der Spitze an die Probenoberfläche (engl.: Jump-to-contact), die damit keine zerstörungsfreie Abtastung der Oberfläche ermöglicht. Das Schnappen der Spitze an die Probenoberfläche kann jedoch durch einen schwingenden Cantilever vermieden werden [22].

Bei dem Einsatz eines schwingenden Cantilever wird von der dynamischen Rasterkraftmikroskopie gesprochen. Im Ultrahochvakuum (UHV) ist der Hauptvertreter der dynamischen AFM die Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie (FM-AFM), die von Albrecht *et al.* im Jahr 1991 vorgeschlagen wurde [33].

Ist der Cantilever weit weg von der Probenoberfläche, schwingt er ungestört mit seiner Resonanzfrequenz  $f_0$  und einer konstanten Amplitude  $A$ . Sobald sich die Spitze der Probe nähert und die Spitze mit der Probenoberfläche in Wechselwirkung tritt, kommt es zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz  $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}}$  um  $\Delta f$  zu einer aktuellen Frequenz  $f' = f_0 + \Delta f$ . Dabei ist  $m^*$  die effektive Masse und  $k$  die Federkonstante des Cantilevers. Die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  ist das Messsignal, und die Schwingungsamplitude  $A$  wird in jedem Fall konstant gehalten.

Ebenso wie für den Tunneleffekt bei der STM soll auch hier kurz auf das Verhalten des Cantilevers in der AFM eingegangen werden. Die folgende Rechnung wurde erstmals von F.J. Giessibl in Ref. [22] durchgeführt. Wenn die Spitze in der Nähe der Probenoberfläche ist, läßt sich ihre Bewegung durch

$$m^* \frac{d^2 z}{dt^2} = -kz + F_{sp}(z) , \quad (2.8)$$

beschreiben. Dabei kann die periodische Bewegung des schwingenden Cantilevers durch die folgende Fourierreihe ausgedrückt werden:

$$z(t) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \cos(m2\pi f't) . \quad (2.9)$$

Nach Einsetzen von Gleichung (2.9) in Gleichung (2.8) und einer Multiplikation mit  $\cos(l2\pi f't)$  sowie einer Integration von 0 bis  $2\pi$  (zur Verwendung von  $\int_0^{2\pi} \cos(mx) \cos(lx) dx = \pi \delta_{ml}(1 + \delta_{m0})$ ) ergibt sich

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} F_{sp}(z) \cos(2\pi l f't) d(2\pi f't) = \\ \int_0^{2\pi} \left[ \sum_{m=0}^{\infty} a_m \cos(m2\pi f't) \right] \cos(l2\pi f't) [-m^*(m2\pi f')^2 + k] d(2\pi f't) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Unter der Annahme einer schwachen Störung ist  $z \approx A \cos(2\pi f't)$ . Damit folgt

$$\int_0^{\frac{1}{f'}} F_{sp}(z) \cos(2\pi l f't) d(2\pi f't) = A\pi \delta_{ml}(1 + \delta_{m0}) [-m^*(m2\pi f')^2 + k] . \quad (2.11)$$

Mit  $m = l = 1$  und  $f' = f_0 + \Delta f$  resultiert Gleichung (2.11) in

$$\int_0^{\frac{1}{f'}} F_{sp}(z) \cos(2\pi(f_0 + \Delta f)t) d(2\pi f't) = A\pi [-m^*(2\pi(f_0 + \Delta f))^2 + k] . \quad (2.12)$$

Vernachlässigt man  $(\Delta f)^2$ , da  $\Delta f \ll f_0$  ( $f' \approx f_0$ ) und verwendet  $\langle \dots \rangle = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} \dots dt$  ergibt sich schließlich

$$\begin{aligned} \Delta f &= -\frac{f_0^2}{kA} \int_0^{1/f_0} F_{sp}(z) \cos(2\pi f_0 t) dt \\ &= -\frac{f_0}{kA^2} \langle F_{sp} z \rangle . \end{aligned} \quad (2.13)$$

Bei einem Abstand  $d$  der Spitze zur Probe am unteren Umkehrpunkt der Schwingung und unter Nutzung einer für Kräfte typischen Abhängigkeit (siehe Unterkapitel 2.3),  $F_{sp} = -Cz^{-n}$  mit  $z = d + A + A\cos(2\pi f_0 t)$ , läßt sich nach Gleichung (2.13)  $\Delta f$  [34] angeben als

$$\Delta f = \frac{1}{2\pi} \frac{f_0}{kA} \frac{C}{d^n} \int_0^{2\pi} \frac{\cos x}{(1 + \frac{A}{d}(\cos x + 1))^n} dx , \quad (2.14)$$

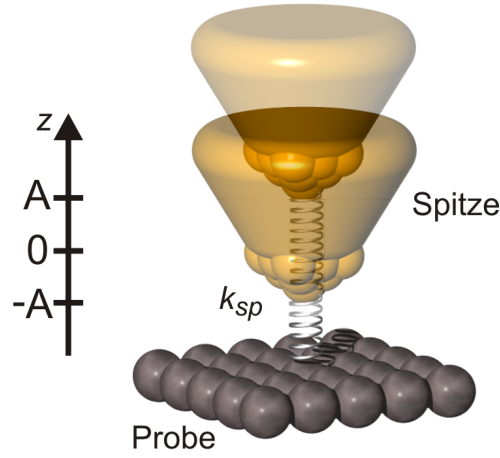


Abbildung 2.4: Wirkende Kraft  $F_{sp}$  zwischen Spitze und Probenoberfläche, dargestellt durch eine Feder mit Steifigkeit  $k_{sp}$ . Die Spitze schwingt in der Nähe der Probenoberfläche mit der Amplitude  $A$  im Abstand  $d$  zur Oberfläche.

mit  $x = 2\pi f_0 t$ .

Bei kleinen Amplituden [34] vereinfacht sich Gleichung (2.14) mit Hilfe einer Taylorentwicklung,  $(1 + \epsilon)^{-n} \approx 1 - n\epsilon$  ( $\epsilon \ll 1$ ) und der Identität  $\int_0^{2\pi} \cos^2 x dx = \pi$  zu

$$\Delta f \approx \frac{f_0}{2k} k_{sp} . \quad (2.15)$$

Die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  ist damit ein Maß für den Kraftgradienten  $k_{sp} = -\frac{dF_{sp}}{dz}$  zwischen Spitze und Probe [35]. Die Kraft  $F_{sp}$  ist in Abb. 2.4 durch eine Feder mit einer Steifigkeit  $k_{sp}$  zwischen Spitze und Probe dargestellt.

Die Frequenzverschiebung  $\Delta f$ , abhängig vom Abstand  $z$ , ist ein nicht-monotones Signal, dessen Verlauf  $\Delta f(z)$  von den Kräften zwischen Spitze und Probenoberfläche abhängt.

## 2.3 Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche

Die in der FM-AFM detektierten Kräfte reichen von chemischen Bindungskräften, van-der-Waals (vdW) Kräften über elektrostatische Kräfte bis zu magnetischen Kräften. Für die verwendeten Probensysteme, siehe Kapitel 5 und 6, sind nur die chemischen Bindungskräfte, vdW Kräfte und elektrostatischen Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche von Bedeutung. Allgemein wird zwischen kurzreichweitigen und langreichweitigen Kräften unterschieden. Für hochauflösende AFM Bilder sind kurzreichweitige Kräfte, also die chemischen Bindungskräfte, von zentraler Bedeutung [36]. Die langreichweitigen Kräfte, wie die vdW Kräfte oder die elektrostatischen Kräfte, werden in der Regel nicht mit hochauflösenden AFM Bildern in Verbindung gebracht.

### Chemische Bindungskräfte

Die chemische Bindung zwischen dem vordersten Spitzenatom und einem Atom auf der Probenoberfläche lässt sich durch das Morsepotential beschreiben [37].

Das Morsepotential [38] ist definiert durch

$$E_{sp}^m(z) = \epsilon \left( -2e^{-\kappa(z-\sigma)} + e^{-2\kappa(z-\sigma)} \right) , \quad (2.16)$$

mit der Dissoziationsenergie  $\epsilon$ , der Abklingkonstante  $\kappa$ , dem Abstand  $z$  und dem Gleichgewichtsabstand  $\sigma$ . Die Ableitung des Morsepotentials ergibt die Kraft  $F_{sp}^m(z) = -\frac{dE_{sp}^m(z)}{dz}$ , die zwischen Spitzen- und Oberflächenatom wirkt:

$$F_{sp}^m(z) = -2\epsilon\kappa \left( e^{-\kappa(z-\sigma)} - e^{-2\kappa(z-\sigma)} \right) . \quad (2.17)$$

Für eine Siliziumspitze, die eine Siliziumoberfläche abtastet, ergibt die Kraft  $F_{sp}^m = -0,1 \text{ nN}$ . Hierbei wurden folgende Parameter verwendet [39]:  $\epsilon = 2,15 \text{ eV}$ ,  $\kappa = 1 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\sigma = 0,24 \text{ nm}$  und  $z = 0,7 \text{ nm}$ .

### Van-der-Waals Kräfte

Die vdW Wechselwirkung wird durch Fluktuationen des elektrischen Dipolmoments der Atome und ihrer gegenseitigen Polarisierung verursacht [40]. Die vdW Energie zweier Atome im Abstand  $z$  kann angegeben werden durch [34, 41]

$$E_{a-a}^{vdW}(z) = -\frac{C_{vdW}}{z^6} \quad (2.18)$$

mit dem Wechselwirkungskoeffizienten  $C_{vdW}$ .

Über eine Hamakerintegration (Integration über das Volumen der Probe, multipliziert mit der Dichte des Probenmaterials [34]) kann hierbei die vdW Wechselwirkung für makroskopische Körper in Abhängigkeit von der Geometrie der Spitze und Probe berechnet werden. Die vdW Energie für ein Atom gegenüber einer flachen Probe lässt sich angeben durch

$$E_{a-p}^{vdW}(z) = -\frac{\pi C_{vdW} \rho_p}{6z^3}, \quad (2.19)$$

mit der Dichte  $\rho_p$  der Probe und dem Abstand  $z$  zwischen Spitzenatom und Probe.

Nach einer zweiten Hamakerintegration über das Volumen einer unendlich langen, parabelförmigen Spitze folgt für die vdW Energie laut Ref. [34]

$$E_{sp}^{vdW}(z) = -\frac{A_H R}{6z}, \quad (2.20)$$

mit der Hamakerkonstante  $A_H$ , dem makroskopischen Spitzenradius  $R$  und dem Abstand  $z$  zwischen Spitze und Probe.

Für die vdW Kraft zwischen Spitze und Probe ergibt sich

$$F_{sp}^{vdW}(z) = -\frac{A_H R}{6z^2}. \quad (2.21)$$

Mit einem Spitzenradius  $R = 5 \text{ nm}$ ,  $A_H \approx 1 \text{ eV}$  [22] und  $z = 0,7 \text{ nm}$  berechnet sich die vdW Kraft zu  $F_{sp}^{vdW} \approx -0,3 \text{ nN}$ .



### Elektrostatische Kräfte

Befinden sich auf zwei leitenden Gegenständen entgegengesetzte Ladungen, handelt es sich um einen Kondensator [42]. Dieser enthält die Energie

$$E^{es}(z) = \frac{1}{2} C(z) V^2 . \quad (2.22)$$

Hierbei ist  $C$  die Kapazität, die von der Geometrie des Systems und dem Abstand  $z$  abhängt.  $V$  ist die zwischen beiden Gegenständen angelegte Spannung. Die entsprechende elektrostatische Kraft ergibt sich zu

$$F^{es}(z) = -\frac{1}{2} \frac{dC(z)}{dz} V^2 . \quad (2.23)$$

Für den Fall eines Plattenkondensators mit Fläche  $A$  und Abstand  $z$  zwischen den Platten erhält man

$$\frac{dC}{dz} = -\epsilon_0 \frac{A}{z^2} , \quad (2.24)$$

mit  $C(z) = \epsilon_0 \frac{A}{z}$ . Die Permittivität im Vakuum  $\epsilon_0$  ist dabei  $\epsilon_0 \approx 8.85 \text{ pF m}^{-1} = 8.85 \text{ pN V}^{-2}$ . Für eine Fläche  $A = 20 \text{ } z^2$  ergibt sich damit laut Gleichung (2.23) eine elektrostatische Kraft die mit dem Quadrat der Spannung zunimmt. Für  $V = 1,5 \text{ V}$  ist  $F^{es} \approx -0,4 \text{ nN}$ .

Hudlet *et al.* [43] haben die elektrostatische Kraft für einen realistischeren Fall berechnet. Dabei befindet sich eine konische Spitze (siehe Abb.2.5) gegenüber einer flachen Oberfläche. Spitze und Oberfläche liegen jeweils auf einem konstanten Potential. Die elektrostatische Kraft ist gegeben durch

$$F_{sp}^{es}(z) = -\pi\epsilon_0 \left[ \frac{R^2(1 - \sin\theta)}{z(z + R(1 - \sin\theta))} + \frac{1}{[\ln \tan(\frac{\theta}{2})]^2} \cdot \left( -\ln \frac{z + R(1 - \sin\theta)}{L} - 1 + \frac{R \cos^2\theta / \sin\theta}{z + R(1 - \sin\theta)} \right) \right] V^2 , \quad (2.25)$$

mit  $R$  für den makroskopischen Spitzenradius,  $\theta$  für den halben Öffnungswinkel der Spitze und  $L$  für die Länge der Spitze. Ein Cluster von Atomen an der Spitze hat aufgrund der direkten Wechselwirkung mit der Probe einen signifikanten Einfluß auf die Bildgebung in der AFM. Dieser Cluster von Atomen, wie in Abb.2.5 gezeigt, wird bei der Berechnung von Hudlet *et al.* nicht berücksichtigt.

Bei einer Spitze mit  $R = 100 \text{ nm}$ ,  $\theta = 70^\circ$ ,  $L = 300 \mu\text{m}$  mit einer angelegten

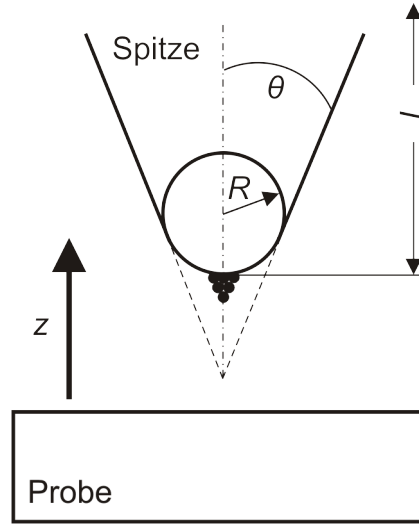


Abbildung 2.5: Konische Spitze gegenüber einer flachen Oberfläche.  $\Theta$  ist der halbe Öffnungswinkel,  $R$  der makroskopische Spitzenradius und  $L$  die Länge der Spitze. Ein Cluster von Atomen an der Spitze hat einen erheblichen Einfluß auf die Bildgebung. Bei der Berechnung der elektrostatischen Kraft nach Hudlet *et al.* wird dieser Cluster nicht berücksichtigt [43].

Spannung  $V = 1,5 \text{ V}$  im Abstand  $z = 0,7 \text{ nm}$  erhalten wir eine elektrostatische Kraft von  $-4,1 \text{ nN}$ .

Die Spannung  $V$  setzt sich aus der angelegten Spannung  $V_{sp}$  zwischen Spitze und Probe und der Kontaktpotentialdifferenz  $V_{CPD}$  (engl.: **C**ontact **P**otential **D**ifference, kurz: CPD) zusammen [44]. Damit ist  $V = V_{sp} + V_{CPD}$ . Die Kontaktpotentialdifferenz  $|\Phi_{Metall1} - \Phi_{Metall2}|_e^{\frac{1}{e}}$  entsteht durch das leitfähige Verbinden zweier Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten  $\Phi_{Metall1/2}$ , siehe Abb. 2.6. In Abb. 2.6 a) sind zwei Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten gezeigt, die nicht miteinander verbunden sind. Nach Verbinden der beiden Metalle kommt es zum Ausgleich von Ladungen und der Angleichung der Fermienergien  $E_{F,M1/2}$  beider Metalle, Abb. 2.6 b). Beim Anlegen einer Spannung<sup>1</sup>  $V_{sp} = -V_{CPD}$  wird die Kontaktpotentialdifferenz kompensiert. Die Kontaktpotentialdifferenz liegt für eine Wolframspitze mit der Austrittsarbeit  $\Phi_W = 4,47 \text{ eV} - 5,25 \text{ eV}$  [19] und einer Siliziumprobe mit der Austrittsarbeit  $\Phi_{Si} = 4,60 \text{ eV}$  [45] bei  $V_{CPD} = |-0,17 \text{ V} - 0,65 \text{ V}|$ .

<sup>1</sup>Vorzeichen der Spannung hängt vom Referenzpunkt ab, also ob die Probe oder die Spitze auf Masse liegt.

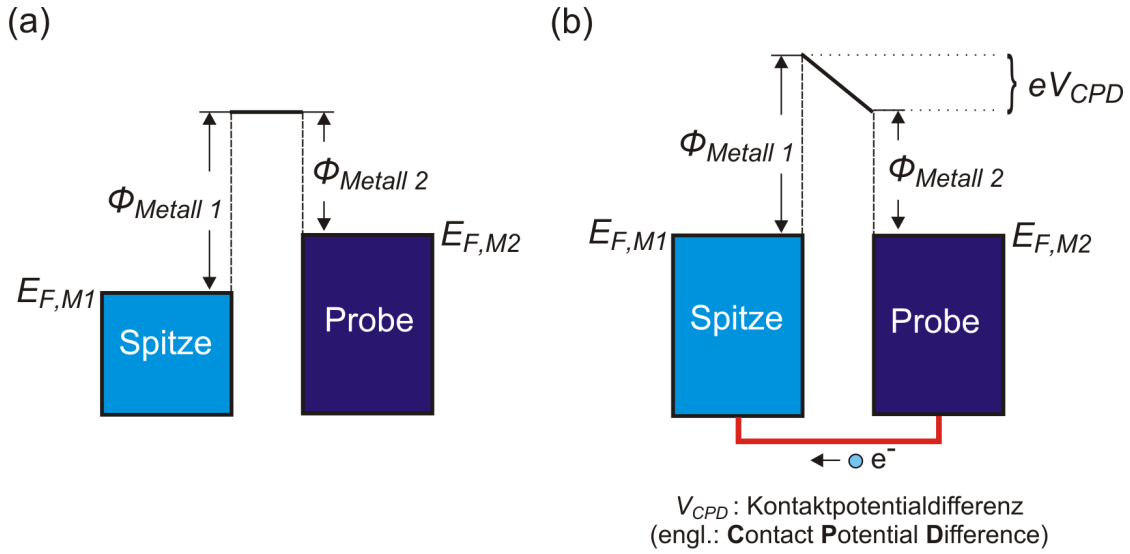


Abbildung 2.6: Ausbildung der Kontaktpotentialdifferenz. a) Zwei voneinander getrennte Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten  $\Phi_{Metall1/2}$ . b) Nach Verbinden der beiden Metalle kommt es zum Ladungsausgleich, zur Angleichung der Fermienergien der beiden Metalle und zur Ausbildung der Kontaktpotentialdifferenz.

## 2.4 Simultane Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie

Die simultane Aufnahme des STM und des AFM Signals verspricht komplementäre strukturelle und elektronische Informationen von Oberflächen auf atomaren Längenskalen. Allerdings ist die Kopplung beider Signale und damit der atomaren Ströme und der atomaren Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche noch nicht ausreichend untersucht.

Zwei Messmethoden sind in der simultanen STM/AFM denkbar. Die Eine basiert auf der Methode des konstanten Messsignals, also der Aufnahme der Topographie (siehe Abb. 2.1 b)). Ein Messsignal ( $\Delta f$  oder  $I$ ) wird konstant gehalten, wobei das zweite Messsignal ( $I$  oder  $\Delta f$ ) simultan aufgezeichnet wird. Ein Einfluß der beiden Messsignale aufeinander kann dabei nicht verhindert werden. Als Beispiel sei die Regelung auf den Tunnelstrom<sup>2</sup>  $I$ , also eine Abbildung von  $z(x, y, I = konst.)$ , genannt [46]. Der Abstand  $z$  ist bei einem kleinen Tunnelstrom weiter entfernt,

<sup>2</sup>Bei einem schwingenden Cantilever ist zu beachten, dass der Tunnelstrom einem gemittelten Strom [22] entspricht.

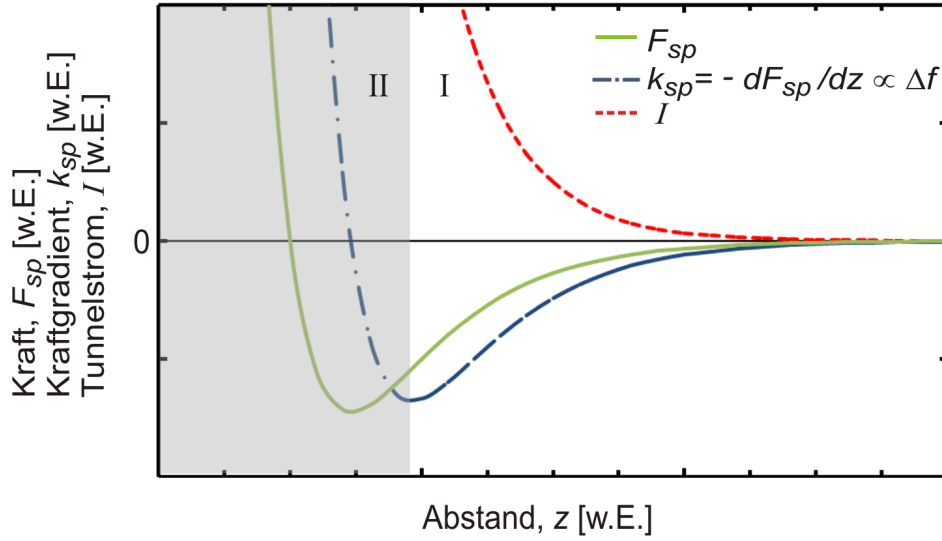


Abbildung 2.7: Abstandsabhängigkeit der Gesamtkraft  $F_{sp}$ , des Kraftgradienten  $k_{sp} = -\frac{dF_{sp}}{dz} \propto \Delta f$  und des Tunnelstroms  $I$ . In Region I sinkt  $\Delta f$  mit abnehmendem Abstand, wohingegen  $I$  ansteigt. In Region II beginnt  $\Delta f$  wieder anzusteigen.

so dass das erscheinende  $\Delta f$  Signal vorwiegend von vdW und elektrostatischen Kräften herrührt und nicht von den chemischen Bindungskräften.

Die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms  $I$ , der Gesamtkraft  $F_{sp} \cong F_{sp}^m + F_{sp}^{vdW} + F_{sp}^{es}$  und des Kraftgradienten  $k_{sp} = -\frac{F_{sp}}{dz}$  zwischen Spitze und Probe ist in Abb. 2.7 aufgetragen. Der Kraftgradient  $k_{sp}$  zwischen Spitze und Probe ist nach Gleichung (2.15) direkt proportional zur Frequenzverschiebung  $\Delta f$ . Das bedeutet, dass die in Abb. 2.7 gezeigte Kurve auch dem Verlauf des Messsignals  $\Delta f(z)$  entspricht.

Die Abb. 2.7 läßt sich in zwei Regionen einteilen. In Region I wird die Kraft  $F_{sp}$  mit abnehmenden Abstand attraktiver und  $\Delta f$  negativer. Dabei führt vorallem das Ausbilden von chemischen Bindungen zwischen den Atomen der Spitze und der Probe ( $z < 0,5 \text{ nm}$  [26]) zu einer stärker werdenden attraktiven Kraft und zu einem weiter sinkenden  $\Delta f$ . In Region II steigt  $\Delta f$  wieder an.

Um einen gegenseitigen Einfluß des  $\Delta f$  und  $I$  Signals Abhilfe zu verschaffen, beruht die zweite Methode der simultanen STM/AFM auf der Messung bei konstanter Höhe (Abb. 2.1 c)). Wenn  $\Delta f$  und  $I$  unabhängig voneinander sind, und  $\Delta f$  in Abhängigkeit von  $I$  für die Regionen I und II aus Abb. 2.7 aufgetragen

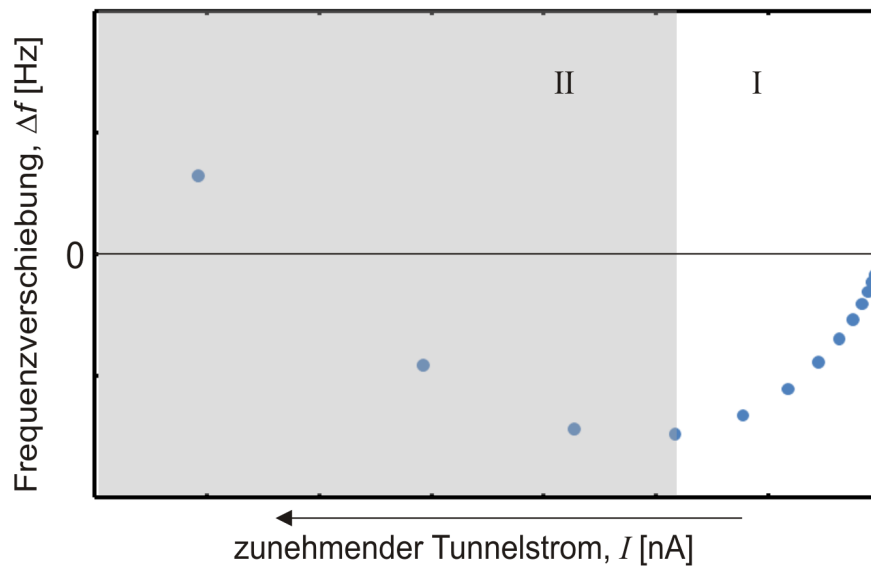


Abbildung 2.8: Graph der Frequenzverschiebung  $\Delta f$  für die Regionen I und II aufgetragen gegen den mit abnehmenden Abstand zunehmendem Tunnelstrom  $I$ . In Region I sinkt  $\Delta f$  und  $I$  steigt. In Region II steigt  $\Delta f$  und  $I$  an.

wird, ergibt sich der in Abb. 2.8 dargestellte Kurvenverlauf. Hier sinkt  $\Delta f$  bei steigendem  $I$  (Region I) bis zu dem Punkt, an dem  $\Delta f$  in Region II wieder zu steigen beginnt. In Kapitel 5 wird der Zusammenhang zwischen  $\Delta f$  und  $I$  in Region I näher untersucht.



## 3 Aufbau der Messapparatur

Die nachfolgenden Unterkapitel stellen den Aufbau der verwendeten Messapparatur vor. Zuerst wird in Unterkapitel 3.1 auf den verwendeten Sensor, den qPlus Sensor, eingegangen. Im Gegensatz zu konventionellen Cantilevern<sup>1</sup> zeichnet sich der qPlus Sensor durch eine sehr hohe Federkonstante mit  $k \approx 1820 \frac{N}{m}$ , eine sehr hohe Temperaturstabilität der Resonanzfrequenz und die freie Auswahl des Spitzenmaterials aus [22]. Die sehr hohe Federkonstante wurde experimentell (Unterkapitel 3.1.1) bestimmt und die freie Auswahl des Spitzenmaterials wurde ausgenutzt, um eine neue Spitzenpräparationstechnik (Unterkapitel 3.1.2) zu entwickeln.

Der Mikroskopkopf, in den der qPlus Sensor eingebaut wird, ist in Unterkapitel 3.2 vorgestellt. In Unterkapitel 3.3 wird die Signalverarbeitung des STM und AFM Signals beschrieben. Einen Überblick der gesamten Messapparatur wird in Unterkapitel 3.4 gegeben. Eine zweite verwendete Anlage für die Messung bei tiefen Temperaturen ist in Unterkapitel 3.5 beschrieben.

### 3.1 Der qPlus Sensor

Der Aufbau des qPlus Sensors wurde im Verlauf der letzten Jahre modifiziert und besteht momentan aus bis zu vier Komponenten: dem Aluminiumoxidsubstrat<sup>2</sup> mit Goldelektroden, einer kommerziell erhältlichen Quarzstimmgabel<sup>3</sup>, einem Golddraht<sup>4</sup> und der Spitze.

---

<sup>1</sup>NanoWorld AG, Rue Jaquet-Droz 1, Case Postale 216, 2002 Neuchatel, Schweiz, [www.nanosensors.com](http://www.nanosensors.com)

<sup>2</sup>ATC Europe, Am Windfeld, D-83714 Miesbach, [www.atceramics-europe.com](http://www.atceramics-europe.com)

<sup>3</sup>Micro Crystal AG, Mühlestrasse 14, CH-2540 Grenchen, [www.microcrystal.com](http://www.microcrystal.com)

<sup>4</sup>Advent Research Materials Ltd., Oakfield Industrial Estate, Eynsham, Oxford, England, OX29 4JA, [www.advent-rm.com](http://www.advent-rm.com)

In Abb. 3.1 a) - f) ist der Fertigungsprozess des qPlus Sensors dargestellt. Die Metallverpackung der Quarzstimmgabel (Typ E 158) ist in Abbildung 3.1 a) dargestellt. Die verkapselten Quarzstimmgabeln werden üblicherweise in Quarzuhren als Taktgeber, mit einer Frequenz  $f_0 = 32\,768\text{ Hz}$  [47], verbaut [48].

Das Gehäuse der Quarzstimmgabel besteht aus zwei Teilen, der Hülle und einer Durchsteckplatte mit Anschlusskontakten.

Das Gehäuse wird mittels einer Feile geöffnet. Rollend wird ein Druck auf die Verbindungskante beider Teile ausgeübt<sup>5</sup>. Dadurch öffnet sich das Gehäuse. Ein geöffnetes Gehäuse ist in Abb. 3.1 b) gezeigt. Die Quarzstimmgabel ist durch einen leitfähigen Epoxidharzkleber mit den Anschlusskontakten der Durchsteckplatte verbunden. Um die Quarzstimmgabeln von den Anschlusskontakten abzulösen, werden sie in eine Mischung aus 99,99%-igem Dichlormethan und 100%-iger Essigsäure im Volumenverhältnis 9:1 gelegt. Dabei kriecht die Lösung zwischen die Goldelektroden der Quarzstimmgabel und den Kleber ohne den leitfähigen Kleber aufzulösen. Danach werden die abgelösten Quarzstimmgabeln in destilliertem Wasser gereinigt.

Bis auf die Spitze sind alle Einzelteile des qPlus Sensors in Abb. 3.1 c) zusammengestellt. Beim Zusammenbau wird eine Quarzstimmgabelzinke und der Stumpf der Quarzstimmgabel mit JB Weld - Kleber<sup>6</sup> auf dem Aluminiumoxidsubstrat fixiert. Hierbei wird der Bereich bei dem beide Zinken zusammenlaufen, ausgespart (siehe Abb. 3.1 d)). Das Einfließen von Kleber in diesen Bereich stört die spätere Schwingung und macht den Sensor unbrauchbar. Die Goldelektroden der Stimmgabel werden dann mit Epotek 4110<sup>7</sup> leitend mit den zwei seitlichen Substratelektroden verbunden.

Danach wird ein Golddraht mit einem Durchmesser von  $25\,\mu\text{m}$  an das Ende der freien Zinke mit JB Weld geklebt. Nachdem der Kleber ausgehärtet ist, lässt sich der Golddraht mit einer Pinzette *S*-förmig biegen und leitend mit der dritten Substratelektrode (mit Epotek 4110) verbinden. Der Sensor mit Golddraht ist in Abb. 3.1 e) dargestellt.

Zuletzt wird die Spitze am Golddraht mit JB Weld oder Epotek 4110 befestigt.

---

<sup>5</sup>persönliche Korrespondenz mit Roland Haeni, Micro Crystal AG

<sup>6</sup>J-B WELD Company, P.O. Box 483, Sulphur Springs, TX 75483, USA, [www.jbweld.de](http://www.jbweld.de)

<sup>7</sup>Epoxy Technology Inc., 14 Fortune Drive, Billerica, MA 01821, USA, [www.epotek.com](http://www.epotek.com)



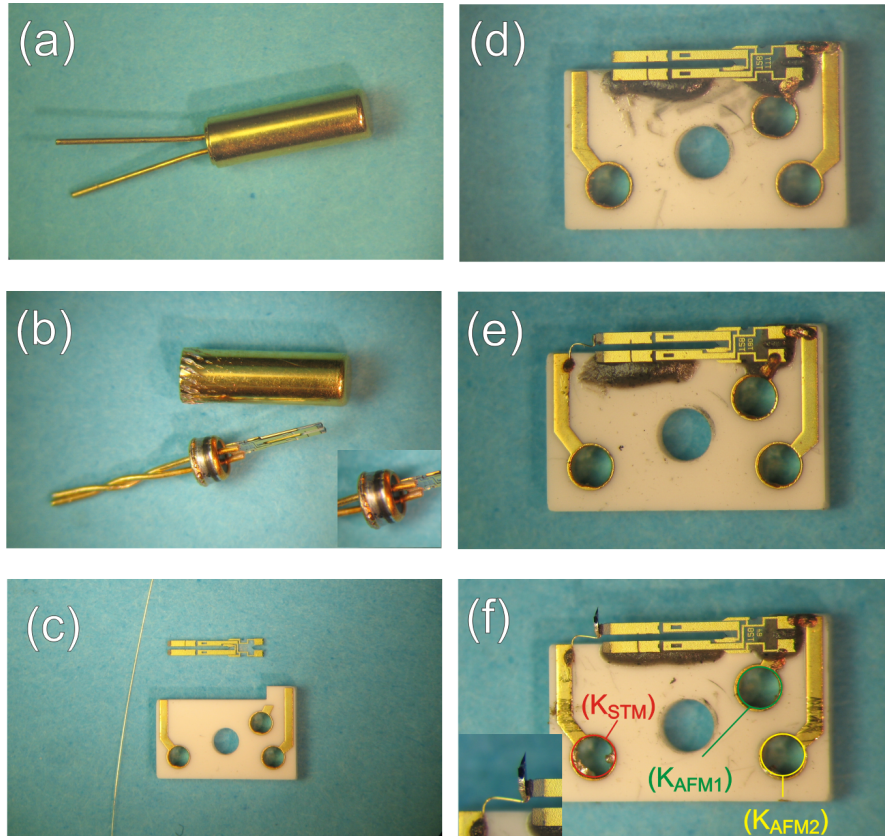


Abbildung 3.1: a) - f) zeigen die Einzelschritte im Fertigungsprozess des qPlus Sensors. a) zeigt die verkapselte Quarzstimmgabel. In b) wurde die Verkapselung mit einer Feile durch das Ausüben von Druck und einer Rollbewegung geöffnet. c) stellt die einzelnen Komponenten des Sensors dar. Das sind hier ein Aluminiumoxidsubstrat mit Gold-elektroden, eine Quarzstimmgabel und ein Golddraht mit  $25\text{ }\mu\text{m}$  im Durchmesser. In d) sind die Quarzstimmgabel und das Aluminiumoxidsubstrat mittels JB Weld Kleber verbunden. Der Bereich bei dem beide Stimmgabelzinken zusammenlaufen wird hierbei ausgespart. e) zeigt den zusätzlich angebrachten Golddraht. f) stellt den fertigen qPlus Sensor, einschließlich Spitze, dar. Die Kontakte für das Rasterkraftsignal ( $K_{\text{AFM1}}$ ,  $K_{\text{AFM2}}$ ) liegen auf der rechten Seite. Der Kontakt zur Spitze ( $K_{\text{STM}}$ ) befindet sich auf der linken Seite und wird zum Anlegen der Spannung  $V_{sp}$  für das STM Signal verwendet.

Als Alternative kann ein Stück Metalledraht mit circa 5 mm Länge auf den Golddraht des qPlus Sensors leitfähig angebracht werden. Der Metalledraht kann dann durch einen elektrochemischen Prozess [49] direkt auf dem qPlus Sensor geätzt werden, wodurch eine Spitze entsteht. Der fertige qPlus Sensor ist in Abb. 3.1 f) gezeigt. Im ursprünglichen Aufbau des Sensors gibt es nur zwei Signalanschlüsse [48], einen für die Spannung  $V_{sp}$  (STM Signal) und einen für das AFM Signal. Mit dem Golddraht ist ein dritter Anschluss hinzugekommen [50]. Damit können beide Elektroden der Quarzstimmgabel für das Kraftsignal über die Kontakte  $K_{AFM1}$  und  $K_{AFM2}$  und der dritte Kontakt ( $K_{STM}$ ) über den Golddraht für die Spannung  $V_{sp}$  verwendet werden.

Wenn kein STM Signal benötigt wird, kann der dritte Kontakt weggelassen werden.

Die Signalerzeugung des qPlus Sensors beruht auf dem piezoelektrischen Effekt des Quarzes aus dem die Stimmgabeln hergestellt sind. Die Schwingung der Quarzstimmgabel entspricht einer mechanischen Verbiegung unter der sich Ladungen bilden. Die Ladungen werden über die Goldbeschichtung der Quarzstimmgabel abgeleitet. Die beiden Signale, AFM1 (von  $K_{AFM1}$ ) und AFM2 (von  $K_{AFM2}$ ), sind dabei um  $180^\circ$  phasenverschoben.

### 3.1.1 Überprüfung der Federkonstante von Quarzstimmgabeln

Die Federkonstante  $k$  des qPlus Sensors ist eine grundlegende Konstante, die für die Berechnung der Kräfte zwischen Spitze und Probe aus dem AFM Messsignal unerlässlich ist (siehe Gleichung (2.13)).  $k$  kann mittels der Dimensionen und der Materialkonstanten der Quarzstimmgabel durch [51]

$$k = E \cdot \frac{wt^3}{4L^3} \quad (3.1)$$

zu  $k = 1820 \frac{N}{m}$  berechnet werden. Hierbei ist das Elastizitätsmodul für Quarz  $E = 7,87 \cdot 10^{10} \frac{N}{m^2}$ , die Höhe der Quarzstimmgabel  $t = 214 \mu m$ , die Dicke der Stimmgabel  $w = 130 \mu m$  und die Länge  $L = 2400 \mu m$  [52]. Die angegebenen Abmaße der Quarzstimmgabel sind in Abbildung 3.2 zusammengestellt.

Der Wert von  $k$  wurde auf statische Weise experimentell überprüft. Der Gold-

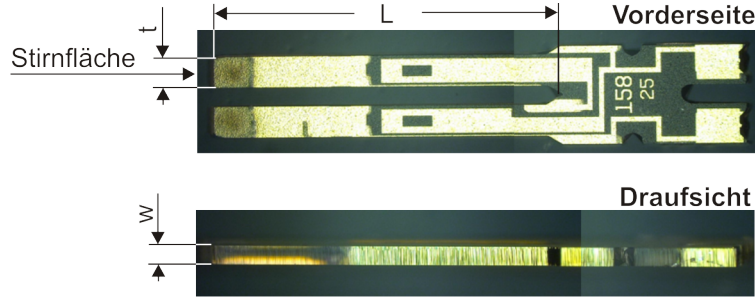


Abbildung 3.2: Die Abmessungen der Quarzstimmgabel sind dargestellt. In der Abbildung der Vorderseite kann die Länge des Quarzbalkens  $L$  und dessen Höhe  $t$  abgelesen werden. In der Draufsicht ist die Metallbeschichtung auf der Außenseite der Quarzstimmgabel zu erkennen und die Dicke  $w$  der Quarzstimmgabel.

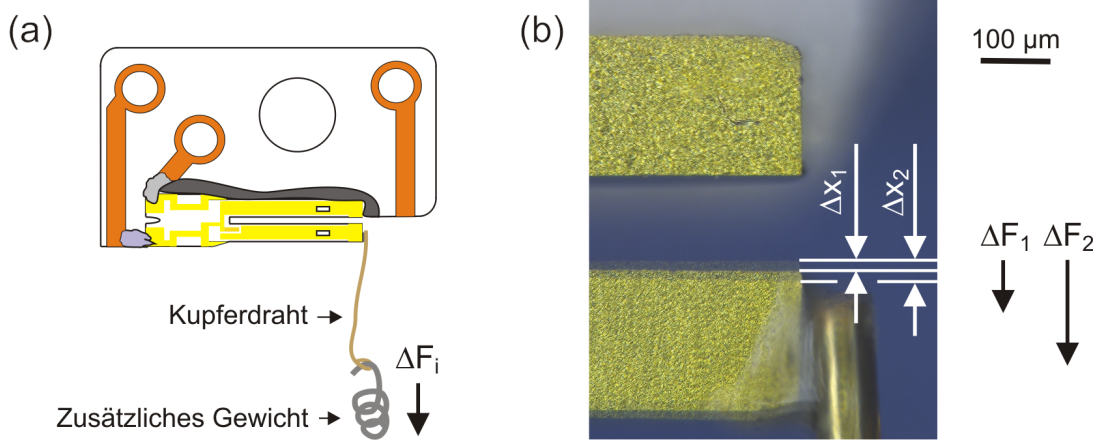
draht für einen dritten Kontakt wurde dafür weggelassen.

Bei der *statischen Methode* wurde die Federkonstante über die Verbiegung  $\Delta x$  der frei schwingenden Zinke der Quarzstimmgabel bei Ausübung einer Kraft  $F$  bestimmt [53, 54]. Hierzu wurde ein Draht mit einem Durchmesser von  $76 \mu\text{m}$  an die Stirnfläche der Stimmgabel geklebt. An den Draht können dann zusätzliche Gewichte gehängt werden, siehe Abb. 3.3 a). Der Draht besteht aus Kupfer mit einer Dichte von  $8,96 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  [55]. Durch das Eigengewicht des Drahtes ( $6 \text{ mg}$ ) wirkt bereits eine Kraft von  $58 \mu\text{N}$  auf die Quarzgabelzinke. Mittels weiterer angehängter Gewichte konnte eine Kraft von bis zu  $83 \text{ mN}$  ( $\approx 8,5 \text{ g}$ ) senkrecht zur Längsachse ausgeübt werden. Die Verbiegung der Zinke wurde mit dem Digitalmikroskop Keyence VHX-600<sup>8</sup> aufgenommen. In Abb. 3.3 b) ist die Verbiegung einer Quarzstimmgabel ohne Zusatzgewicht, mit Zusatzgewicht  $m_{z1} = 3 \text{ g}$  ( $\Delta F_1 = 29 \text{ mN}$ ) und einem Zusatzgewicht von  $m_{z2} = 6 \text{ g}$  ( $\Delta F_2 = 59 \text{ mN}$ ) dargestellt. Die dazugehörigen Auslenkungen sind  $\Delta x_1 = 16 \mu\text{m}$  und  $\Delta x_2 = 32 \mu\text{m}$ . Die Federhärte lässt sich nun mit

$$k_i = \frac{\Delta F_i}{\Delta x_i} \quad (3.2)$$

berechnen. Daraus resultiert  $k_1 = 1806 \text{ Nm}^{-1}$  und  $k_2 = 1854 \text{ Nm}^{-1}$ . Zusammen mit weiteren 63 Messungen lässt sich ein Wert von  $k_{\text{statisch}} = (1821 \pm 181) \text{ Nm}^{-1}$  ange-

<sup>8</sup>Keyence Deutschland GmbH, Zentrale, Siemensstraße. 1, 63263 Neu-Isenburg, [www.keyence.de](http://www.keyence.de)



ben.

Quarzstimmgabeln, die mit einem *S*-förmigen Golddraht versehen sind, zeigten Abweichungen von dem Wert  $k = 1820\text{ Nm}^{-1}$ , die allerdings mit  $k_{\text{statisch, + Draht}} = (1733 \pm 115)\text{ Nm}^{-1}$  in der Standardabweichung von  $k_{\text{statisch}}$  lagen.

### 3.1.2 *In situ* Spalten von Spitzen

Die freie Auswahl des Spitzenmaterials des qPlus Sensors erlaubt es, jeden Festkörper als Spitzenmaterial zu benutzen. Dadurch ermöglicht der qPlus Sensor, das Spitzenmaterial auf das Experiment abzustimmen [56]. Der folgende Abschnitt beruht auf den Referenzen [57, 58].

Da die Präparation von Spitzen eine Schlüsselrolle in der SPM spielt, gibt es eine große Anzahl von Spitzenpräparationstechniken, wie das elektrochemische Ätzen, die Metallbedampfung, das Heizen, die Feldemission, die kontrollierte Spitze-Probe Kollision, das Ionenbombardement [19] oder die explosionsartige Delamination [59]. Allerdings benötigen der Großteil der angegebenen Techni-

ken leitfähige Spitzen. Für nicht leitfähige Spitzen bleiben nur wenige Techniken übrig. Im Folgenden wird eine weitere Spitzenpräparationstechnik beschrieben, die es ermöglicht, kristallographisch orientierte Spitzen im UHV, also *in situ*, zu präparieren. Diese Technik ist nur möglich, da der qPlus Sensor im Vergleich zu üblichen Cantilevern sehr stabil ist und damit großen Kräften standhält, ohne zu brechen.

Für diese Spitzenpräparationstechnik wird das mechanische Spalten von Kristallen zur Präparation von sauberen Kristalloberflächen genutzt. Das Spalten der Kristalle hängt von den bevorzugten Spaltebenen des Kristalls ab. Für kubische Strukturen, wie NaCl und KBr, sind die bevorzugten Spaltebenen die  $\{100\}$  Ebenen. Die Vorhersage der bevorzugten Spaltebenen ist sehr schwierig und orientiert sich an Konzepten, wie dem der Bindungsdichte (engl.: bond density concept) [60]. Das Spalten selber wird dabei durch natürliche oder künstliche Defekte im Material stark beeinflusst. Künstliche Defekte lassen sich durch verschiedene Prozesse verursachen, wie Laserschneiden, Sägen oder Fräsen.

Für die zu präparierenden Spitzen wurde Nickeloxid (NiO) als Spitzenmaterial verwendet. Es ist ebenso, wie NaCl und KBr, ein kubischer Kristall und spaltet bevorzugt entlang der  $\{100\}$  Ebenen. Um eine frische Spitze aus einem kubischen Material zu spalten, müssen drei Ebenen abgespaltet werden. Zwei realisierbare Geometrien zum Spalten von Spitzen sind in Abb. 3.4 abgebildet. Es handelt sich um einen einfachen, a), und einen zweiseitig eingeschnittenen Balken, b). Die Balken werden an dem gekennzeichneten grünen Punkt an das Ende der Quarzstimmgabel mit JB Weld - Kleber geklebt.

Die beiden Geometrien wurden mit einer Wafersäge des Typs DAD320<sup>9</sup> hergestellt. Dabei erlaubt ein sehr dünnes Sägeblatt mit einer Schnittbreite von 35  $\mu\text{m}$  feinste Schnitte ins Material<sup>10</sup>.

In Abb. 3.4 a) ist der einfache Balken gezeigt. Die Dimensionen des geschnittenen Balkens sind 0,1 mm  $\times$  0,1 mm  $\times$  1,7 mm. Die Länge von knapp 2 mm ist ausreichend, um einerseits mit einer Pinzette gegriffen werden zu können und andererseits genügend Drehmoment aufzubringen, um den Balken zu spalten. Die erwartete Spaltung ist senkrecht zur  $[100]$  Richtung. Es entsteht eine saubere

<sup>9</sup>Disco Systems, Liebigstrasse 8, 85551 Kirchheim b. München, [www.disco.co.jp](http://www.disco.co.jp)

<sup>10</sup>Electroformed Bond Blades von Disco Systems, NBC-ZH series, NBC-ZH-2050-SE27HDD

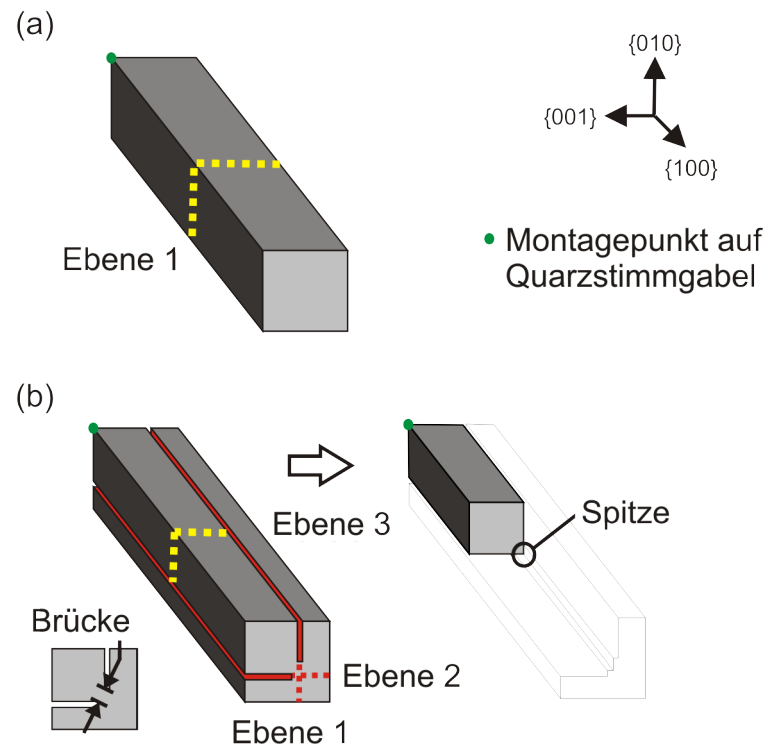


Abbildung 3.4: a) Ein einfacher NiO Balken. Die gestrichelte Linie deutet Spaltebene 1 an, die nach der Spaltung erscheint. Die Spitze einer Ecke des Balkens formt dann die Spitze. b) (Links) Die Spaltebenen des zweiseitig eingeschnittenen Balkens sind zu sehen. Zuerst spalten Ebene 1 und 2. Die unkontaminierte Schnittlinie resultiert in einer Spitze nachdem der Balken auch in Ebene 3 gespalten ist. (Rechts) Die freiliegende Spitze in dem früheren NiO „Gehäuse“. Publiziert in Ref.[57]

{100} Ebene. Die Schnittstelle dieser Ebene mit den Rändern des Balkens bilden die gewünschte Spitze.

Der zweiseitig eingeschnittene Balken ist in Abb. 3.4 b) gezeigt. Die Außenkanten des Balkens haben eine Länge von  $300\text{ }\mu\text{m}$  bzw.  $450\text{ }\mu\text{m}$ . Die Schnitte werden an zwei benachbarten Seiten gemacht. Durch die Einschnitte, die als Sollbruchstellen dienen, spaltet der Balken entlang Ebene 1 und 2. Der minimale Abstand der Einschnitte (siehe Abb. 3.4 b)) wird im Folgenden als Brücke bezeichnet. Minimale Brückenweiten von  $20\text{ }\mu\text{m}$  konnten mit der Wafersäge hergestellt werden. Eine weitere Spaltung senkrecht zur Längsachse des Balkens, Ebene 3, führt letztendlich zu einer sauberen Spitze. Diese Spitze war vor der Spaltung noch Bestandteil des Volumenmaterials.

Nachdem der qPlus Sensor im UHV in Position gebracht wurde, kann das Spalten des Balkens beginnen. Abb. 3.5 zeigt ein Schema, a), und ein Foto, b), des qPlus Sensors mit einfachen NiO Balken gegenüber einer NiO Probe. Nach weiterem Annähern der Probe an den Balken berührt der zu spaltende Balken die Probe in Abb. 3.5 c). Weiteres Annähern der Probe in Richtung Sensor führt zum Spalten des Balkens (Abb. 3.5 d)).

Der Großteil des Materials ist weggebrochen und eine saubere, gespaltene Oberfläche ist entstanden. Das Drehmoment, welches im Augenblick des Spaltens auf den Balken wirkt, kann über die Auslenkung der Quarzstimmgabel und ihre Steifigkeit  $k$  berechnet werden. Der Spaltprozess wird zur Auswertung mit einer Kamera aufgezeichnet. Das Drehmoment ist am untersten Punkt des Balkens am größten, weswegen die entstehenden Spitzen sehr kurz sind. Kurze Spitzen bieten den Vorteil, daß sie keine Komplikationen beim Messen durch höhere Biegeschwingungen verursachen [61]. Die maximal auf eine Quarzstimmgabel wirkende Kraft ist  $\approx 240\text{ mN}$  [58]. Dabei berührt die freie Quarzgabelzinke die festgeklebte Quarzgabelzinke.

Quarzstimmgabeln mit einer Steifigkeit von  $k = 1820\text{ Nm}^{-1}$  biegen ungefähr  $38\text{ }\mu\text{m}$ . Das entspricht  $70\text{ mN}$ . Bei einer Balkenlänge von  $1,7\text{ mm}$  beträgt das zum Spalten notwendige Drehmoment  $42\text{ }\mu\text{Nm}$ . In einer ersten Näherung kann damit die Biegespannung kurz vor dem Spalten im einfachen NiO Balken zu circa  $460\text{ MPa}$  berechnet werden. Im Rahmen von neun Spaltungen ergab sich eine Biegespannung zwischen  $200\text{ MPa}$  und  $700\text{ MPa}$  mit einem Median bei  $335\text{ MPa}$ . Das ist

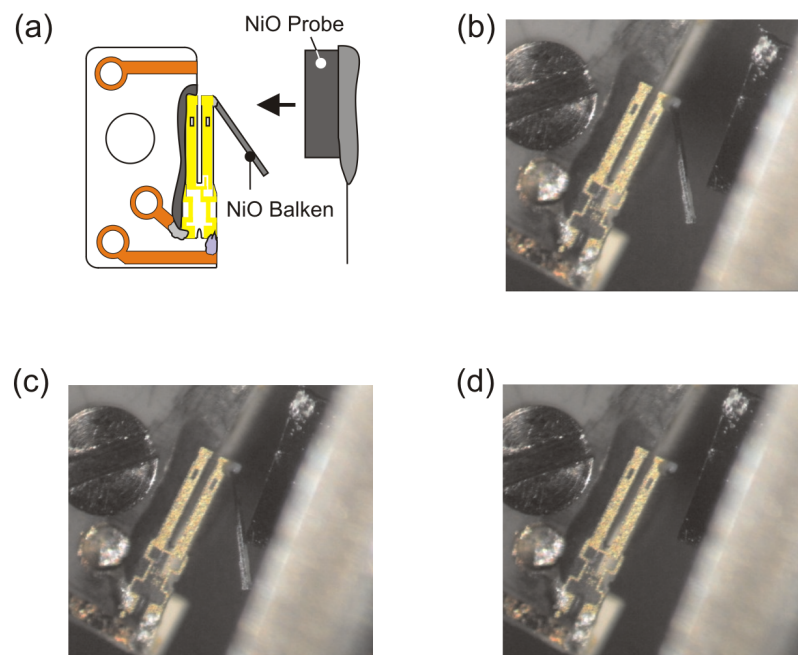


Abbildung 3.5: a) Schema des qPlus Sensor mit einem einfachen NiO Balken gegenüber einer NiO Probe. Die Probe wird zum Sensor hin angenähert. b) - d) zeigen den *in situ* Spaltprozess eines einfachen Balkens. Die Probe nähert sich dem Sensor, b), bis er mit der Probe in Berührung steht, c). d), weiteres Annähern führt zum Verbiegen des qPlus Sensors und zum Spalten des einfachen NiO Balkens. Publiziert in Ref.[57].



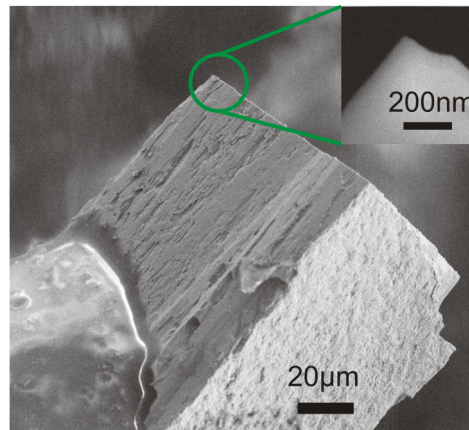


Abbildung 3.6: SEM Bild der gespaltenen Spitze aus einem einfachen NiO Balken. Die untere Seite des Balkens zeigt eine glatte Oberfläche, entstanden durch Lappen der Oberfläche. Die linke Fläche des NiO Balken zeigt Längsstreifen, die durch den Sägeprozess zustande kommen. Der Spitzendurchmesser entspricht circa 40 nm. Publiziert in Ref.[57]. Die Aufnahmen wurden von Sylvia Minke erstellt.

vergleichbar mit 370 MPa, der Bruchspannung von Stahl S235 [62].

In Abb. 3.6 ist ein einfach gespaltenen Balken zu sehen. Eine Seite des Balkens zeigt Spuren des Sägeprozesses in Längsrichtung. Die andere Seite des Balkens ist wesentlich glatter, was durch das Lappen der NiO Stücke zustande kommt. Die entstandenen Spitzenradien wurden *ex situ* mittels SEM vermessen. Die Spitze in Abb. 3.6 hat einen Radius  $R$  von  $\approx 20$  nm.

Genauso, wie in Abb. 3.5 b) - d), werden die doppelseitig eingeschnittenen Balken gespalten. Abhängig von der Breite der Brücke lagen die zum Spalten notwendigen Kräfte zwischen 110 mN und 240 mN. Sobald die Brücke breiter als  $30 \mu\text{m}$  ist, ist ein Spalten nicht mehr möglich. Durch SEM Bilder konnten minimale Spitzenradien von 90 nm beobachtet werden.

Nach dem Spalten von NiO Spitzen wurde versucht, durch Spalten, frische Spitzen aus Silizium herzustellen. Anfängliche Erfolge der Bearbeitung von Silizium durch einen Laser führten allerdings zu keine verwertbaren Spitzen. Im weiteren Verlauf wurde das Spitzenmaterial nochmal gewechselt und Wolfram wurde verwendet. Wolfram vereinfacht durch seine metallischen Eigenschaften die Interpretation der in dieser Arbeit entstandenen Messergebnisse. Wolfram stand

als Draht mit einem Durchmesser von  $125\text{ }\mu\text{m}$  zur Verfügung. Die hergestellten Spitzen hatten einen minimalen Spitzenradius von circa  $50\text{ nm}$  [63].

## 3.2 Der Mikroskopkopf

Der qPlus Sensor wird in einen Mikroskopkopf eingesetzt, um u.a. die Messsignale zur Steuer- und Regelungselektronik zu leiten und um die Spitze über die Probe rastern zu können. Der Mikroskopkopf ist in Abb. 3.7 zu sehen. Abb. 3.7 a) zeigt den Mikroskopkopf von oben, in Abb. 3.7 b) ist eine Schrägansicht des Mikroskopkopfes abgebildet. Der qPlus Sensor ist in einen Sensorhalter eingebaut. Die Sensorhalter bestehen aus Stahl und sind magnetisch. Über einen drehbaren Manipulatorarm kann der Sensorhalter von seinem Aufbewahrungsort, einem Karussell mit fünf Lagerplätzen, in eine Halterung auf der Rastereinheit transferiert werden. Die Rastereinheit beinhaltet den Aktuator, der aus einem Röhrenpiezo besteht.

Gegenüber der Rastereinheit befindet sich der Probenschlitten. In ihm werden die Proben mit ihren Abmaßen von  $11\text{ mm} \times 13\text{ mm} \times 0,5\text{ mm}$  in einer Probengabel befestigt. An der Probengabel wird das Tunnelstromsignal abgegriffen und zum Tunnelstromwandler (siehe Unterkapitel 3.3) weitergeleitet. Der Probenschlitten kann seine Position in  $x$ - und in  $z$ -Richtung verändern. Aufgrund seines großen Verfahrweges dient der Probenschlitten der Grobannäherung.

Die Rastereinheit, der Probenschlitten und der Kraftsignalwandler (Unterkapitel 3.3) für das AFM1 und AFM2 Signal stehen auf einer Bodenplatte, die Bestandteil einer doppelten Schwingungsisolierung ist und vor äußeren, mechanischen Störungen schützt [64]. Vier Sprungfedern halten diese Platte, die abermals von vier weiteren Federn an einem Metallring festgehalten werden. Zudem sind an der Bodenplatte, dem Metallring und dem Mikroskoprahmen, Magnete und Kupferblöcke angebracht, die eine von außen eingebrachte Schwingung durch Wirbelströme dämpft.

Näheres zum Aufbau und Eigenschaften des Mikroskopkopfes ist in den Diplomarbeiten [50, 65] von Martin Smolka und Florian Pielmeier zu finden.

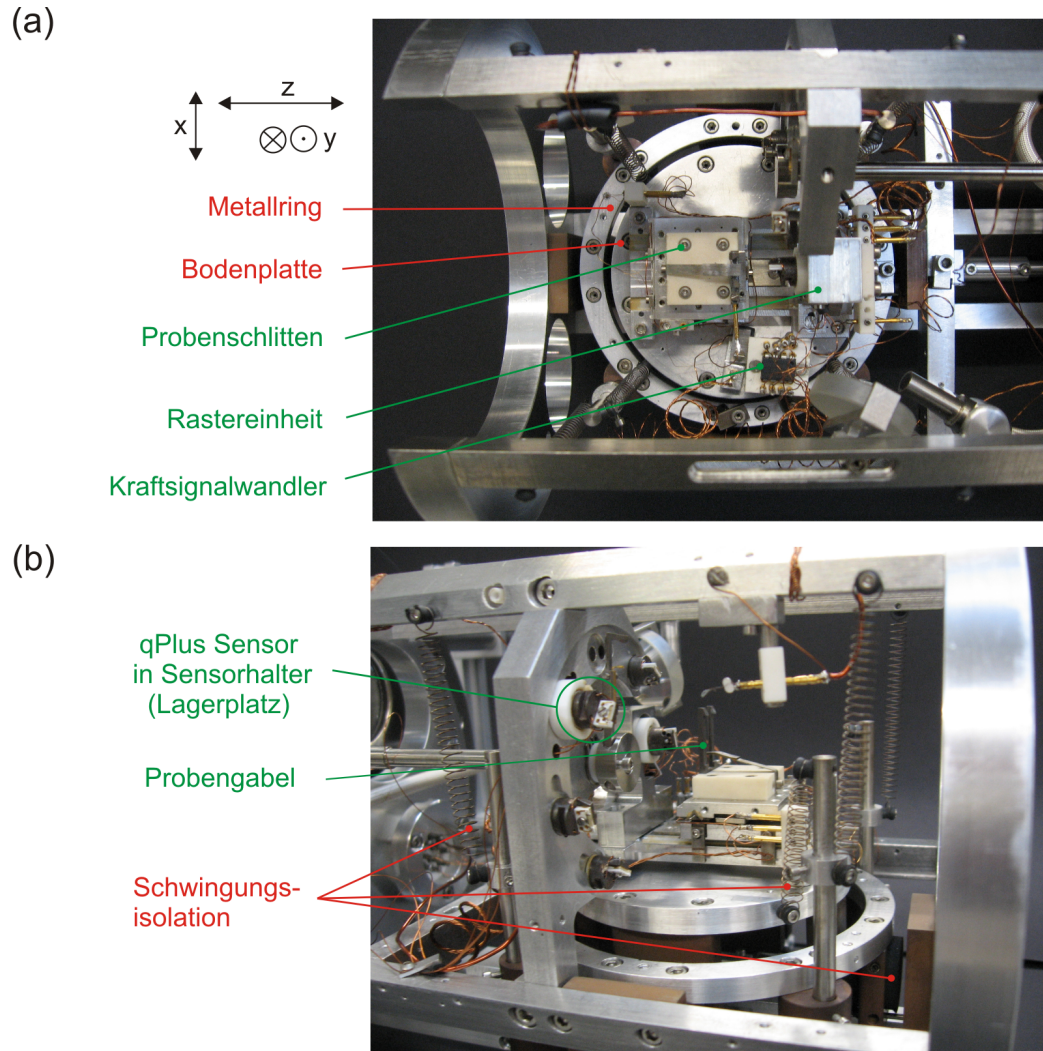


Abbildung 3.7: Der Mikroskopkopf ist in zwei Ansichten dargestellt. Im oberen Bild ist die Draufsicht des Mikroskopkopfes zu sehen. Gut zu erkennen sind der Probenschlitten, die Rastereinheit und der Kraftsignalwandler. Außerdem sind die Bodenplatte und der Metallring der Schwingungsisolierung zu sehen. Im unteren Bild ist der Mikroskopkopf in Schrägansicht abgebildet. Zu sehen sind die qPlus Sensoren in ihren Sensorhaltern auf ihren Lagerplätzen und die Probengabel, in der die Proben im Probenschlitten befestigt werden. Weiterhin sind die Federn der Schwingungsisolierung markiert.

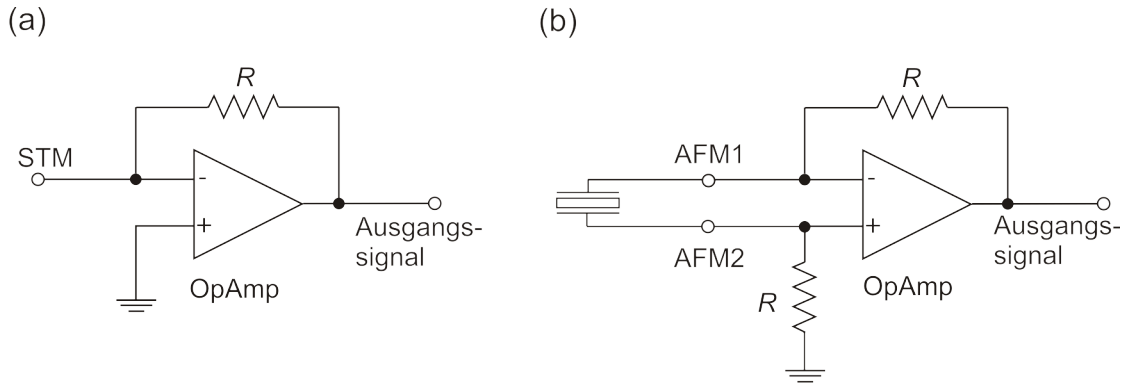


Abbildung 3.8: a) Der Tunnelstrom als Eingangssignal liegt auf dem invertierenden Eingang des Operationsverstärkers. Die Verstärkung wird durch den Rückkoppelwiderstand  $R$  festgelegt, der mit dem invertierenden Eingang und dem Ausgang verbunden ist. Der nichtinvertierende Eingang liegt auf Masse. b) Die beiden Signale AFM1 und AFM2 der Quarzstimmgabel liegen auf dem invertierenden und nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärkers. Das AFM1 Signal liegt am invertierenden Eingang des OpAmp an und ist über einen Widerstand mit dem Ausgang verbunden. Das zweite Signal, AFM2, ist mit dem nichtinvertierenden Eingang des OpAmp und über einen Widerstand mit Masse verbunden.

### 3.3 Die Signalverarbeitung

Das Tunnelstromsignal von der Probe und die beiden Schwingungssignale AFM1 und AFM2 der Quarzstimmgabel werden in eine Spannung umgewandelt, damit sie durch die Steuer- und Regelungselektronik weiter verarbeitet werden können. Dafür werden ein Tunnelstromwandler und ein Kraftsignalwandler (beides Strom-Spannungswandler) benutzt, die in Abb. 3.8 a) und b) dargestellt sind.

Der Tunnelstromwandler, Abb. 3.8 a), dient zur Umwandlung des Tunnelstroms in ein Spannungssignal. Der Tunnelstromwandler ist ausserhalb der UHV Kammer (siehe Unterkapitel 3.4) angebracht.

Er besteht aus einem Operationsverstärker (engl.: **Operational Amplifier**, kurz: OpAmp) des Typs AD711 und einen Rückkoppelwiderstand  $R$ . Die Probe liegt über den OpAmp auf virtueller Masse. Aufgrund der Schwingung des Sensors hat der Tunnelstrom eine DC- und eine AC Komponente. Da der OpAmp nur eine begrenzte Bandbreite besitzt, wird von der AC Komponente nur eine gemittelte DC

Komponente des Tunnelstroms ausgegeben. Die Verstärkung des Tunnelstromsignals hängt von der Größe von  $R$  ab. In unserem Fall ist  $R \approx 100 \text{ M}\Omega$ , wodurch sich nach  $U = -R \cdot I$ , eine Verstärkung von ungefähr  $10^8 \text{ VA}^{-1}$  ergibt. Ein Tunnelstromsignal von  $1 \text{ nA}$  entspricht demnach einer Spannung von  $\approx -100 \text{ mV}$ .

Mit dem Kraftsignalwandler, Abb. 3.8 b), werden die beiden Signale AFM1 und AFM2 verarbeitet. Das Signal AFM1 belegt den invertierenden und das Signal AFM2 den nichtinvertierenden Eingang des OPA657<sup>11</sup>. Die Widerstände haben einen Wert von  $10 \text{ G}\Omega$ . Die beiden AFM Signale werden über den OpAmp subtrahiert und als ein resultierendes Spannungssignal weitergeleitet. Die letzten Entwicklungsschritte des Kraftsignalwandlers sind den Referenzen [50, 66, 67] zu entnehmen.

### Die Steuer- und Regelungselektronik

Das verstärkte Tunnelstromsignal wird direkt vom Tunnelstromwandler zur Steuer- und Regelungselektronik der Firma Nanonis<sup>12</sup> geleitet (siehe Abb. 3.9). Sie beinhaltet eine Basiseinheit, die aus einer Echtzeitregleinheit (engl.: **Real-time Controller**, kurz: RC4) und einer Eingabeeinheit (engl.: **Signal Conditioning Unit**, kurz: SC4) besteht. Das Tunnelstromsignal kann dort als Regelsignal für die Abbildung der Topographie ( $z(x, y, I = \text{konst.})$ ) verwendet werden. Um die Steuer- und Regelungselektronik mit dem Mikroskopkopf zu verbinden, wurde eine Verbindungsbox aufgebaut, die die Weiterleitung aller Signale zum Mikroskopkopf gewährleistet.

Alternativ zum Tunnelstrom kann das  $f_0 + \Delta f$  Signal des qPlus Sensors zur Regelung genutzt werden, welches über den Kraftsignalwandler zu einem Eigenbau-Amplitudenregler [68, 69] geleitet wird. Der Amplitudenregler sorgt für eine konstante Amplitude  $A$  und gibt die dafür notwendige Anregungsamplitude  $A'$  an den Röhrenpiezo weiter. Mit dem Eigenbau-Amplitudenregler waren minimale Amplituden von  $\approx 400 \text{ pm}$  einstellbar. Nach dem Amplitudenregler erreicht das  $f_0 + \Delta f$  Signal den Nachlaufsynchronisierer (engl.: **Phase Locked Loop**, kurz: PLL) ea-

<sup>11</sup>Texas Instruments Inc., 12500 TI Boulevard, Dallas, Texas 75243, USA, [www.ti.com](http://www.ti.com)

<sup>12</sup>SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Voltastrasse 5, 13355 Berlin, [www.specs.de](http://www.specs.de)

syPLL plus der Firma Nanosurf<sup>13</sup>. Dieser bestimmt das  $\Delta f$  Signal, welches dann in den SC4 eingespeist wird. Im SC4 wird das  $\Delta f$  Signal als bildgebendes Signal ( $z(x, y, \Delta f = konst.)$ ) an einen Computer weitergeleitet. Im späteren Verlauf der Arbeit wurde der Eigenbau-Amplitudenregler und der PLL durch eine Schwingungsregelungseinheit ((engl.: **O**scillation **C**ontroller, kurz: OC4)) ersetzt. Dadurch konnten kleinere Amplituden von bis zu  $\approx 100$  pm erreicht werden.

Für Messungen bei konstanter Höhe, wie in Kapitel 5 und 6, wird die Regelung ausgestellt. Zum Auffinden geeigneter Oberflächen für Messungen bei konstanter Höhe wurde die Regelung auf den Tunnelstrom  $I$  benutzt. In den gemessenen Bildern dieser Arbeit ist in der rechten oberen Ecke vermerkt, um welches Signal es sich handelt. Dabei steht  $z$  für Topographiebilder mit  $z(x, y, I = konst.)$ ,  $I$  für Messungen bei konstanter Höhe mit  $I(x, y, z = konst.)$  und  $\Delta f$  für Messungen bei konstanter Höhe mit  $\Delta f(x, y, z = konst.)$ .

---

<sup>13</sup>Nanosurf AG, Gräubernstrasse 12-14, 4410 Liestal, Schweiz, [www.nanosurf.com](http://www.nanosurf.com)

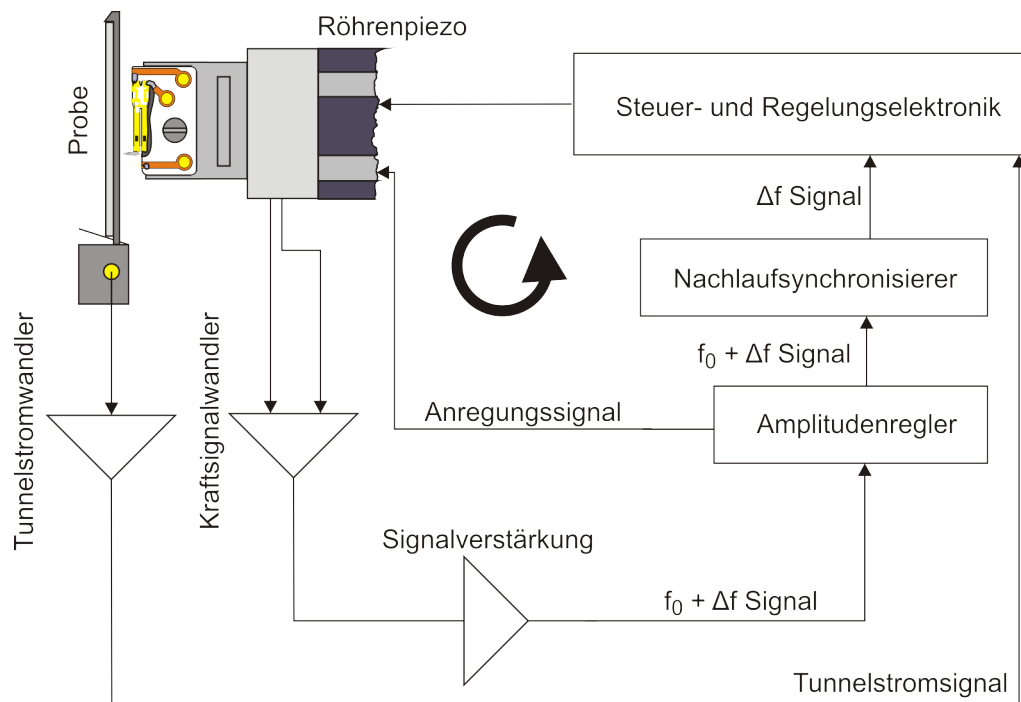


Abbildung 3.9: Schema des Regelkreises bei der STM und FM-AFM. Das AFM Signal (mit Amplitude  $A$  und Frequenz  $f = f_0 + \Delta f$ ) des qPlus Sensors wird nach der Verstärkung im Kraftsignalwandler in den Amplitudenregler eingespeist. Hier wird das Anregungssignal  $A'$  zum Konstanthalten der Amplitude generiert und an den Röhrenpiezo weitergeleitet. Das Signal der Frequenzverschiebung wird in den Nachlaufsynchronisierer gegeben, der die Änderung der Frequenz  $\Delta f$  als bildgebendes Signal an die Steuer- und Regelungselektronik weitergibt.

## 3.4 Ultrahochvakuum-Raumtemperatur Messapparatur

Für die Untersuchung hochreaktiver Oberflächen, wie z.B. Si(111) oder Si(100), ist es notwendig im UHV zu arbeiten. Die dazu nötige Messapparatur ist in Abb.3.10 abgebildet. Dort sieht man im mittleren Bild die UHV Kammer mit Ionengetterpumpe. Der Basisdruck liegt im Bereich von etwa  $3 \cdot 10^{-10}$  Torr. Die Experimente finden bei Raumtemperatur (RT) statt. Die UHV Kammer der RT Anlage besitzt neben dem Mikroskopkopf folgende Ausstattung: einen Manipulatorarm zur Präparation der Proben und zum Transfer von Proben und Sensoren, ein Probenkarussell zur Aufbewahrung der Proben und ein Wolframfilament für die thermische Spaltung von molekularen Wasserstoff in atomaren Wasserstoff. Auf der linken Seite von Abb.3.10 sind die Ansteuerelektroniken der Pumpen, die Ausheizelektronik, das Auslesegerät der Druckmessröhre, ein Totaldruckmessgerät und diverse Strom- und Spannungsversorgungen zur Probenpräparation sichtbar.

Die rechte Seite in Abb.3.10 zeigt die Steuer- und Regelungselektronik sowie einen Computer für die Aquisition und Verwaltung der Daten.

### 3.4.1 Probenpräparation

Die Präparation der Si(111)-Proben im UHV erfolgt durch einen Elektronenstrahlheizer<sup>14</sup>. Dabei wird die Probe über den Beschuss mit Elektronen, wie in Abb.3.11 abgebildet, aufgeheizt. Der Elektronenstrahlheizer ist ein sehr empfindliches Gerät, welches aufgrund von Kontaminationen, losen Drähten, verbogenen Halterungsfedern und durchgebrannten Filamentdrähten, mehrmals repariert werden musste. Die Temperatur der Probe wird über die an der Probe anliegende positive Spannung und den zwischen Filament und Probe fließenden Strom geregelt. Die Probe wird zuerst über längere Zeit, typischerweise 6-8 h, auf 600-700°C vorgeheizt und gereinigt. Die eigentliche Präparation der Oberfläche

<sup>14</sup>VG Scienta, Maunsell Rd, St.Leonards-on-Sea, East Sussex, TN38 9NN, UK,  
[www.vgscienta.com](http://www.vgscienta.com)



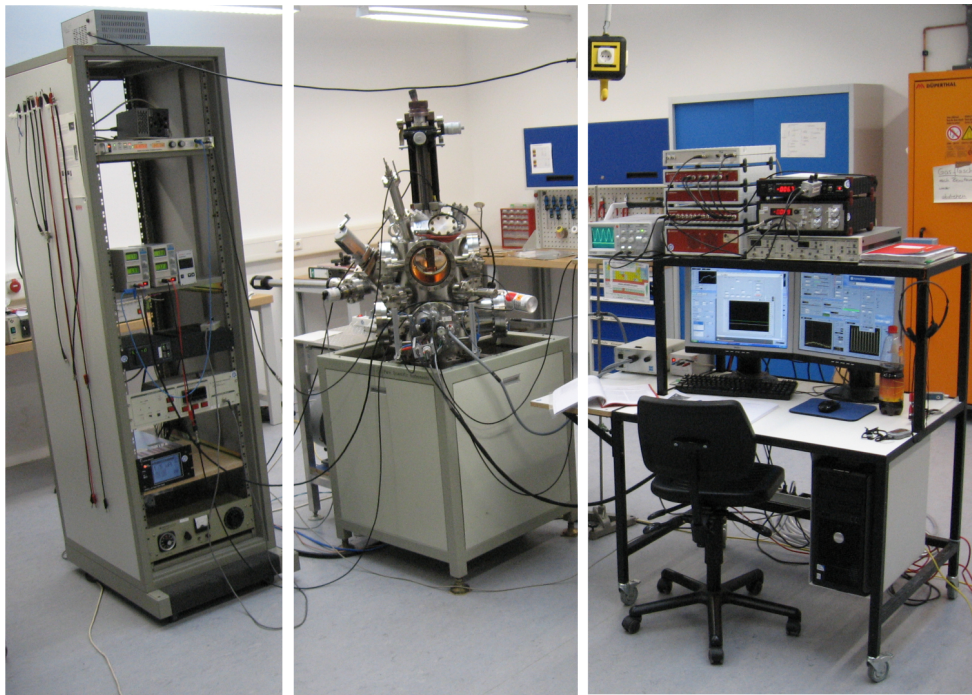


Abbildung 3.10: Es ist die komplette Messapparatur zum Messen im Ultrahochvakuum abgebildet. Auf der linken Seite befinden sich die Ansteuerelektroniken für die Pumpen, Druckmessgeräte und Strom-, Spannungsversorgungen zur Probenpräparation. In der Mitte ist die UHV Kammer gezeigt. In ihr ist u.a. der Mikroskopkopf untergebracht. Auf der rechten Seite ist die Steuer- und Regelungselektronik sowie ein Computer für die Aquisition und Verwaltung der Daten zu sehen.

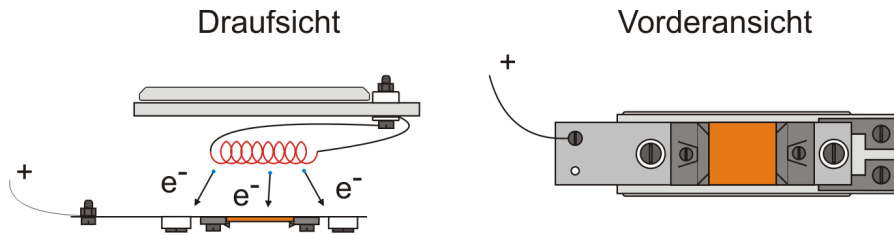


Abbildung 3.11: Elektronenstrahlheizer in Drauf- und Vorderansicht. In der Draufsicht ist der Filamentdraht zu sehen, der Elektronen für den Beschuss auf die Probe emittiert. In der Vorderansicht ist die eingeklemmte Probe (orange) abgebildet. An der Probe liegt eine positive Spannung an.

erfolgt über mehrere Hochtemperaturzyklen. Das Probenmaterial wird dabei auf circa  $1240^{\circ}\text{C}$  für 30 s erhitzt. Ein schnelles Abkühlen auf  $900^{\circ}\text{C}$  sowie ein folgender, langsamer Abkühlprozess (mehrere Minuten) bis auf Raumtemperatur, ermöglichen die Ausbildung der  $7\times 7$  Rekonstruktion (siehe Unterkapitel 4.1) auf der Si(111) Oberfläche.

Die unpassivierte Si(100) Oberfläche ist schwieriger zu präparieren als die Si(111) Oberfläche, da ihre Reaktivität höher als bei Si(111) ist [70].

Die Reinigung der Si(100) Probe ist mit dem Vorheizprozess und den Hochtemperaturzyklen dieselbe, wie für Si(111)- $7\times 7$  beschrieben. Dabei bildet sich die Si(100)  $2\times 1$  Rekonstruktion (siehe Unterkapitel 4.2) aus [71, 72].

Nach der Reinigung der Oberfläche erfolgt die Passivierung der Oberfläche mit atomaren Wasserstoff oder Deuterium, um die Reaktivität der Oberfläche zu unterbinden. Dazu bleibt die Si(100)-Probe mit dem Filament des Elektronenstrahlheizers auf circa  $450^{\circ}\text{C}$  erwärmt, um die  $2\times 1$  Rekonstruktion während der Wasserstoffpassivierung zu erhalten [73, 74]. Zur Einleitung der Gase wurde ein System aus 6 mm Edelstahlrohren, Swagelokventilen und -verbindungen<sup>15</sup> sowie Linde-Feinregelventilen mit verschiedenen Minican Druckgasdosen<sup>16</sup> aufgebaut. Wie in Abb. 3.12 wird der molekulare Wasserstoff dosiert über ein Leckventil in die UHV Kammer eingelassen. Der molekulare Wasserstoff spaltet thermisch an einem weißglühenden ( $\approx 1800^{\circ}$ ) Wolframfilament [75]. Der atomare Wasser-

<sup>15</sup>Swagelok München, Parkring 13, 85748 Garching, [www.swagelok.de](http://www.swagelok.de)

<sup>16</sup>Linde AG, Seitnerstrasse 70, 82049 Pullach, [www.linde-gase.de](http://www.linde-gase.de)

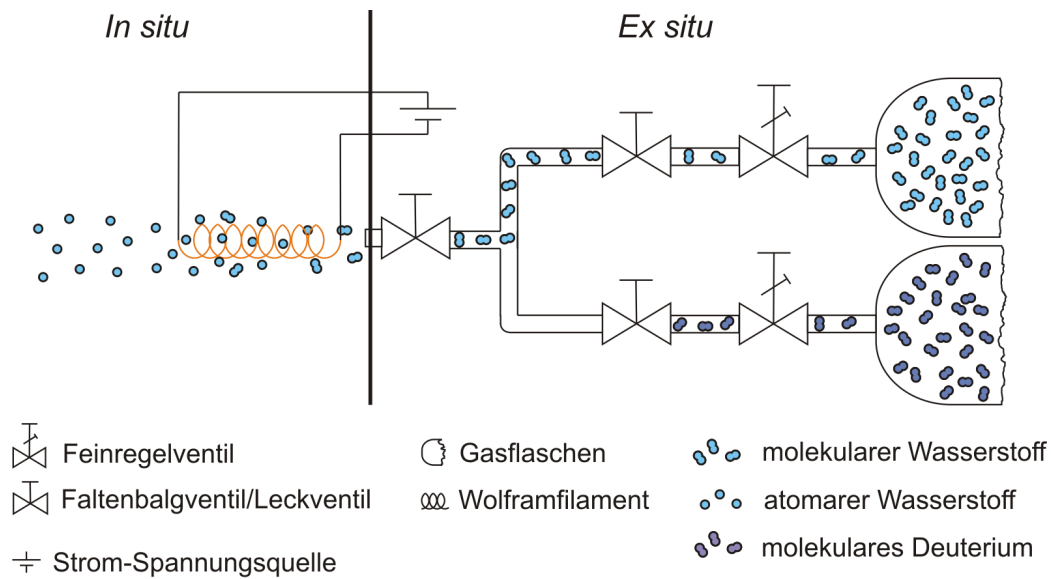


Abbildung 3.12: *Ex situ*: Aufgebautes System aus 6 mm Edelstahlrohren, Swagelok-ventilen und -verbindungen sowie Linde-Feinregelventilen mit Minican Druckgasdosen zum Einlaß verschiedener Gasarten. *In situ*: Wolframfilament zum thermischen Spalten von molekularen in atomaren Wasserstoff.

stoff prallt auf die Oberfläche und reagiert mit den ungesättigten Bindungen der Si(100) Oberfläche. Die eingeleitete Menge an Wasserstoff wird in Langmuir ( $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr s}$ ) angegeben.

### 3.5 Ultrahochvakuum-Tieftemperatur Messapparatur

Neben der beschriebenen Messapparatur für Messungen bei Raumtemperatur wird auch eine Messapparatur für Messungen bei tiefen Temperaturen (engl.: **Low Temperatures**, kurz: LT) verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage ist in Ref. [76] zu finden. Die Anlage ist ein UHV STM/AFM System der Firma Omicron NanoTechnology<sup>17</sup>. Sie wird bei  $T < 5\text{ K}$  betrieben. Das bedeutet, dass sie vor allem eine sehr geringe Temperaturdrift (wenige  $\text{fm s}^{-1}$ ) aufweist, welches für Messungen an festen Positionen  $P(x, y)$ , z.B. über einem einzelnen Atom, unerlässlich ist. Im Vergleich dazu stehen Driftgeschwindigkeiten von wenigen  $\text{pm s}^{-1}$  bei Raumtemperatur. Die LT Anlage verwendet ebenso, wie die obige RT Anlage, den qPlus Sensor. Für die jeweiligen Messdaten ist jeweils in der Bildunterschrift angegeben, ob sie bei RT oder LT durchgeführt wurden.

---

<sup>17</sup>Omicron NanoTechnology GmbH, Limburger Strasse 75, 65232 Taunusstein, [www.omicron.de](http://www.omicron.de)

## 4 Probensysteme

In dieser Arbeit wurden die Si(111) und H:Si(100) Oberfläche untersucht. Die Anordnung der Atome auf der Si(111) und Si(100) Oberfläche unterscheiden sich von denen im Volumenmaterial [77]. Die Siliziumatome an der Oberfläche versuchen einen Zustand minimaler Energie zu erreichen. Daher bilden die Atome auf der Oberfläche nach dem Erhitzen der Oberfläche eine Rekonstruktion aus. Die Si(111) Oberfläche rekonstruiert z.B. als  $7 \times 7$  Rekonstruktion und ist eine der bekanntesten Oberflächenrekonstruktionen, besonders deshalb, weil ihr struktureller Aufbau für fast 30 Jahre für Diskussion sorgte [78, 25]. In den folgenden Unterkapiteln wird auf die Struktur der Si(111)- $7 \times 7$  und H:Si(100) Oberfläche sowie die elektronischen Eigenschaften eingegangen.

### 4.1 Si(111) - $7 \times 7$

Die verwendeten Si(111) Proben sind p-dotiert und haben einen spezifischen Widerstand  $\rho = 6 - 9 \Omega\text{cm}$  (niedrig dotiert) und  $\rho = 0,010 - 0,012 \Omega\text{cm}$  (hoch dotiert) bei Raumtemperatur.

#### Struktur

Die Struktur der ersten fünf Atomlagen der Si(111)- $7 \times 7$  ist in Abb. 4.1 a) zu sehen. Die Rekonstruktion der Si(111)- $7 \times 7$  läßt sich durch das von Tagayanagi *et al.* 1985 entwickelte DAS-Modell (engl.: **D**imer-**A**datom-**S**tacking-fault, kurz: DAS) beschreiben [79, 80]. Dabei besteht die oberste Atomlage einer Einheitszelle aus 12 Adatomen, die in Abb. 4.1 a) durch gelbe Kreise und rote Kreuze markiert sind. Die 1. Atomlage unterhalb der Adatome besteht aus Restatomen (engl.: Rest Atoms), die Bindungen zu den nächstgelegenen Adatomen eingehen und zwischen

den Adatomen liegen (in Abb. 4.1: orange Punkte). Die tieferliegenden Atomlagen bilden die Verbindung zur Volumenstruktur von Si(111). Zwischen der 2. und 3. Atomlage kommt es zu einem Stapelfehler im Bezug zur Volumenstruktur, weswegen zwischen einer fehlerbehafteten (engl.: faulted, in Abb. 4.1: rotes Dreieck) und einer fehlerfreien (engl.: unfaulted, in Abb. 4.1: grünes Dreieck) Einheitszellenhälfte unterschieden wird. Die vier Atome, die sich an den Eckpunkten der Einheitszellenbegrenzung (Raute aus roten und grünen Dreieck) befinden, werden als Corner Holes<sup>1</sup> bezeichnet. Der Abstand zwischen zwei Corner Holes ist  $7\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a_{Si} = 2,69 \text{ nm}$  mit der Gitterkonstanten von Silizium  $a_{Si} = 0,357 \text{ nm}$  [55]. Die zu den Corner Holes benachbarten Adatome werden Corner Adatoms<sup>1</sup> (gelbe Kreise) genannt. Die dazwischenliegenden Adatome werden als Center Adatoms<sup>1</sup> (rote Kreuze) bezeichnet. Für die folgenden Kapitel ist es unnötig die komplette Struktur der Si(111)- $7 \times 7$  zu kennen. Im Fokus liegen die Adatome, die in Abb. 4.1 b) nochmal separat in einer reduzierten Darstellung der Abb. 4.1 a), abgebildet sind.

### Elektronische Eigenschaften

Die Si(111)- $7 \times 7$  Oberfläche hat 19 ungesättigte Bindungen (engl.: dangling bonds) innerhalb einer Einheitszelle, welche bei den 12 Adatomen, 6 Restatomen und einem Corner Hole Atom positioniert sind [81]. Die von den ungesättigten Bindungen stammenden Elektronen teilen sich in  $12 \times \frac{1}{6}$  Elektronen pro Restatom und  $2 \times \frac{1}{1}$  Elektronen pro Corner Hole Atom auf [82]. Schließlich verbleiben nur  $5 \times \frac{1}{12}$  Elektronen pro Adatom [83]. Das verursacht den metallischen Oberflächenzustand, der innerhalb der Bandlücke des Volumenmaterials liegt [82] und bereits im Jahr 1980 durch winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (engl.: **Angle-Resolved Photo Emission Spectroscopy**, kurz: ARPES) [84] nachgewiesen wurde. Im Gegensatz zur Oberfläche ist das Volumenmaterial halbleitend.

Abhängig von der angelegten Spannung  $V_{sp}$  lassen sich in der STM unterschiedliche Oberflächenzustände der Si(111)- $7 \times 7$  abbilden ( $z(x, y, I = konst.)$ ) [71]. Das bedeutet, dass durch die Spannung  $V_{sp}$  die Fermienergien der Spitze  $E_F$  und der Probe  $E_F^P$  gegeneinander verschoben werden können und Elektronen z.B. den

---

<sup>1</sup>englische Bezeichnung

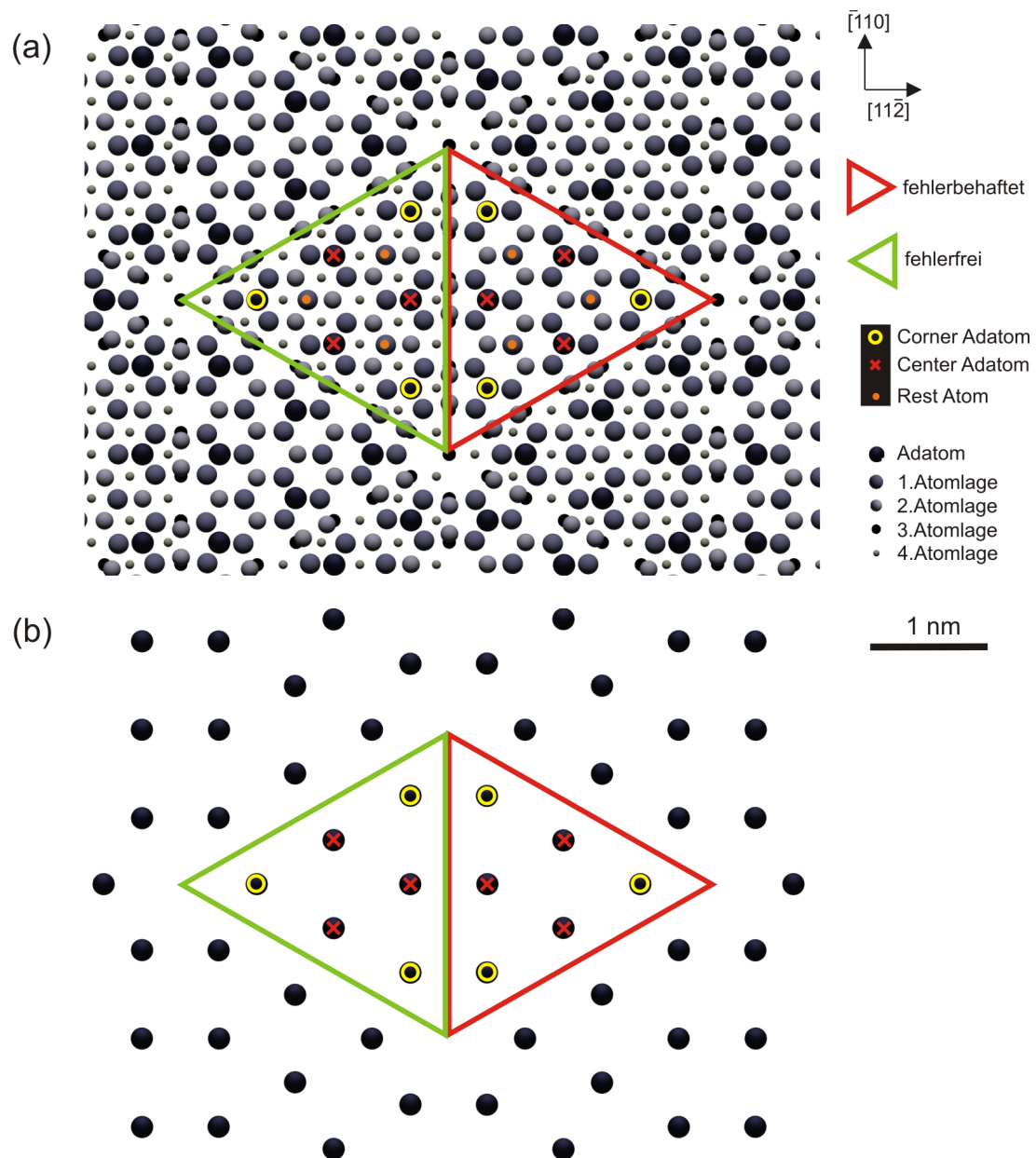


Abbildung 4.1: a) DAS Modell der Si(111) -  $7\times 7$ . b) Auf die Adatome reduzierte Darstellung der Si(111) -  $7\times 7$ .

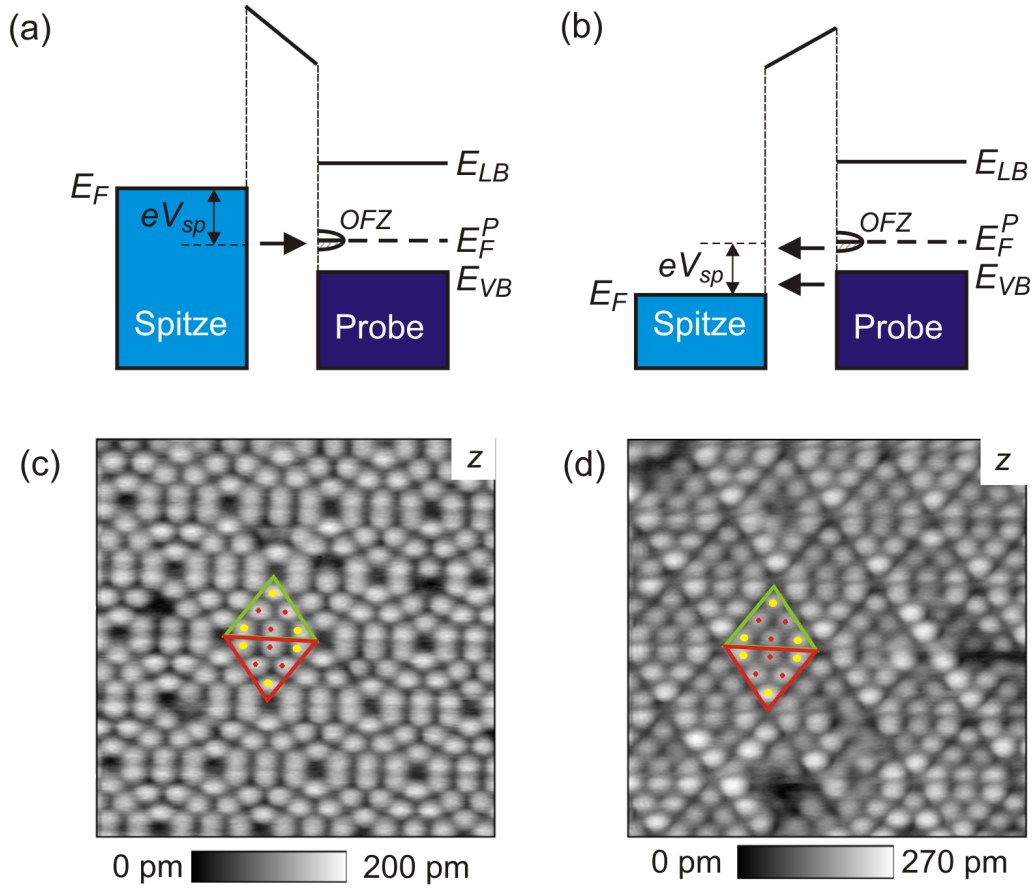


Abbildung 4.2: a) Schematische Darstellung des Tunnelvorgangs von Elektronen von der Spitze in den Oberflächenzustand (OFZ) der Si(111)-7x7-Oberfläche. b) Tunneln von Elektronen von der Siliziumprobe in die Spitze. c) Messung bei konstantem Tunnelstrom für  $V_{sp} = -1,5$  V („empty state“ Abbildung) und in d) für  $V_{sp} = 1,5$  V („filled state“ Abbildung). Die eingezeichneten Rauten markieren eine Einheitszelle. RT Daten,  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ ,  $A \approx 400 \text{ pm}$ ,  $f_0 = 25\,908 \text{ Hz}$ ,  $I = 900 \text{ pA}$ .

Oberflächenzustand (OFZ) der Adatome der Si(111)-7x7-Oberfläche besetzen können. Dies ist in Abb. 4.2 a) dargestellt, in der die Elektronen von der Spitze in den „leeren“ Zustand (engl.: empty state) tunneln. In Abb. 4.2 b) ist das Gegenteil gezeigt. Die Elektronen tunneln von den voll besetzten Zuständen (engl.: filled state) der Probe in die Spitze. Abb. 4.2 c) zeigt eine „empty state“ Abbildung für  $V_{sp} = -1,5$  V und d) eine „filled state“ Abbildung für  $V_{sp} = 1,5$  V der Si(111)-7x7-Oberfläche. Die eingezeichneten Rauten markieren eine Einheitszelle.



## 4.2 H:Si(100)

Die zugrundeliegenden Si(100) Proben sind n-dotiert und haben einen spezifischen Widerstand von  $\rho = 0,008 - 0,012 \Omega\text{cm}$  bei RT.

### Struktur

Die Si(100) Oberfläche bildet eine  $2 \times 1$  Rekonstruktion und ordnet sich in Dimerreihen an [85, 72]. Ein Dimer besteht aus zwei Siliziumatomen. Im Dimer bewegen sich die zwei Siliziumatome alternierend auf und ab (engl.: Buckling). Bei Raumtemperatur erscheinen die Dimere symmetrisch aufgrund der hohen Kipprate von circa 5 THz der Atome [86]. Das Buckling der Atome kann z.B. durch Defekte unterbrochen werden, wobei die Siliziumatome eine feste Position einnehmen. Pro Siliziumatom in einem Dimer verbleibt eine ungesättigte Bindung.

Bei der Wasserstoffpassivierung werden die ungesättigten Bindungen mit Wasserstoffatomen gesättigt [73, 74]. Buckling ist nicht mehr vorhanden. Die resultierende Struktur ist in Abb. 4.3 a) von oben und in b) von der Seite gezeigt [87, 88]. Die oberste Siliziumatomlage ist mit den dazugehörigen Wasserstoffatomen hervorgehoben. Die tieferliegenden Siliziumatomlagen sind als schwarze Punkte dargestellt. Der Abstand zwischen den beiden Siliziumatomen im Dimer beträgt  $\approx 230 \text{ pm}$  [89, 90]. Die Dimere selber sind innerhalb einer Reihe  $\approx 380 \text{ pm}$  voneinander entfernt [91]. Die ausgebildeten Dimerreihen drehen sich von einer Terrasse zur nächsten Terrasse um  $90^\circ$ . Einzelne Stufen sind daher leicht zu identifizieren, weswegen die Oberfläche gerne zur Höhenkalibrierung verwendet wird. Der Höhenunterschied zwischen zwei Stufen beträgt  $\approx 136 \text{ pm}$ .

Auf der nicht passivierten Si(100) Oberfläche lassen sich drei verschiedene Arten von Defekten ausmachen, die als A, B und C Defekte benannt sind [92]. Die A und B Defekte sind fehlende Siliziumdimere. A Defekte beziehen sich dabei auf nur ein Dimer. B Defekte umfassen zwei oder mehrere Dimere. Die C Defekte stellen ein Produkt dissoziierten Wassers dar, bei dem eine OH Gruppe an ein Siliziumatom bindet [93, 94]. Diese drei Defektarten lassen sich auch auf der H:Si(100) Oberfläche wiederfinden. In Abb. 4.4 ist die Topographie der H:Si(100) Oberfläche zu sehen, die durch Konstanthalten des Tunnelstroms  $z(x, y, I = \text{konst.})$  abgebildet

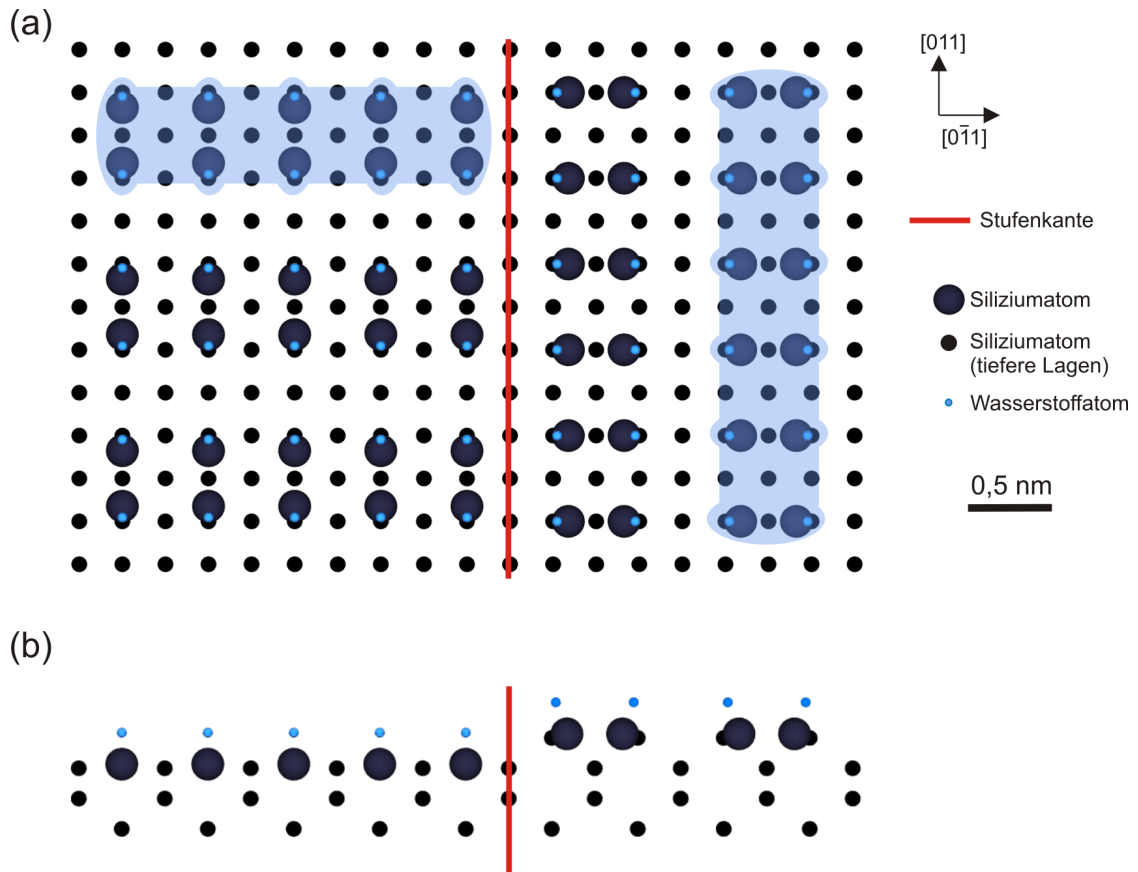


Abbildung 4.3: a) Wasserstoffpassivierte Siliziumoberfläche mit  $2\times 1$  Rekonstruktion. Zwei aneinandergrenzende Terrassen sind abgebildet. Der Verlauf der Dimerreihen dreht um  $90^\circ$  von einer Terasse zur nächsten. b) Seitenansicht der  $\text{Si}(100) 2\times 1$  Oberfläche mit tieferliegenden Atomlagen. Nach [87, 88].

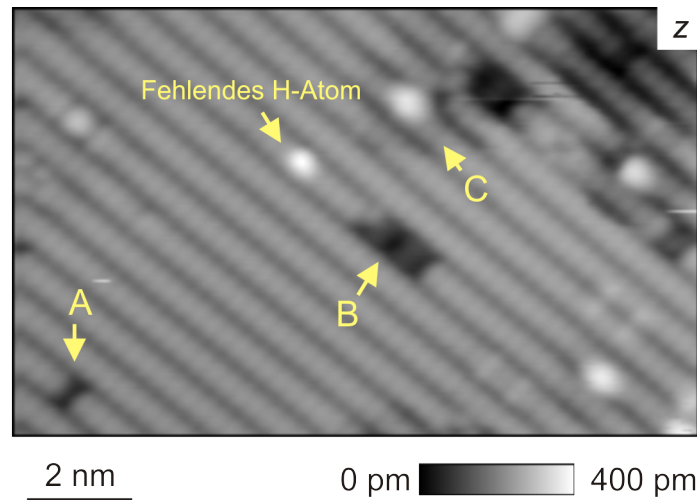


Abbildung 4.4: Topographie  $z(x, y, I = \text{konst.})$  von H:Si(100). Die von der Si(100) Oberfläche bekannten Defektarten A, B, und C finden sich auch auf der H:Si(100) Oberfläche wieder. Zusätzlich ist ein fehlendes Wasserstoffatom zu sehen. RT Daten,  $8 \text{ nm} \times 13 \text{ nm}$ ,  $A = 60 \text{ pm}$ ,  $f_0 = 26\,345 \text{ Hz}$ ,  $I = 25 \text{ pA}$ ,  $V_{sp} = 2,1 \text{ V}$ , 100 L.

wurde. Es sind die Defekte des Typs A, B, C und ein fehlendes Wasserstoffatom markiert.

### Elektronische Eigenschaften

Die elektronischen Zustände der nicht passivierten und der wasserstoffpassivierten Si(100) Oberfläche befinden sich außerhalb der Bandlücke von Silizium [95, 96]. Das bedeutet, dass diese Oberflächen im Gegensatz zur Si(111)- $7 \times 7$  nicht metallisch, sondern halbleitend sind. Da eine Präparation nie perfekt ist, befinden sich auf der H:Si(100) Oberfläche vereinzelt ungesättigte Bindungen. Die elektronischen Zustände dieser ungesättigten Bindungen liegen innerhalb der Bandlücke von Silizium und haben einen metallischen Charakter [95, 97].



## 5 Eine strominduzierte Kraft - die Phantomkraft

In diesem Kapitel wird über die Kopplung zwischen dem Tunnelstrom  $I$  und den Kräften zwischen Spitze und Probe berichtet. Die Kräfte sind in der FM-AFM nicht direkt messbar, dafür aber die Frequenzverschiebung  $\Delta f$ , die ein Maß für den Kraftgradienten zwischen Spitze und Probe ist. Der Inhalt dieses Kapitels basiert auf den Referenzen [63] und [98]. Die Messungen wurden ausschließlich auf Si(111)- $7\times 7$  durchgeführt.

In Unterkapitel 5.1 wird gezeigt, dass das Anlegen einer gemäßigten Spannung zwischen Spitze und Probe ( $V_{sp} > 1\text{ V}$  und  $V_{sp} < -1\text{ V}$ ) zu einer Inversion des  $\Delta f$  Kontrastes führen kann, d.h. einer Erhöhung der Frequenzverschiebung über den einzelnen Adatomen im Gegensatz zu einer erwarteten Verringerung der Frequenzverschiebung.

Das Phänomen der Kontrastinversion wird in der Literatur unterschiedlich gedeutet:

Molitor *et al.* [14] haben dieses Phänomen dem Messen in Region II (siehe Unterkapitel 2.4) in der Abstandsabhängigkeit des AFM Signals zugesprochen. Wenn der Abstand zwischen Spitzen- und Probenatom groß ist, sinkt die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  mit abnehmenden Abstand. Bei geringen Abständen zwischen Spitze und Probenoberfläche fängt  $\Delta f$  wieder an zu steigen, welches zu einer Kontrastinversion führen kann.

Arai *et al.* [15] gehen davon aus, dass die Kontrastinversion von der Spannung zwischen Spitze und Probe abhängt. Dafür soll eine Anpassung der Zustände zwischen Spitze und Probe verantwortlich sein, die zu einer Reduktion der kurz-

reichweitigen, attraktiven Kräfte zwischen Spitze und Probe führen kann [16]. Guggisberg *et al.* [17] schlagen eine Veränderung der elektrostatischen Kraft bei Spitze-Probe Abständen kleiner als 1 nm vor. Dabei soll es zu einer lokalen Änderung der Oberflächenladungsdichte kommen, die für die Kontrastinversion verantwortlich sein könnte. Es wird festgestellt, dass kurzreichweitige, elektrostatische Kräfte von signifikanter Bedeutung für die AFM sind, ohne ein konkretes Modell vorzuschlagen.

Zuletzt hatten Özer *et al.* [18] die Vermutung, dass die Kontrastinversion auf veränderte atomare Spezies der Spitze zurückzuführen ist. Das würde einhergehen mit einer Änderung der Ladung im vordersten Bereich der Spitze und damit einer Änderung der elektrostatischen Kräfte zwischen Spitze und Probe.

Diese Erklärungen führen bisher zu keinem schlüssigen Ergebnis und machen eine nähere Untersuchung notwendig.

Im Folgenden wird die Inversion des  $\Delta f$  Signals durch eine strominduzierte Reduktion der attraktiven, elektrostatischen Kräfte erklärt. Der Zusammenhang zwischen dem  $\Delta f$  Signal und dem Tunnelstrom wird in Unterkapitel 5.2 charakterisiert.

In Unterkapitel 5.3 wird diese Reduktion der elektrostatischen Kraft theoretisch beschrieben und in Unterkapitel 5.4 überprüft.

## 5.1 Beobachtung der Kontrastinversion

Bei der simultanen STM/AFM kommt es zu einer Kontrastinversion des  $\Delta f$  Signals der Si(111)- $7\times 7$  Oberfläche. Üblicherweise wird bei Abständen, die typisch für die STM sind (Region I, siehe Unterkapitel 2.4), über den einzelnen Adatomen eine Verringerung der Frequenzverschiebung erwartet, wenn die Spitze in konstanter Höhe über die Probe rastert. Diese Verringerung des  $\Delta f$  Signals über den Adatomen der Si(111)- $7\times 7$  Oberfläche ist in Abb. 5.1 zu sehen. Die Spannung  $V_{sp}$  beträgt 0 V. Das dazugehörige Stromsignal besteht nur aus einem sehr geringen Offsetstrom der Messapparatur.

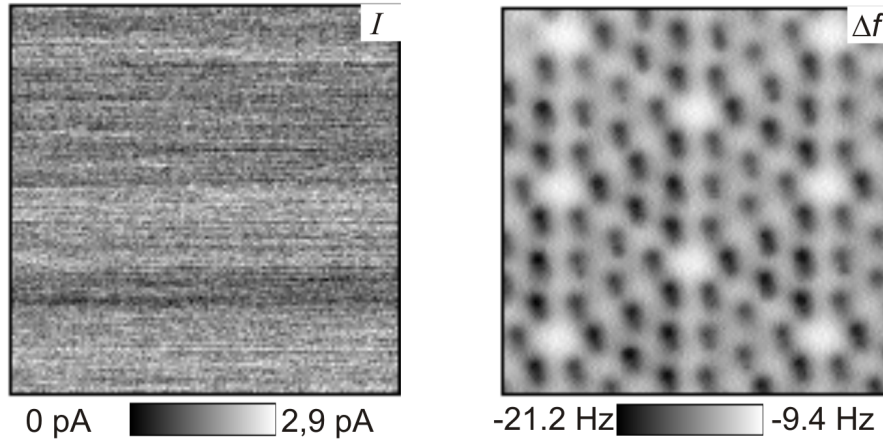


Abbildung 5.1:  $I$  und  $\Delta f$  Daten, aufgenommen in konstanter Höhe mit  $V_{sp}=0$  V. Die Kraft über den Adatomen wird attraktiver, weswegen es zu einer Verringerung von  $\Delta f$  über den Adatomen kommt. Das  $I$  Signal zeigt einen sehr geringen Offsetstrom während der Messung. LT Daten,  $T=4,5$  K,  $7\text{ nm}\times 7\text{ nm}$ ,  $A=50\text{ pm}$ ,  $f_0=26\,646\text{ Hz}$ .

Dahingegen lässt sich bei einer simultanen Aufnahme des  $\Delta f$  Signals und des  $I$  Signals für gemäßigte Spannungen zwischen Spitze und Probe ( $V_{sp} > 1$  V und  $V_{sp} < -1$  V) ein invertiertes Bild des  $\Delta f$  Signals zeigen. Die Abb. 5.2 a) - d) zeigen bei konstanter Höhe, simultan aufgenommene  $I$  und  $\Delta f$  Daten. Die verwendete Siliziumprobe ist niedrig dotiert. Die eingezeichneten Rauten markieren eine Einheitszelle. Die  $\Delta f$  Daten, b) und d), weisen keine Verringerung der Frequenzverschiebung über den Adatomen auf, sondern eine Erhöhung der Frequenzverschiebung. Das entspricht im Vergleich zu Abb. 5.1 einer Kontrastinversion im  $\Delta f$  Signal.

In Abb. 5.2 a) und b) ist  $V_{sp} = -1,5$  V. Die  $I$  Daten zeigen eindeutig die  $7\times 7$  Rekonstruktion von Si(111). Alle Adatome innerhalb einer Einheitszelle haben in ihrer Darstellung ungefähr die selbe Intensität. Die  $\Delta f$  Daten zeigen eine Erhöhung der Frequenzverschiebung über den Adatomen. In c) und d) ist  $V_{sp} = 1,5$  V. Hier zeigen die STM Daten unterschiedlichen Kontrast innerhalb einer Einheitszelle. Über den Adatomen in der fehlerbehafteten Hälfte wird ein größerer absoluter Stromwert angezeigt als über der fehlerfreien Hälfte [71]. Die  $\Delta f$  Daten zeigen dasselbe Verhalten zwischen den beiden Einheitszellenhälften. Dennoch zeigen auch hier die  $\Delta f$  Daten wieder eine Erhöhung der Frequenzverschiebung über den Adatomen. Da in der AFM nicht nur, wie in der STM, die schwach gebunde-

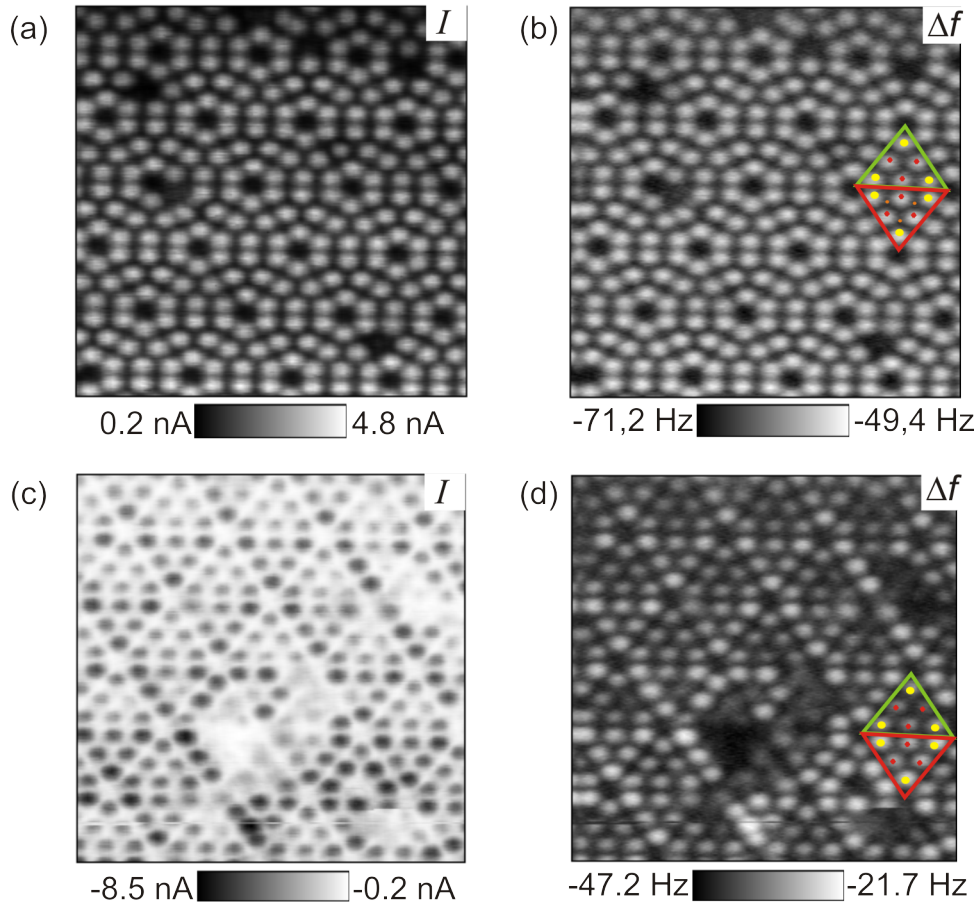


Abbildung 5.2: Bei konstanter Höhe aufgenommene  $I$ , a) und c), sowie  $\Delta f$ , b) und d), Daten. In a) und b) ist  $V_{sp} = -1,5$  V. Die Tunnelstromdaten in a) und c) erscheinen invertiert, da bei entgegengesetztem  $V_{sp}$  der Tunnelstrom in entgegengesetzte Richtungen fließt. In b) und d) ist  $V_{sp} = 1,5$  V. Die  $\Delta f$  Daten zeigen eine Erhöhung der Frequenzverschiebung über den Adatomen, dass einer Inversion des Kontrastes im Vergleich zu Abb. 5.1 entspricht. Die eingezeichneten Rauten markieren eine Einheitszelle. RT Daten,  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ ,  $A \approx 400 \text{ pm}$ ,  $f_0 = 25\,908 \text{ Hz}$ . Publiziert in Ref.[98].

nen Elektronen mit der Fermienergie  $E_F$  abgetastet werden, sondern die gesamte Ladungsverteilung der einzelnen Atome, ist eine solche Abhängigkeit von der Spannung  $V_{sp}$  nicht zu erwarten [99].

Vorerst sind mehrere Erklärungen für die Kontrastinversion möglich:

Zum Beispiel könnte der Ursprung der Kontrastinversion in einem elektronischen Artefakt oder einer starken Ausprägung der Kontaktpotentialdifferenz liegen. Andererseits wäre auch möglich, dass sich das  $\Delta f$  Signal aufgrund der Erhöhung der



Frequenzverschiebung in Region II der  $\Delta f(z)$  Kurve aus Unterkapitel 2.4 befindet.

### 5.1.1 Ausschluss eines elektronischen Artefaktes

Im Folgenden soll untersucht werden, ob der Effekt der Kontrastinversion ein elektronisches Artefakt der Messapparatur ist. Dabei könnte die Kontrastinversion durch Fluktuationen der virtuellen Masse des OpAmp entstanden sein. Weil der als Vorverstärker genutzte OpAmp eine begrenzte Verstärkung, eine begrenzte Bandbreite und eine begrenzte Anstiegssteilheit (eng.: slew rate) hat, kann die virtuelle Masse vom Wert Null abweichen und ein Übersprechen zum AFM Signal ist möglich. Um das zu untersuchen, wurde in die Schaltung des Tunnelstromwandlers ein Schalter eingebaut, der es gestattet, die Probe auf Masse zu legen oder den Tunnelstromwandler zu benutzen. Diese Modifikation des Tunnelstromwandlers ist in Abb. 5.3 a) schematisch dargestellt.

In Abb. 5.3 b) ist das  $I$  und  $\Delta f$  Signal der Si(111)- $7\times 7$ , aufgenommen bei konstanter Höhe, zu sehen. Im oberen Teil des Bildes ist der Schalter in Position **A - B**. Hier fließt der Tunnelstrom in den Tunnelstromwandler. Die  $\Delta f$  Daten zeigen invertierten, atomaren  $\Delta f$  Kontrast der Si(111)- $7\times 7$  Oberfläche. Im mittleren Teil ist der Schalter in Position **A - C**, und das Tunnelstromsignal ist mit der Masse kurzgeschlossen. Der Tunnelstrom fließt nicht mehr über den Tunnelstromwandler. Nichtsdestotrotz ist das kontrastinvertierte  $\Delta f$  Signal immer noch zu sehen, was deutlich zeigt, dass es sich um kein Artefakt des Tunnelstromwandlers handelt. Im unteren Teil des Bildes ist der Schalter wieder in Position **A - B**, welches wieder zu atomaren Kontrast im  $I$  Signal führt.

Der Effekt der Kontrastinversion im  $\Delta f$  Signal ist demnach kein elektronisches Artefakt der Messapparatur.

### 5.1.2 Handelt es sich um die Kontaktpotentialdifferenz?

Eine weitere Frage ist, ob der Effekt der Kontrastinversion im  $\Delta f$  Signal durch lokale Veränderungen der Kontaktpotentialdifferenz verursacht werden kann. Die Kontaktpotentialdifferenz beträgt nach Ref. [100] über einem Adatom  $\approx -0,06$  V und abseits davon  $\approx 0,34$  V. Für beide Fälle ist die sog. Kelvinparabel (para-

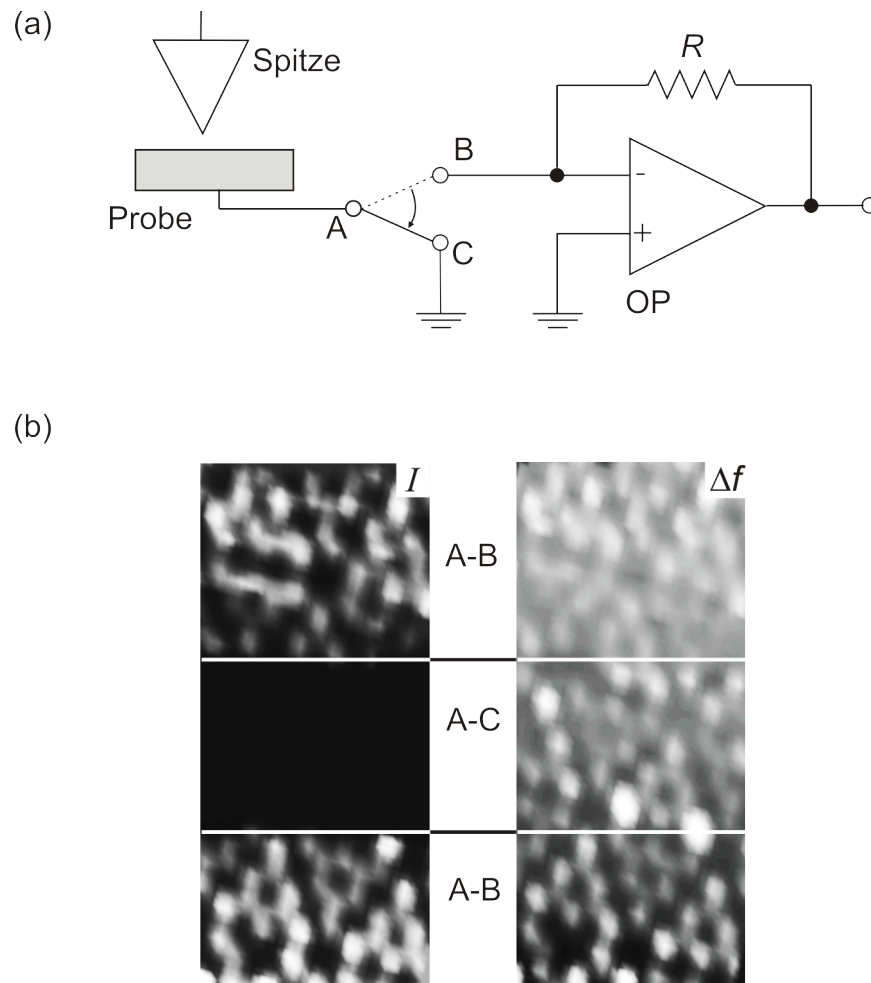


Abbildung 5.3: a) Schematische Darstellung des umgebauten Tunnelstromwandlers. Mit dem eingebauten Schalter, kann das Tunnelstromsignal auf den Tunnelstromwandler (Schalterposition **A - B**) oder auf Masse (Schalterposition **A - C**) gelegt werden. b) zeigt simultan, bei konstanter Höhe, aufgenommene  $I$  und  $\Delta f$  Daten. Im oberen Teil des Bildes (**A - B**) ist atomarer Kontrast in den  $I$  und  $\Delta f$  Daten zu erkennen und das  $I$  Signal fließt über den Tunnelstromwandler. Im mittleren Teil **A - C** ist das  $I$  Signal auf Masse gelegt, um zu überprüfen, ob die Kontrastinversion real ist oder durch den Tunnelstromwandler verursacht wird. Obwohl kein Strom über den Tunnelstromwandler fließt, ist atomarer Kontrast in den  $\Delta f$  Daten zu sehen. Im unteren Teil ist der Schalter wieder in Position **A - B** und das  $I$  und  $\Delta f$  Signal zeigt wieder atomaren Kontrast. RT Daten,  $11\text{ nm} \times 4,5\text{ nm}$ ,  $A \approx 400\text{ pm}$ ,  $f_0 = 18\,528\text{ Hz}$ . Publiziert in Ref. [63].

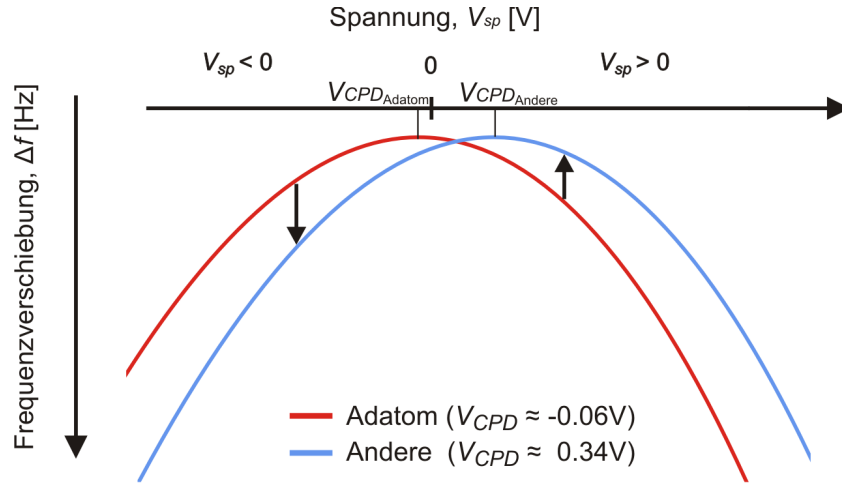


Abbildung 5.4: Darstellung von zwei Kelvinparabeln für die Kontaktpotentialdifferenzen über einem Adatom mit  $\approx -0,06\text{ V}$  und abseits vom Adatom mit  $\approx 0,34\text{ V}$ . Die Verschiebung der Kelvinparabel führt bei Messungen mit gemäßigten Spannungen ( $V_{sp} > 1\text{ V}$  und  $V_{sp} < -1\text{ V}$ ) zu entgegengesetzt gerichteten Beiträgen in der Frequenzverschiebung. In den Messungen ist allerdings für beide Spannungsbereiche ein Anstieg in  $\Delta f$  zu beobachten. Lokale Änderungen von  $V_{CPD}$  sind daher nicht die Ursache für die Kontrastinversion.

belförmige  $\Delta f(V_{sp})$  Kurve) in Abb. 5.4 abgebildet. Die Kontaktpotentialdifferenz entspricht dem Maximum der Kelvinparabel [101]. Die Verschiebung der Kelvinparabel führt zu entgegengesetzten  $\Delta f$  Beiträgen links und rechts von den Scheiteln der beiden Parabeln. Das bedeutet, dass beim Messen bei stark negativen Spannungen eine Verringerung von  $\Delta f$  und bei stark positiven Spannungen ein Anstieg von  $\Delta f$  eintritt. In Abb. 5.2 ist allerdings für beide Spannungsbereiche ein Anstieg der  $\Delta f$  Werte zu beobachten. Lokale Änderungen von  $V_{CPD}$  können damit nicht für die Kontrastinversion im  $\Delta f$  Signal verantwortlich sein. Die Kontaktpotentialdifferenz  $V_{CPD}$  wird nachfolgend vernachlässigt, da es sich nur um einen Offset in der angelegten Spannung  $V_{sp}$  handelt. Die gemessenen Werte von  $V_{CPD}$  liegen bei  $0,4\text{ V} \pm 0,3\text{ V}$ .

### 5.1.3 Abstandsabhängigkeit der Kontrastinversion

Es ist bisher unklar, in welchem Abstand sich die Spitze von der Probe befindet, wenn der invertierte  $\Delta f$  Kontrast zu beobachten ist. Es könnte sich daher um Region I oder Region II der  $\Delta f(z)$  Kurve (siehe Unterkapitel 2.4) handeln.

Um Untersuchungen zur Abstandsabhängigkeit der  $\Delta f$  Kontrastinversion anzustellen, wurde die Spannung  $V_{sp}$  während einer Bildaufnahme auf Null reduziert. Der atomare Kontrast verschwindet und die Spitze wird weiter an die Probe angenähert. Dies ist in Abb. 5.5 a) schematisch dargestellt. Die dazugehörigen  $z$  und  $\Delta f$  Daten sind in Abb. 5.5 b) zu sehen. Im oberen Drittel, **A**, der  $\Delta f$  Daten sind die kontrastinvertiert erscheinenden Adatome zu erkennen. Hier ist  $V_{sp} = -1,5$  V. Im mittleren Teil, **B**, des Bildes ist  $V_{sp} = 0$  V und der atomare Kontrast verschwindet. Um schließlich wieder atomaren Kontrast zu erhalten, musste die Spitze um  $\approx 350$  pm an die Probe angenähert werden. Das untere Drittel, **C**, der Abb. 5.5 b) zeigt erst nach Annäherung der Spitze an die Probe den erwarteten Kontrast mit einer Verringerung der Frequenzverschiebung in den  $\Delta f$  Daten.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich die Spitze bei invertiert erscheinendem, atomaren  $\Delta f$  Kontrast in Region I aufhält und nicht in Region II, wie es die Messdaten vermuten lassen.

Fraglich ist allerdings noch, ob durch die Reduktion der Spannung  $V_{sp}$  und damit der Reduktion der attraktiven, elektrostatischen Kräfte zwischen Spitze und Probe, der Spitze-Probe Abstand  $z$  stark verändert wurde. Die angelegte Spannung  $V_{sp}$  könnte die Spitze so weit zur Probe ziehen, dass die aufgenommenen  $\Delta f$  Daten doch Region II widerspiegeln. Diese Möglichkeit wird in Unterkapitel 5.1.5 mit der LT Messapparatur untersucht.

### 5.1.4 Messungen mit LT Messapparatur

Zur Bestätigung und zur genaueren Untersuchung der Abstandsabhängigkeit der Kontrastinversion wurde das Experiment aus Abb. 5.5 an einer LT Messapparatur (siehe Unterkapitel 3.5) wiederholt. Die verwendeten Siliziumproben waren bei RT hoch dotiert. Abb. 5.6 zeigt denselben Ablauf der Messung, wie in Abb. 5.5 schematisch dargestellt. Es wurden wieder  $z$  und  $\Delta f$  Daten aufgezeichnet. Im oberen Drittel, **A**, des Bildes ist  $V_{sp} = -1,5$  V und die Adatome erscheinen re-

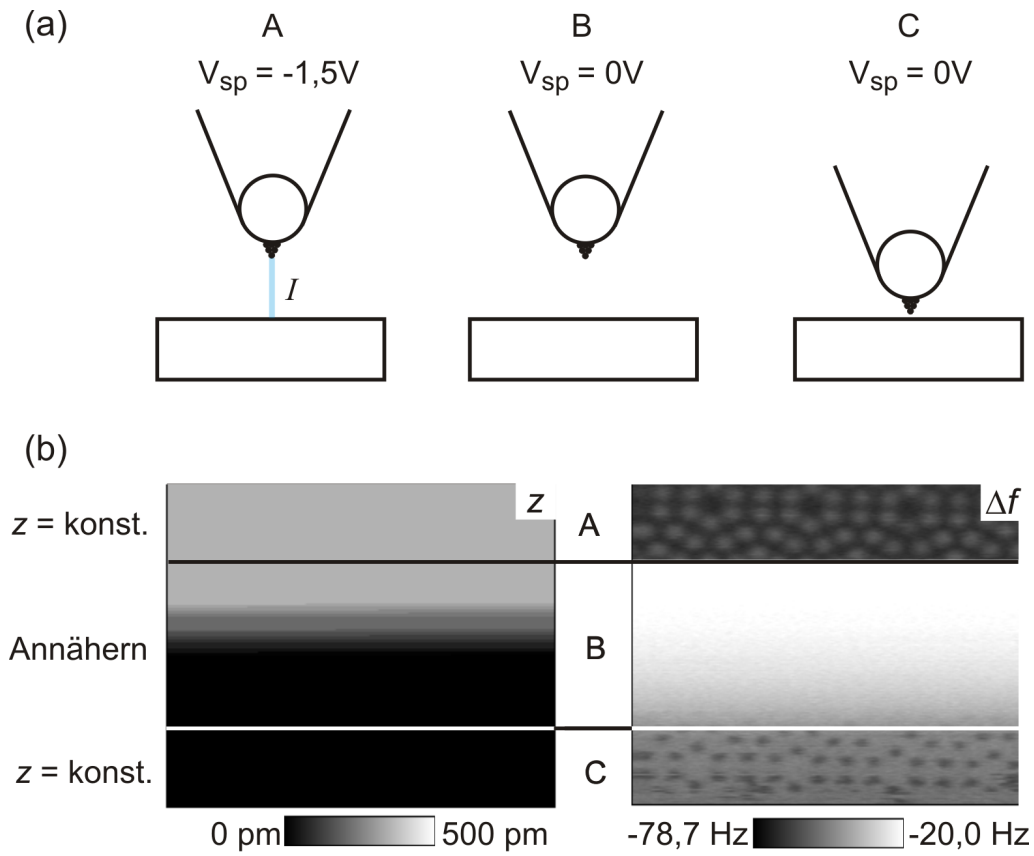


Abbildung 5.5: a) Schematische Darstellung des Experiments. b)  $z$  und  $\Delta f$  Daten. **A:**  $V_{sp} = -1,5V$ , **B:**  $V_{sp} = 0V$ , **C:**  $V_{sp} = 0V$  und die Spitze ist um  $\approx 350$  pm an die Probe angenähert. RT Daten,  $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ ,  $A \approx 400\text{ pm}$ ,  $f_0 = 25\,908\text{ Hz}$ .

pulsiv<sup>1</sup>. Im mittleren Drittel, **B**, ist  $V_{sp} = 0V$  und die Spitze wird an die Probe angenähert. Im unteren Drittel, **C**, ist  $V_{sp}$  immer noch  $0V$ , aber die Spitze  $\approx 340$  pm näher an der Probe. Dort erscheinen die Adatome attraktiv<sup>2</sup>. Damit ist bestätigt, dass die Kontrastinversion nicht von der Messapparatur abhängt, sondern auch bei tiefen Temperaturen an einer anderen Messapparatur reproduzierbar ist.

Zusätzlich zu der Messung wurden  $\Delta f(z)$  Kurven auf der Si(111)- $7 \times 7$  Oberfläche aufgenommen.  $\Delta f(z)$  Kurven aufzunehmen bedeutet: die Spitze bleibt über einer

<sup>1</sup> $\Delta f$  verhält sich wie im repulsiven Verlauf der Kraft zwischen Spitze und Probe, Region II. Erhöhung von  $\Delta f$  mit abnehmendem  $z$ .

<sup>2</sup> $\Delta f$  verhält sich wie im attraktiven Bereich der Kraft zwischen Spitze und Probe, Region I. Verringerung von  $\Delta f$  mit abnehmendem  $z$ .

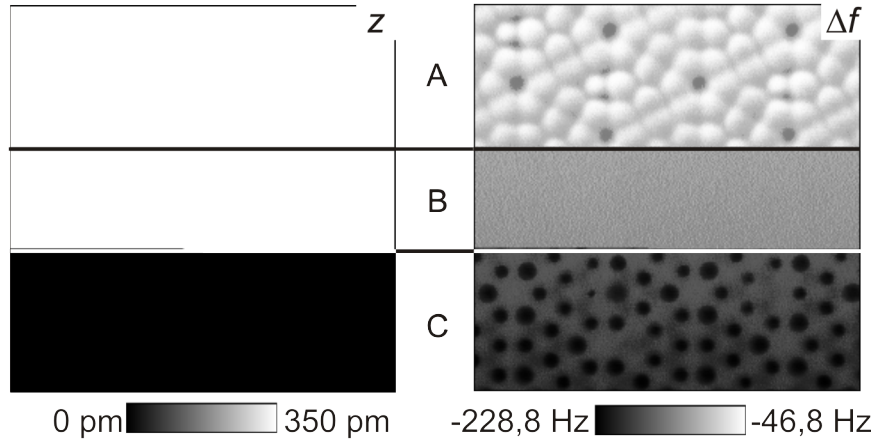


Abbildung 5.6:  $z$  und  $\Delta f$  Daten bei  $T=4,5$  K. Das Experiment ist gleich dem in Abb. 5.5 schematisch dargestellten Experiment bei RT. A:  $V_{sp}=-1,5$  V, B:  $V_{sp}=0$  V, C:  $V_{sp}=0$  V und die Spitze ist um 340 pm an die Probe angenähert. LT Daten,  $T=4,5$  K,  $8\text{ nm}\times 10\text{ nm}$ ,  $A=100\text{ pm}$ ,  $f_0=16\,777\text{ Hz}$ . Die Daten wurden aufgenommen von J. Welker und T. Hofmann. Publiziert in Ref.[98].

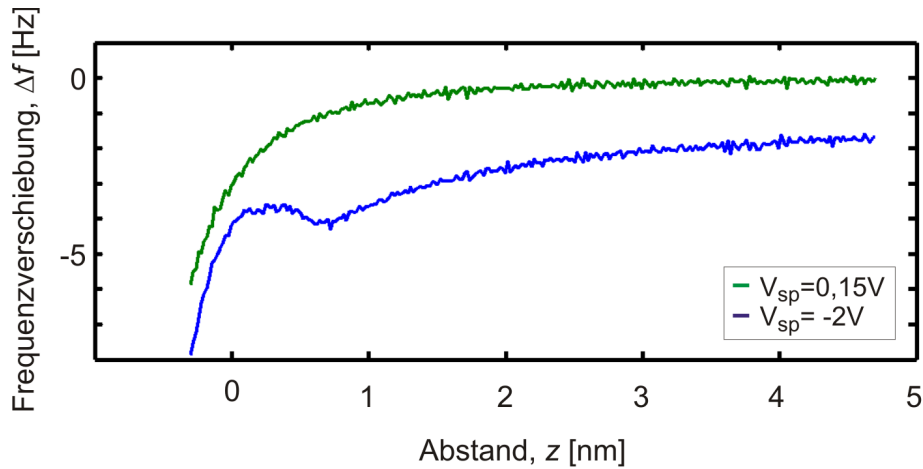


Abbildung 5.7:  $\Delta f(z)$  Kurve über einem Adatom der Si(111)- $7\times 7$  Oberfläche. Die obere Kurve (grün), aufgenommen bei  $V_{sp}=0,15$  V, zeigt die erwartete Verringerung der Frequenzverschiebung  $\Delta f$  in Abhängigkeit vom Abstand  $z$ . Die untere Kurve (blau), aufgenommen bei  $V_{sp}=-2$  V, weist einen Hügel zwischen 0 nm und 1 nm auf. Das ist der Einfluss der Phantomkraft, die eine Reduktion der attraktiven, elektrostatischen Kraft bewirkt und repulsiv erscheint. LT Daten,  $T=4,5$  K,  $A=100\text{ pm}$ ,  $f_0=16\,777\text{ Hz}$ . Die Daten wurden aufgenommen von J. Welker und T. Hofmann.

festen Position  $P(x, y)$ , der Abstand  $z$  wird variiert und das zugehörige  $\Delta f$  Signal wird aufgezeichnet. Abb. 5.7 zeigt zwei  $\Delta f(z)$  Kurven, die über einem Adatom auf der Si(111)- $7\times 7$  bei unterschiedlichen Spannungen  $V_{sp}$  aufgenommen wurden. Der Verlauf der oberen Kurve (grün) entspricht dem erwarteten Verlauf der Frequenzverschiebung mit  $\Delta f \propto k_{sp}$  (siehe Unterkapitel 2.4). Die Kurve wurde bei  $V_{sp}=0,15$  V aufgenommen, was einer Kompensation der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Spitze und Probe entspricht. Die untere Kurve (blau), aufgenommen bei  $V_{sp}=-2$  V, weicht deutlich vom erwarteten Kurvenverlauf ab. Zum Einen sind die  $\Delta f$  Werte weiter ins Negative verschoben. Das liegt an einer verstärkten attraktiven, elektrostatischen Kraft zwischen Spitze und Probe.

Zum Anderen weist die  $\Delta f$  Kurve einen Hügel auf, der zwischen 0 nm (während der Messung willkürlich festgelegter Nullpunkt) und 1 nm erscheint und zu weniger negativen  $\Delta f$  Werten führt. Dieser Hügel verursacht die Kontrastinversion. Der Effekt der Kontrastinversion tritt nur dann auf, wenn eine Spannung zwischen Spitze und Probe anliegt und ein Tunnelstrom fließt. Die attraktiven Kräfte zwischen Spitze und Probe werden verringert. Daher wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit von einer Phantomkraft<sup>3</sup> gesprochen.

### 5.1.5 Pauliabstoßung - ja oder nein?

In diesem Unterkapitel soll trotzdem noch untersucht werden, ob es sich bei dem Effekt der Phantomkraft um Pauliabstoßung handeln könnte. Dies könnte dadurch zustande kommen, dass die Spitze durch Anlegen einer Spannung so stark an die Probe herangezogen wird, dass anstatt in Region I in Region II der  $\Delta f(z)$  Kurve (siehe Kapitel 2.4, Abb. 2.7) gemessen wird.

Ebenso wie vorhergehende Untersuchungen [101] wurde festgestellt, dass die von Hudlet *et al.* [43] angegebene Gleichung, die langreichweitige, elektrostatische Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe sehr gut beschreibt. Damit kann die Spitze charakterisiert und der halbe Öffnungswinkel sowie der Spitzenradi-

<sup>3</sup>nach Merriam-Webster [102], engl.: „Phantom“ bedeutet engl.: „something existing in appearance only“

us extrahiert werden. Es wurden die beiden  $\Delta f(z)$  Kurven aus Unterkapitel 5.1.4 sowie weitere  $\Delta f(z)$  Kurven mit den Spannungen  $V_{sp} = [-1,5 \text{ V}, -1 \text{ V}, -0,5 \text{ V}]$  untersucht. Um den reinen elektrostatischen Beitrag der  $\Delta f(z)$  Kurven zu erhalten, wurde von den Kurven mit  $V_{sp} = [-2 \text{ V}, -1,5 \text{ V}, -1 \text{ V}, -0,5 \text{ V}]$  die Kurve bei  $V_{sp} = 0,15 \text{ V}$  subtrahiert. Die Kurve mit  $V_{sp} = 0,15 \text{ V}$  ist bei kompensierter Kontaktpotentialdifferenz aufgenommen, was bedeutet, dass die elektrostatischen Kräfte zwischen Spitze und Probe minimiert sind und hauptsächlich vdW als auch chemische Bindungskräfte wirken. Die resultierenden Kurven beinhalten damit die elektrostatischen Kräfte und sind in Abb. 5.8 dargestellt. Die Kurven können mit Hilfe der Kleinamplitudennäherung, Gleichung (2.15) und Gleichung (2.25) für die elektrostatische Kraft zwischen Spitze und Probe angepasst werden. Das dazu verwendete Matlab Programm ist in Anhang A zu finden. Die Anpassungsparameter sind der makroskopische Spitzenradius  $R$  und der halbe Öffnungswinkel  $\theta$  der konischen Spitzenform (siehe Abb. 2.5). Die Länge  $L$  der Spitze beträgt  $300 \mu\text{m}$ . Für die in Abb. 5.8 gezeigten Kurven ist  $R = 5 \text{ nm}$  und  $\theta = 77^\circ$  bei einem Abstand  $z$  zwischen Spitze und Probe von  $1 \text{ nm}$ . Eingesetzt in Gleichung (2.25) ergibt sich für die elektrostatische Kraft  $\approx -25 \text{ nN}$  bei einer angelegten Spannung  $V_{sp} = -2 \text{ V}$ . Mit der Steifigkeit des qPlus Sensor ergibt die Änderung des mittleren Spitze-Probe Abstandes  $\Delta z = \frac{|-25 \text{ nN}|}{1820 \frac{\text{N}}{\text{m}}} = 14 \text{ pm}$ . Der Wert von  $14 \text{ pm}$  ist wesentlich geringer als die in Unterkapitel 5.1 erstmals angegebenen  $\approx 350 \text{ pm}$ . Deswegen müsste die Spitze, nach Reduktion der Spannung  $V_{sp}$ , immer noch um die übrigen  $336 \text{ pm}$  näher an die Probe gebracht werden, um atomaren Kontrast im  $\Delta f$  Signal zu erhalten. Daher ist es nicht möglich, dass die Erhöhung der Frequenzverschiebung in Region II aufgenommen wurde, in der Abstoßung aufgrund des Pauliprinzipes auftritt.

### 5.1.6 Von der Phantomkraft zu den chemischen Bindungskräften

Nach dem Beobachten des Effektes der Phantomkraft in der  $\Delta f(z)$  Kurve wurde noch versucht, Abbildungen in konstanter Höhe, mit abnehmenden Abstand zwischen Spitze und Probe aufzunehmen. Dies ist schematisch in Abb. 5.9 a) dargestellt. Dabei blieb für jeden Abbildungsabstand die Spannung  $V_{sp} = 1,5 \text{ V}$



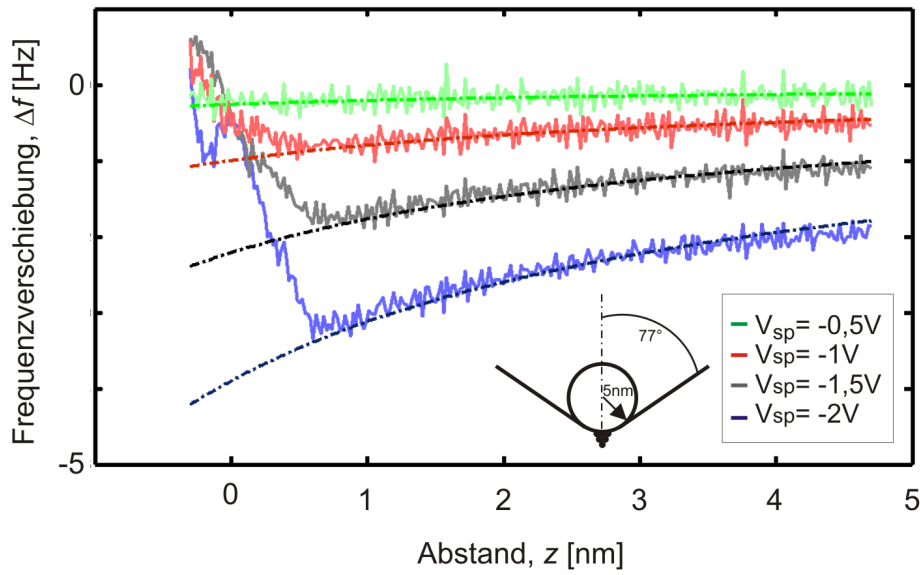
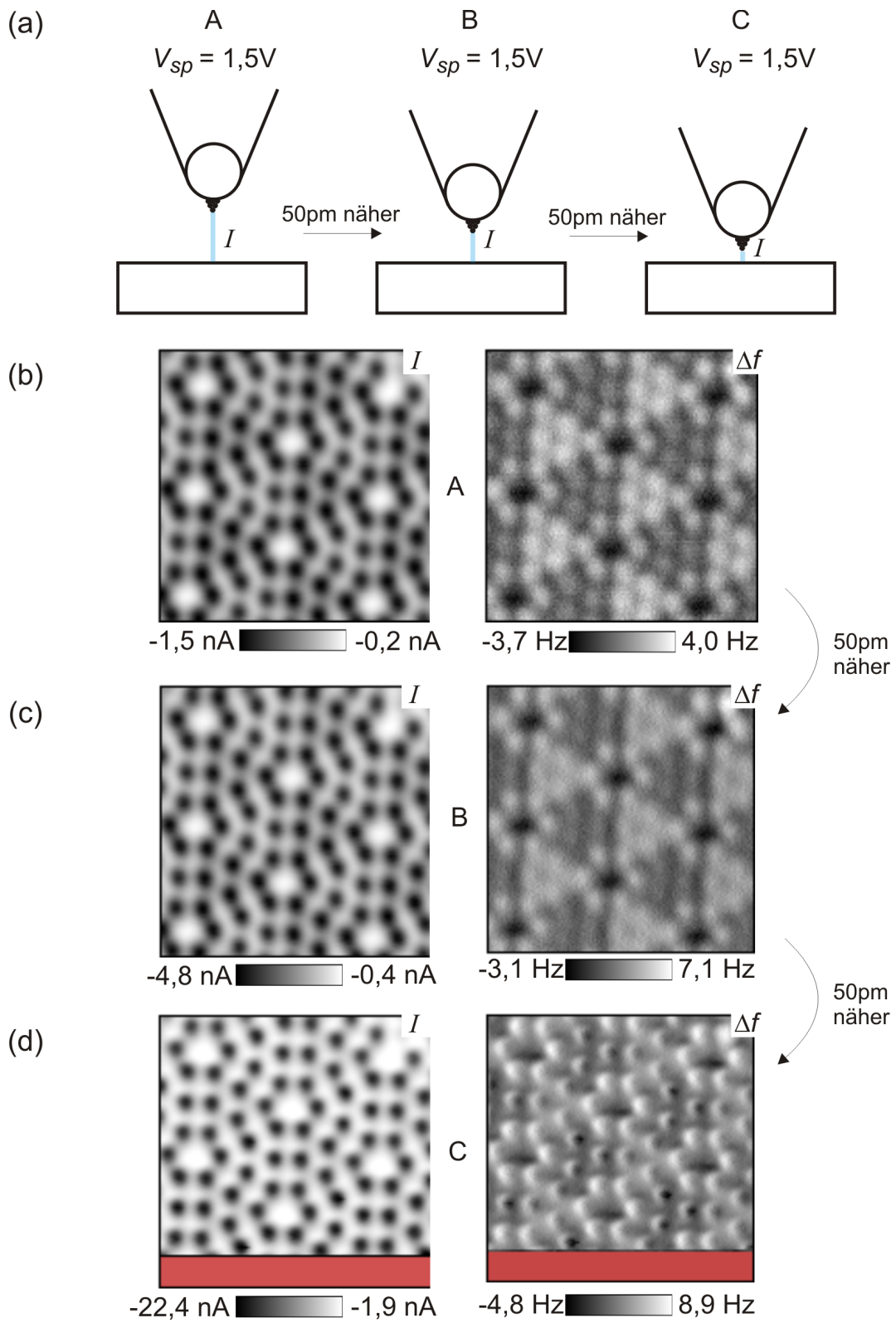


Abbildung 5.8: Elektrostatistischer Anteil von  $\Delta f(z)$  Kurven für die Spannungen  $V_{sp} = [-2V, -1,5V, -1V, -0,5V]$ . Die Kurven wurden mit Hilfe der Kleinamplitudennäherung, Gleichung (2.15) und Gleichung (2.25) für die elektrostatische Kraft zwischen Spitze und Probe angepasst. Die Länge  $L$  der Spitze beträgt  $300\mu m$ . Die Anpassungsparameter  $R$  und  $\theta$  ergeben  $R = 5$  nm und  $\theta = 77^\circ$ . Die für  $V_{sp} = -2V$  resultierende elektrostatische Kraft von  $-25$  nN reicht nicht aus, um die Spitze um  $350$  pm an die Probe heranzuziehen.

konstant. In Abb. 5.9 b) - d) sind  $I$  und  $\Delta f$  Daten der Si(111)- $7 \times 7$  Oberfläche zu sehen. Die  $\Delta f$  Daten in Abb. 5.9 b) zeigen den Effekt der Phantomkraft mit einer Erhöhung der Frequenzverschiebung über Bereichen mit hohen Tunnelströmen. In Abb. 5.9 c) ist der Abstand zur Probe um 50 pm verringert worden, und die Tunnelstromwerte haben sich weiter erhöht. Die  $\Delta f$  Daten in c) zeigen einen geringeren Kontrast als die  $\Delta f$  Daten aus b). In Abb. 5.9 d) wurde abermals um 50 pm an die Probenoberfläche angenähert. In den  $\Delta f$  Daten hat sich der Kontrast wieder verstärkt, allerdings ist bei den Center Adatomen eine Verdunkelung zu erkennen. Diese Verdunkelung entspricht einer Verringerung der Frequenzverschiebung, d.h. dass die chemischen Bindungskräfte anfangen die strominduzierte Phantomkraft zu dominieren. Eine weitere Abbildung mit einem nichtinvertierten Kontrast, hervorgerufen durch die chemischen Bindungskräfte, war nicht möglich, da der Tunnelstrom mit 22 nA zu hoch war und die Spitze im letzten Abschnitt (siehe rote Fläche in Abb. 5.9 d)) zerstörte.

---

Abbildung 5.9 (*gegenüberliegende Seite*): a) Schematische Abbildung des Experiments. Die Spitze nähert sich der Probe von Abbildung zu Abbildung um 50 pm an. b), c) und d) zeigen simultane  $I$  und  $\Delta f$  Daten der, bei konstanter Höhe aufgenommenen, Si(111)- $7 \times 7$  Oberfläche. In b) ist in den  $\Delta f$  Daten ein starker repulsiver Kontrast zu erkennen, der durch die Phantomkraft verursacht ist. In c) verringert sich der Kontrast der  $\Delta f$  Daten. In d) sind in den  $\Delta f$  Daten bei den Center Adatomen eine Verdunkelung zu erkennen. Diese Verdunkelung ist eine Verringerung der Frequenzverschiebung und deutet darauf hin, dass die chemischen Bindungskräfte stärker sind als die strominduzierte Phantomkraft. Ein weiteres Annähern der Spitze an die Probe war nicht möglich, da der sehr hohe Tunnelstrom mit  $\approx 22$  nA die Spitze zerstörte (rot markierte Fläche in d)). LT Daten,  $T = 4,5$  K,  $7 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$ ,  $A = 50$  pm,  $f_0 = 26\,646$  Hz,  $V_{sp} = 1,5$  V.



## 5.2 Charakterisierung der Phantomkraft

Die Phantomkraft wird in den nachfolgenden Unterkapiteln charakterisiert. Dabei wird zuerst die Abhängigkeit zwischen Frequenz- und Tunnelstromsignal untersucht und ein Maß für die Stärke der Phantomkraft eingeführt. Des Weiteren wird die Abhängigkeit von der angelegten Spannung  $V_{sp}$  untersucht.

### 5.2.1 Zusammenhang zwischen Frequenz- und Tunnelstromsignal

In diesem Abschnitt wird die Beziehung zwischen  $\Delta f$  und  $I$  näher untersucht. Dazu werden die einzelnen Bildpixel von Abb. 5.2 a) und b) sowie c) und d) gegeneinander aufgetragen.

Zuvor muss jedoch die niedrige Bandbreite des PLLs in Betracht gezogen werden. Bei hohen Rastergeschwindigkeiten, wie z.B.  $20 \text{ nm s}^{-1}$  kann es zu einer lateralen Verschiebung zwischen den  $\Delta f$  und  $I$  Daten kommen.

Die folgende Abschätzung beruht auf der Annahme einer abgerasterten Strecke von 10 nm mit 256 Pixel und einer Bandbreite des PLL von 120 Hz. Bei einer in-

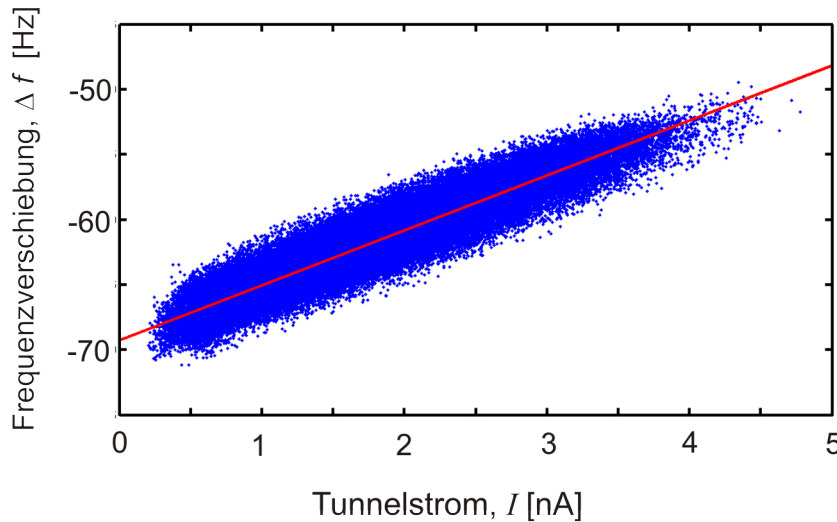


Abbildung 5.10: Lineare Abhängigkeit der  $\Delta f$ , Abb.5.2 b) , und  $I$  Daten, Abb.5.2 a). Die Steigung der Geraden ist  $4,36 \text{ Hz nA}^{-1}$ . Die rote Linie entspricht der angepassten Geraden. Publiziert in Ref.[98].

stantanen Aufnahme der  $I$  Daten ergibt sich für die  $\Delta f$  Daten eine Verschiebung von  $\frac{256 \text{ Pixel}}{10 \text{ nm}} \times \frac{20 \frac{\text{nm}}{\text{s}}}{120 \text{ Hz}} \approx 4 \text{ Bildpixel}$ . Ein direkter Vergleich der  $\Delta f$  und  $I$  Daten durch eine Kreuzkorrelation der Abb. 5.2 a) und b) ergibt ebenso eine Verschiebung um 4 Bildpixel.

Das zur Auswertung benutzte Matlab Programm ist im Anhang B zu finden. Der Zusammenhang zwischen  $\Delta f$  und  $I$  ist in Abb. 5.10 dargestellt und ein genereller Zusammenhang beider Größen ist nicht verwunderlich. Überraschend ist allerdings der lineare Anstieg von  $\Delta f$  in Abhängigkeit von  $I$  über den gesamten Bereich des Tunnelstroms. Dies entspricht nicht dem nach Abb. 2.8 (Unterkapitel 2.4), Region I, erwarteten Kurvenverlauf. Dort würde für einen stärker werdenden Tunnelstrom eine Verringerung der Frequenzverschiebung erwartet. Die Steigung der  $\Delta f(I)$  Gerade wird nachfolgend als Stärke der Phantomkraft bezeichnet.

### 5.2.2 Abhängigkeit von der angelegten Spannung

Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Stärke der Phantomkraft von der Spannung  $V_{sp}$  untersucht. Die Analyse aus Abschnitt 5.2.1 wurde für unterschiedliche Probenspannungen  $V_{sp} = [-1,5 \text{ V}, -1,0 \text{ V}, 1,0 \text{ V}, 1,5 \text{ V}]$  wiederholt. Die Stärke der Phantomkraft ist in Abhängigkeit von  $V_{sp}$  in Abb. 5.11 dargestellt. Je größer  $V_{sp}$  desto stärker ist die Phantomkraft. Bei einem Vorzeichenwechsel von  $V_{sp}$  wechselt auch die Stärke der Phantomkraft  $[4,36 \text{ Hz nA}^{-1}, 3,23 \text{ Hz nA}^{-1}, -2,70 \text{ Hz nA}^{-1}, -1,59 \text{ Hz nA}^{-1}]$  das Vorzeichen. Der Zusammenhang zwischen der Stärke der Phantomkraft und  $V_{sp}$  ist linear. Für die Nullpunktverschiebung in Abb. 5.11 ist voraussichtlich die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Spitze und Probe verantwortlich, die wie in Unterkapitel 5.1.2 angegeben, bei  $0,4 \text{ V} \pm 0,3 \text{ V}$  liegt.

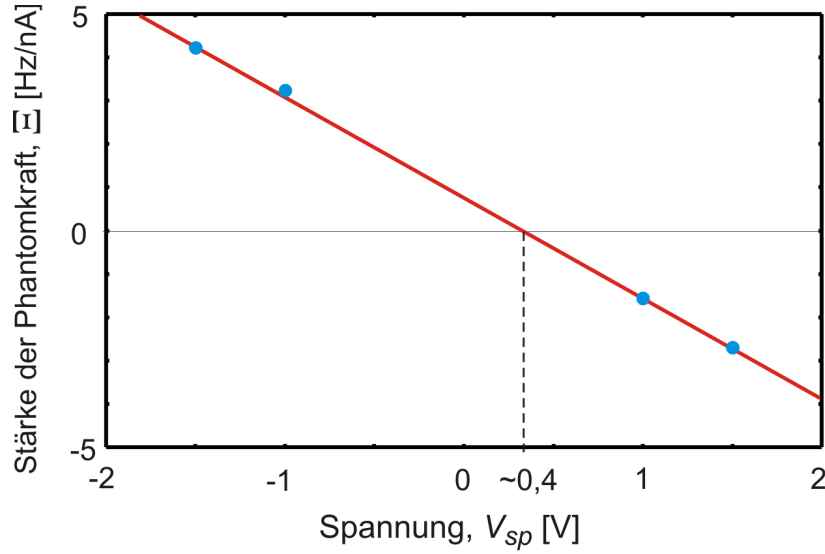


Abbildung 5.11: Lineare Abhängigkeit zwischen der Stärke der Phantomkraft in  $\text{Hz nA}^{-1}$  und der Spannung  $V_{sp}$ . Simultane Messungen für unterschiedliche Spannungen  $V_{sp} = [-1,5 \text{ V}, -1,0 \text{ V}, 1,0 \text{ V}, 1,5 \text{ V}]$  in konstanter Höhe wurden wie in Abschnitt 5.2.1 ausgewertet. Die Stärke der Phantomkraft [ $4,36 \text{ Hz nA}^{-1}$ ,  $3,23 \text{ Hz nA}^{-1}$ ,  $-2,70 \text{ Hz nA}^{-1}$ ,  $-1,59 \text{ Hz nA}^{-1}$ ] wechselt das Vorzeichen bei einem Vorzeichenwechsel von  $V_{sp}$ . Die rote Linie dient der optischen Führung. Publiziert in Ref.[98].

### 5.3 Theoretische Überlegungen zur Phantomkraft

Die Phantomkraft wurde in Abhängigkeit von  $I$  und  $V_{sp}$  charakterisiert. Es werden nun erste theoretische Überlegungen zur Phantomkraft angestellt.

Wir betrachten die elektrostatische Kraft nach Gleichung (2.23) mit einer Anpassung der anliegenden Spannung  $V$ . Damit soll die Phantomkraft modelliert und ein Zusammenhang zwischen Frequenzverschiebung, Tunnelstrom und Spannung  $V_{sp}$  hergeleitet werden. Mit einem Tunnelstrom  $I$ , der durch eine Probe mit Widerstand  $R_s$  fließt, ergibt sich eine Reduktion der angelegten Spannung  $V = V_{sp} - I \cdot R_s$ . Die elektrostatische Kraft ist damit

$$F_{sp}^{es} = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (V_{sp}^2 - 2 V_{sp} I R_s + I^2 R_s^2), \quad (5.1)$$

mit einer Offsetkomponente proportional zu  $V_{sp}^2$ , einem linearen Term und einem quadratischen Term abhängig von  $I$ . Unter der Annahme, dass  $V_{Probe} = I R_s \ll V_{sp}$ ,

kann der quadratische Term vernachlässigt werden. Damit reduziert sich Gleichung (5.1) zu

$$F_{sp}^{es} \approx -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (V_{sp}^2 - 2V_{sp}IR_s). \quad (5.2)$$

Um einen Ausdruck zwischen der Frequenzverschiebung  $\Delta f$  und den Tunnelstrom  $I$  herzuleiten, berechnen wir zuerst aus der modifizierten elektrostatischen Kraft den Kraftgradienten  $k_{sp}^{es}$ . Eine Substitution von  $I = I_0 e^{-2\kappa z}$  in Gleichung (5.2) sowie die Ableitung von  $F_{sp}^{es}$  nach  $z$  resultiert in

$$k_{sp}^{es} = \frac{1}{2} \frac{d^2C}{dz^2} V_{sp}^2 - \left( \frac{d^2C}{dz^2} - 2\frac{dC}{dz}\kappa \right) V_{sp} I R_s. \quad (5.3)$$

Da unter der Annahme der Kleinamplitudennäherung (Gleichung (2.15)) die Frequenzverschiebung direkt proportional zur Steifigkeit  $k_{sp}^{es}$  ist, kann Gleichung (5.3) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\Delta f = \frac{f_0}{4k} \frac{d^2C}{dz^2} V_{sp}^2 - \frac{f_0}{2k} \left( \frac{d^2C}{dz^2} - 2\frac{dC}{dz}\kappa \right) V_{sp} R_s I. \quad (5.4)$$

Die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  wird durch eine Geradengleichung beschrieben. Die Steigung der Geraden ist linear abhängig von  $I$ ,  $R_s$  und  $V_{sp}$ . Der Offset der Geraden hängt von der Kapazität  $C$  und der Spannung  $V_{sp}$  ab. Nach Gleichung (5.4) läßt sich die Stärke der Phantomkraft, die der Steigung der Geraden entspricht, zu

$$\Xi := \frac{d(\Delta f)}{dI} = -\frac{f_0}{2k} \left( \frac{d^2C}{dz^2} - 2\frac{dC}{dz}\kappa \right) V_{sp} R_s \quad (5.5)$$

definieren.

## 5.4 Überprüfung der Theorie anhand des Probenwiderstandes

Um die Theorie aus Unterkapitel 5.3 zu überprüfen, wurde das in Abb. 5.12 gezeigte Experiment durchgeführt. Hier wurden, zwischen der Probe und dem Tunnelstromwandler, weitere Widerstände eingebaut. Der effektive Widerstand kann durch einen Schalter während der Messung verändert werden, wodurch sich auch die Stärke der Phantomkraft ändern sollte. Um einen deutlicheren Effekt zu erzielen wurde für dieses Experiment eine hoch dotierte Siliziumprobe mit einem geringeren Probenwiderstand verwendet.

Bei der Schalterposition **A-B** ist kein zusätzlicher Widerstand eingebaut. Die zusätzlichen Widerstände sind  $R_1 = 10 \text{ M}\Omega$  (Schalterposition: **A-C**) und  $R_2 = 30 \text{ M}\Omega$  (Schalterposition: **A-D**). In Abb. 5.12 b) wird der effektive Widerstand von oben nach unten erhöht, während  $I$  und  $\Delta f$  simultan im Modus konstanter Höhe gemessen wird. Der Kontrast im Tunnelstrom und in der Frequenzverschiebung wird mit einem höheren effektiven Widerstand intensiver. Das Auftragen von  $\Delta f$  gegen  $I$  für die drei einzelnen Abschnitte zeigt eine deutliche Abhängigkeit für  $\Xi$  vom effektiven Widerstand. Je größer der effektive Widerstand, desto stärker ist die Phantomkraft. Für Schalterposition **A-B**, ohne zusätzlichen Widerstand ist  $\Xi = -0,19 \text{ Hz nA}^{-1}$ . Schalterposition **A-C** mit  $R_1 = 10 \text{ M}\Omega$  ergibt ein  $\Xi = -0,46 \text{ Hz nA}^{-1}$  und Schalterposition **A-D** mit  $R_2 = 30 \text{ M}\Omega$  resultiert in  $\Xi = -1,03 \text{ Hz nA}^{-1}$ .

Mit den drei verschiedenen Widerständen 0, 10 M $\Omega$  und 30 M $\Omega$  kann Gleichung (5.5) aufgrund von drei Gleichungen und zwei Unbekannten verifiziert werden. Die Unbekannten sind ein kapazitäts- und abstandsabhängiger Term sowie der effektive Widerstand  $R_s$ . Somit ergibt sich für  $R_2$  ein  $\Xi = -0,99 \text{ Hz nA}^{-1}$ , welches sehr gut mit dem gemessenen Wert  $\Xi = -1,03 \text{ Hz nA}^{-1}$  übereinstimmt.

Diese gute Übereinstimmung mit einem Modell basierend auf dem Probenwiderstand  $R_s$  erlaubt eine weitere Analyse der zugrundeliegenden Mechanismen. Unter der Annahme eines festen Wertes für den kapazitäts- und abstandsabhängigen Term aus Gleichung (5.5),  $-\frac{f_0}{2k}(\frac{d^2C}{dz^2} - 2\frac{dC}{dz}\kappa)$ , läßt sich der Probenwiderstand für eine niedrig dotierte Probe mit 164 M $\Omega$  angeben. Dieser sehr hoch erscheinende



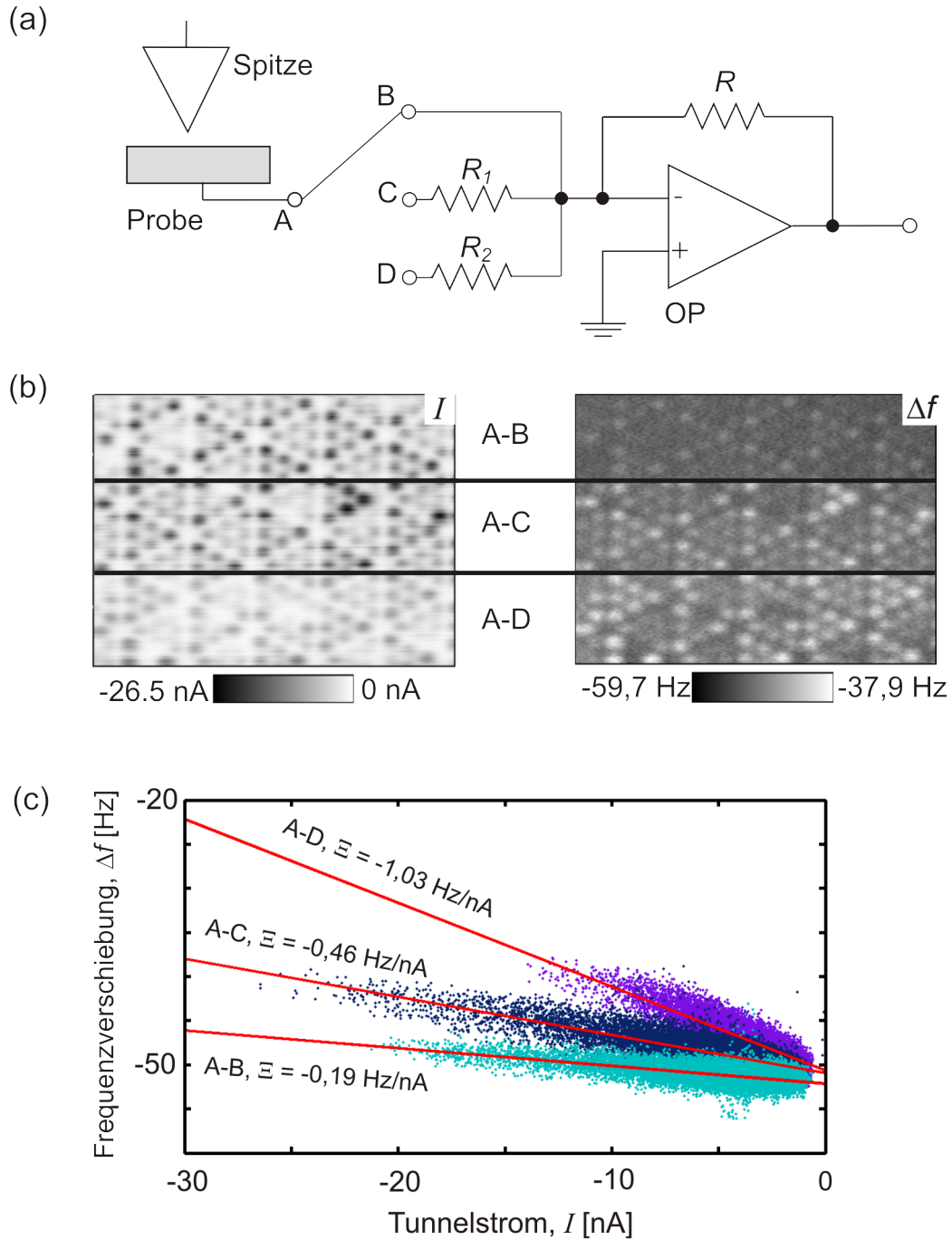


Abbildung 5.12: a) Schematische Darstellung des Experiments zur Messung des Einflusses des Probenwiderstandes. b) Simultane  $I$  und  $\Delta f$  Daten, aufgenommen im Modus konstanter Höhe. Während der Messung werden die zusätzlichen Widerstände variiert. Schalterposition **A-B** entspricht keinem zusätzlichen Widerstand. Schalterposition **A-C** fügt einen Widerstand von  $R_1 = 10 \text{ M}\Omega$  und Schalterposition **A-D** einen Widerstand von  $R_2 = 30 \text{ M}\Omega$  hinzu. RT Daten,  $10 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$ ,  $A = 400 \text{ pm}$ ,  $f_0 = 19\,390 \text{ Hz}$ . c) Stärke der Phantomkraft für die einzelnen effektiven Widerstände aufgetragen. Größere Widerstände resultieren in stärkeren Phantomkräften. Publiziert in Ref. [98].

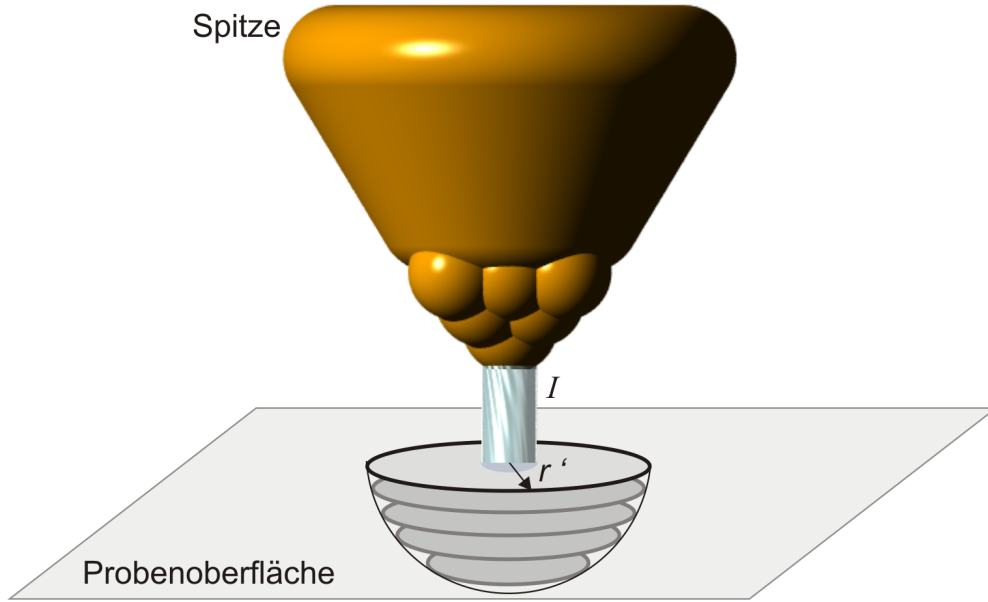


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung der radialen Ausbreitung des Stroms im Probenmaterial. Die Entfernung eines Punktes im Volumenmaterial der Siliziumprobe zum Punkt der Injektion wird durch  $r$  angegeben.

Widerstandswert kann dadurch erklärt werden, dass der Tunnelstrom auf eine kleine Fläche auf der Probe tunnelt. Dabei gilt

$$I = \int \vec{j} d\vec{A} = \text{konst.} \quad (5.6)$$

mit der Stromdichte  $\vec{j}$  und der Fläche  $A$ . Die Stromdichte ist dabei extrem hoch, da der Tunnelstrom in eine Kreisfläche mit Radius  $r \approx 1\text{\AA}$ , dem Radius eines Siliziumatoms, tunnelt. Wenn sich der injizierte Strom radial in der Probe ausbreitet (Abb. 5.13) kann mittels klassischer Elektrodynamik der Größenbereich des erwarteten Widerstandes angegeben werden durch

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} . \quad (5.7)$$

$\sigma$  ist die Leitfähigkeit und  $\vec{E}$  das elektrische Feld. Die Stromdichte skaliert mit  $\frac{1}{2\pi r'^2}$  ( $(2\pi r'^2)$  entspricht der Oberfläche einer Halbkugel). Dabei ist  $r'$  die Entfernung vom Punkt der Injektion des Tunnelstroms. Da die Stromdichte proportional zur Ableitung des Potentials ist, kann die Potentialdifferenz zwischen dem Punkt der Injektion und einem weit entfernten Punkt im Material zu

$$V_{Probe} = R_s I = \frac{\rho}{2\pi r} I \quad (5.8)$$

berechnet werden. Hier ist  $\rho = \frac{1}{\sigma}$  der spezifische Widerstand der Probe.

Mit  $r = 100 \text{ pm}$  und dem spezifischen Widerstand  $\rho = 6 - 9 \text{ } \Omega\text{cm}$  ergibt sich ein Widerstand  $R_s = 96 - 143 \text{ M}\Omega$ . Das stimmt gut mit dem oben genannten Wert von  $164 \text{ M}\Omega$  überein. In diesem einfachen Modell ist der Spannungsabfall hochlokalisiert.

Das beschriebene Modell hat einen wesentlich größeren Fehler, wenn es auf die hoch dotierte Probe angewendet wird. Hierbei ergibt sich für  $\rho = 0,010 - 0,012 \text{ } \Omega\text{cm}$  ein  $R_s = 159 - 191 \text{ k}\Omega$  im Vergleich zu einem Wert von  $7 \text{ M}\Omega$ . Zur vollständigen Beschreibung des Phänomens ist das vorliegende Modell daher nicht geeignet. Die Erarbeitung einer solchen Theorie ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.



## 6 Einfluß des metallischen Oberflächenzustandes auf die Phantomkraft

In diesem Kapitel wird der Einfluß des metallischen Oberflächenzustandes auf den Effekt der Phantomkraft untersucht. Der Inhalt basiert auf der Ref. [63]. Wie Elektronen durch den metallischen Oberflächenzustand der Si(111)- $7\times 7$  Oberfläche propagieren, ist eine interessante Frage und wird über Messungen der Leitfähigkeit des Oberflächenzustands in den Referenzen [103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110] diskutiert. Dabei handelt es sich zum Teil um sehr unterschiedliche Messverfahren, die von der Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: **E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy, kurz: EELS) [103], der Vierpunktmessung [104, 107, 108, 109] bis zur STM [105, 106] reichen. Die Leitfähigkeit<sup>1</sup> des metallischen Oberflächenzustandes variiert dabei über fünf Größenordnungen von  $0,01\ \mu\text{S}\ \square^{-1}$  bis  $100\ \mu\text{S}\ \square^{-1}$ . Eine weitverbreitete Beschreibung des Verhaltens von Elektronen, die von einer Spitze auf die Oberfläche tunneln, ist, dass die Elektronen sich entlang des metallischen Oberflächenzustandes ausbreiten bevor sie in das Volumenmaterial eindringen [110]. Schematisch ist dies in Abb. 6.1 dargestellt. In Unterkapitel 6.1 wird untersucht, wie lokal der Effekt der Phantomkraft ist und welchen Einfluß der metallische Oberflächenzustand auf der Si(111)- $7\times 7$  Oberfläche auf die Phantomkraft hat. Wenn der Oberflächenzustand einen Einfluß auf die Phantomkraft hat, wird anstatt eines hochlokalen Spannungsabfalls ein delokalisierte Spannungsabfall auf der Oberfläche erwartet, der zu einer Abhängigkeit mit dem makroskopischen Spitzenradius führt.

---

<sup>1</sup> $\mu\text{S}\ \square^{-1}$  ist die Einheit einer Flächenleitfähigkeit zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit einer dünnen Schicht

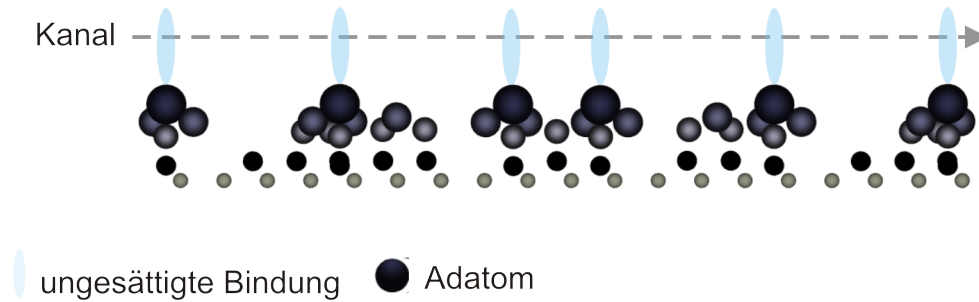


Abbildung 6.1: Schematische Abbildung der ungesättigten Bindungen auf der Si(111)- $7\times 7$  Oberfläche. Die von einer Spitze auf die Oberfläche getunnelten Elektronen propagieren entlang des metallischen Oberflächenzustands. Nach Ref. [110].

## 6.1 Wie lokal ist die Phantomkraft?

Ein strominduzierter, hochlokaler Spannungsabfall, wie in Unterkapitel 5.4 zur Erklärung der Phantomkraft vorgeschlagen, scheint im Widerspruch mit einem metallischen Oberflächenzustand (wie bei der Si(111)- $7\times 7$  Oberfläche) zu stehen.

Um die Ausbreitung eines Spannungsabfalls auf einer Oberfläche mit und ohne metallischen Oberflächenzustand abschätzen zu können, wurde eine Finite-Element Analyse<sup>2</sup> (engl.: **F**inite **E**lement **A**nalysis, kurz: FEA) der beiden Fälle durchgeführt. Für eine Oberfläche ohne metallischen Oberflächenzustand wurde eine Siliziumprobe mit konstanter Leitfähigkeit modelliert. Dies ist in Abb. 6.2 a) zu sehen. Die Leitfähigkeit beträgt  $\sigma_b = 10 \text{ S m}^{-1}$ , welche äquivalent zu dem im Experiment verwendeten, niedrig dotierten Siliziummaterials ist (siehe Unterkapitel 4.1). Um eine Oberfläche mit metallischem Oberflächenzustand nachzuahmen wurde auf der Oberfläche eine dünne metallische Schicht hinzugefügt (Abb. 6.2 b) - d)). Die FEA wurde mit sich erhöhenden Leitfähigkeitswerten für die Metallschicht durchgeführt, d.h. in b) ist  $\sigma_s = 10^2 \text{ S m}^{-1}$ , in c) ist  $\sigma_s = 10^4 \text{ S m}^{-1}$  und in d) ist  $\sigma_s = 10^6 \text{ S m}^{-1}$ . Die verwendeten Leitfähigkeiten der Metallschicht spiegeln den Bereich der Leitfähigkeiten des metallischen Oberflächenzustands wider [110]. Dabei entspricht z.B.  $10^4 \text{ S m}^{-1} \cdot 1 \text{ Å}$  gleich  $1 \mu\text{S } \square^{-1}$ . In jeder der FEA, a) - d), wurde eine hochlokale Stromquelle auf der Oberfläche definiert. Die Strom-

<sup>2</sup>COMSOL Inc., 1 New England Executive Park, Suite 350, Burlington, MA 01803, USA, [www.comsol.com](http://www.comsol.com)

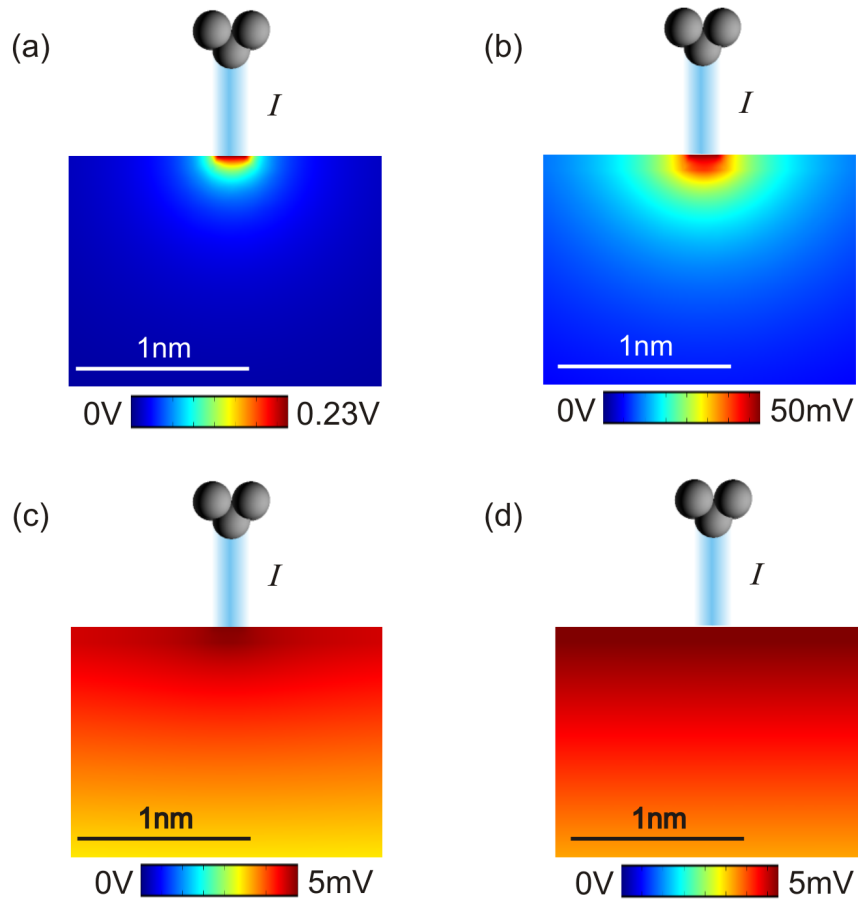


Abbildung 6.2: Finite-Element Analyse eines Spannungsabfalls in einem reinen Siliziumstück, a), und einem mit Metall bedeckten Siliziumstück, b)-d). Die elektrische Leitfähigkeit des Siliziummaterials ist konstant und beträgt  $\sigma_b = 10 \text{ S m}^{-1}$  (Äquivalent zu dem im Versuch verwendeten niedrig dotierten Materials, siehe Unterkapitel 4.1). In b)-d) ist der metallische Oberflächenzustand als dünne Metallschicht mit einer Dicke von 100 pm modelliert. Die Leitfähigkeiten der metallischen Schicht steigen von  $\sigma_s = 10^2 \text{ S m}^{-1}$ , b),  $\sigma_s = 10^4 \text{ S m}^{-1}$ , c), bis zu  $\sigma_s = 10^6 \text{ S m}^{-1}$  in d), an. Ohne eine stark leitfähige Oberflächenschicht, a), fällt die Spannung um 230 mV hochlokal ab. Im Gegensatz dazu führt eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Oberflächenschicht zu einer Reduktion und einer Verbreiterung des Spannungsabfalls. Publiziert in Ref. [63].

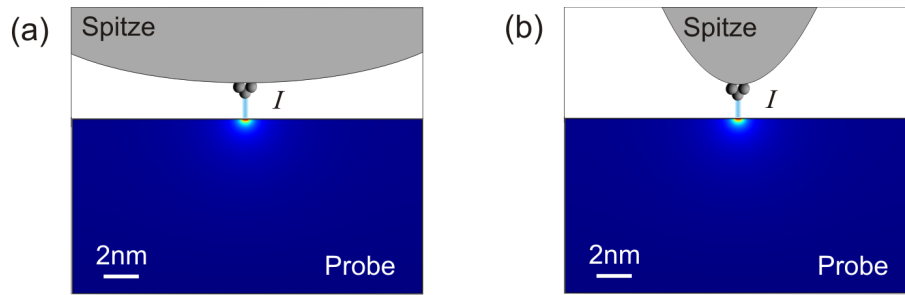


Abbildung 6.3: a) Schema einer ausgeprägten Spitze gegenüber einer Oberfläche mit einer, durch den Tunnelstrom, hochlokalisierten Änderung des Oberflächenpotentials. b) Gleiche Situation, aber die Spitze hat einen kleineren Spitzenradius  $R$ . Publiziert in Ref. [63].

dichte wurde mit  $\frac{1 \text{ nA}}{(100 \text{ pm})^2 \pi} = 31 \text{ GA m}^{-2}$  festgelegt. In Abb. 6.2 a), ohne Metallschicht, fällt die Spannung um 230 mV hochlokal ab. In Abb. 6.2 b) - d), mit Metallschicht, ist die Größe des Spannungsabfalls reduziert und seine laterale Ausdehnung wächst mit steigender Leitfähigkeit der Metallschicht. Da wir den Effekt der Phantomkraft auf der Si(111)- $7 \times 7$  Oberfläche beobachtet haben, stellt sich die Frage, in welchem Zusammenhang der metallische Oberflächenzustand und die Phantomkraft stehen. Auf Oberflächen ohne metallischen Oberflächenzustand wird der Effekt der Phantomkraft laut FEA a priori erwartet. Dies wurde bisher experimentell nicht nachgewiesen. In Unterkapitel 6.2 wird experimentell gezeigt, dass die Phantomkraft unabhängig von einem metallischen Oberflächenzustand auftritt.

### 6.1.1 Abhängigkeit vom makroskopischen Spitzenradius auf Si(111)

In diesem Unterkapitel wird die Phantomkraft auf der Si(111)- $7 \times 7$  Oberfläche in Hinblick auf den metallischen Oberflächenzustand untersucht. Die verwendete Siliziumprobe ist niedrig dotiert. Wenn der Einfluß des metallischen Oberflächenzustands zu keinem messbaren Effekt führt und die Phantomkraft hochlokalisiert ist, sollte der makroskopische Spitzenradius (siehe schematische Darstellung eines großen Spitzenradius in Abb. 6.3 a) gegenüber eines kleinen Spitzenradius in Abb. 6.3 b)) keinen Einfluß auf die Phantomkraft haben. Daher sollte



keine Abhängigkeit zwischen Phantomkraft und dem makroskopischen Spitzenradius  $R$  beobachtet werden [111, 43].

Abb. 6.4 zeigt simultan, bei konstanter Höhe, aufgenommene  $I$  (Abb. 6.4 a)) und  $\Delta f$  (Abb. 6.4 b)) Daten der Si(111)- $7\times 7$  Oberfläche. Der lineare Zusammenhang zwischen  $I$  und  $\Delta f$  ist in Abb. 6.4 c) gezeigt. Durch Anpassung einer Geraden an die Datenpunkte ergibt sich ein  $\Xi$  von  $0,73 \frac{\text{Hz}}{\text{nA}}$ .

Die Spitze kann durch ihren makroskopischen Spitzenradius  $R$  beschrieben werden. Zur Abschätzung des makroskopischen Spitzenradius  $R$  kann für Kraftgesetze, die proportional zum reziproken, quadratischen Abstand  $z$  sind (siehe Gleichung (2.21)), das Messsignal  $\Delta f(z)$  gemäß Ref. [112] mit

$$\Delta f_{sp}^{vdW}(z) = -\frac{f_0 A_H R}{6k} \frac{1}{(z - A)^{\frac{3}{2}}} \quad (6.1)$$

angegeben werden. Dabei ist  $A_H$  die Hamakerkonstante mit  $\approx 1 \text{ eV}$ ,  $A$  die Schwingungsamplitude des Cantilevers,  $k$  die Steifigkeit des Cantilevers und  $f_0$  dessen Resonanzfrequenz. Der makroskopische Spitzenradius  $R$  lässt sich dabei durch Kurvenanpassung aus dem langreichweitigen vdW Anteil der gemessenen  $\Delta f(z)$  Kurve bestimmen [112, 34].

Um den vdW Anteil der  $\Delta f(z)$  Kurve zu erhalten, wurde die elektrostatischen Kräfte zwischen Spitze und Probe minimiert. Dies erfolgte durch die Aufnahme der  $\Delta f(z)$  Kurven bei kompensierter Kontaktpotentialdifferenz. Zuvor wurde die Spitze um 100 pm von der Probe zurückgezogen und  $\Delta f(V_{sp})$  gemessen, um  $V_{CPD}$  zu bestimmen. Das Zurückziehen der Spitze verhindert ungewollte Spitze-Probe Kollisionen, die wegen thermischer Drift passieren können. In Abb. 6.5 a) ist eine  $\Delta f(V_{sp})$  Kurve zu sehen bei der  $V_{CPD} = 0,4 \text{ V}$  ist. Die angepassten  $\Delta f(z)$  Kurven, bei kompensierter Kontaktpotentialdifferenz, wurden nach Gleichung (6.1) an die Messdaten von Abb. 6.5 b) angepasst. Der Wert des makroskopischen Spitzenradius entspricht dabei  $R = 600 \text{ nm}$ .

In Abb. 6.6 sind verschiedene Stärken der Phantomkraft  $\Xi$  in Abhängigkeit vom dazugehörigen makroskopischen Spitzenradius  $R$  gezeigt. Sechszehn Datenpunkte, aufgenommen mit zwei verschiedenen qPlus Sensoren (Sensor 1: rote Dreiecke und Sensor 2: blaue Punkte), sind dargestellt. Die Datenpunkte sind weitverstreut und reichen beim Radius  $R$  von 51 nm bis 6775 nm und bei  $\Xi$  von  $0,51 \text{ Hz nA}^{-1}$  bis  $15,74 \text{ Hz nA}^{-1}$ . Besonders auffällig ist, dass  $\Xi$  Werte unterhalb

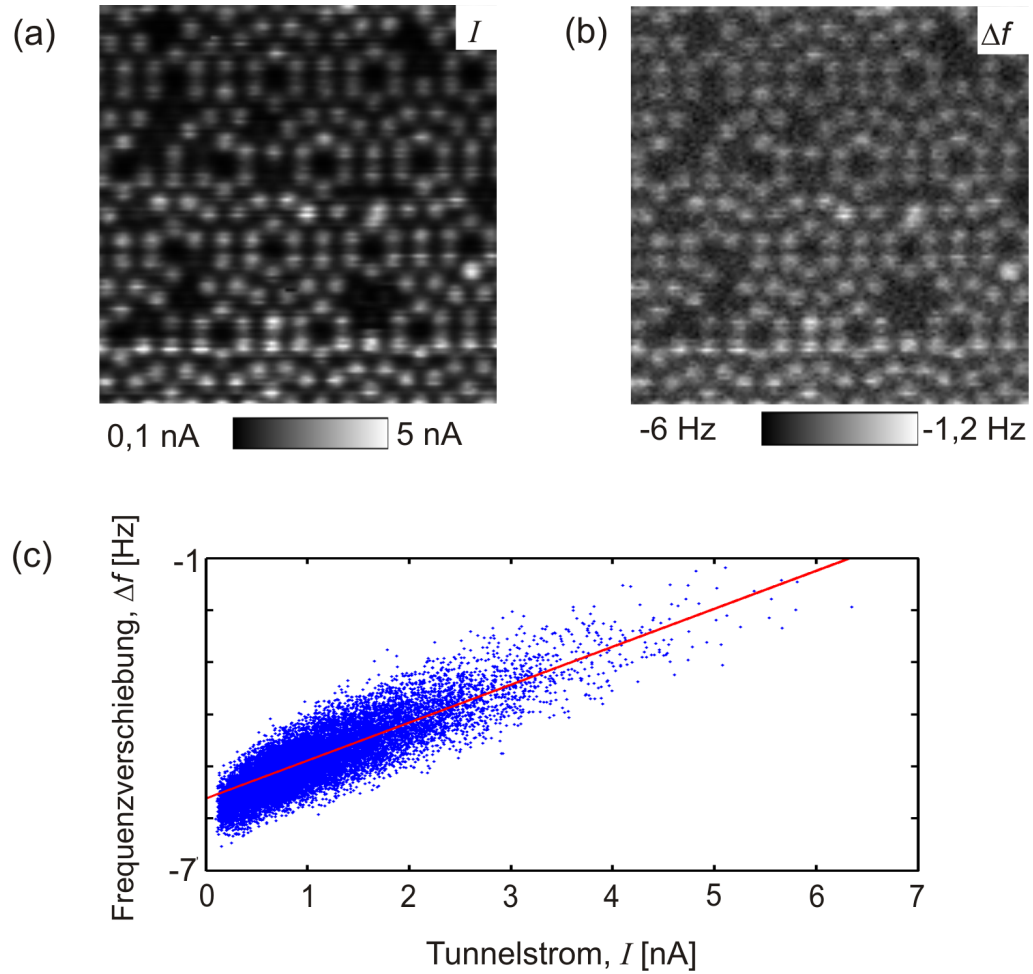


Abbildung 6.4: Bei konstanter Höhe, simultan aufgenommene  $I$ , a), und  $\Delta f$ , b), Daten. b) Die Adatome erscheinen heller aufgrund der, durch den Tunnelstrom induzierten, reduzierten attraktiven Wechselwirkung. c) Linearer Zusammenhang zwischen  $\Delta f$  und  $I$ . Die Stärke der Phantomkraft beträgt  $\Xi = 0,73 \text{ Hz nA}^{-1}$ . RT Daten,  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ ,  $A = 400 \text{ pm}$ ,  $f_0 = 19\,130 \text{ Hz}$ ,  $V_{sp} = -1,5 \text{ V}$ . Publiziert in Ref. [63].

von  $2,0 \text{ Hz nA}^{-1}$  für den gesamten Bereich von  $R$  beobachtet werden können. Es besteht demnach keine Abhängigkeit zwischen  $R$  und  $\Xi$ . Das unterstützt unsere Hypothese eines hochlokalen Spannungsabfalls und zeigt, dass der metallische Oberflächenzustand der Si(111)- $7 \times 7$  keine Rolle spielt.

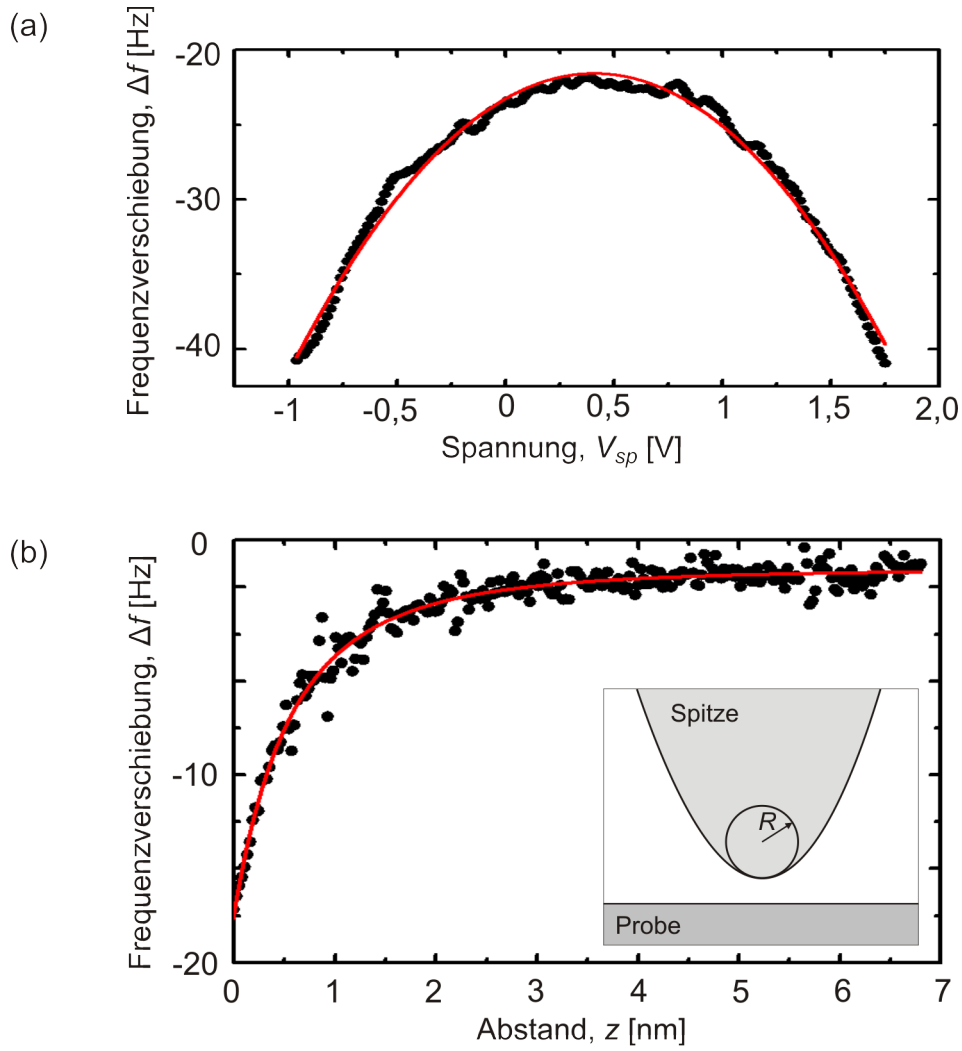


Abbildung 6.5: a) Spektrum von  $\Delta f(V_{CPD})$  zur Bestimmung der  $V_{CPD} = 0,4$  V zwischen Spitze und Probe. b) Spektrum von  $\Delta f(z)$ , aufgenommen bei kompensierter  $V_{CPD}$ . Der makroskopische Spitzenradius wurde durch Kurvenanpassung des langreichweitigen vdW Anteils der  $\Delta f(z)$  Kurve zu  $R = 600$  nm bestimmt. Das eingebettete Schema zeigt den Spitzenradius für eine parabolische Spitze. Publiziert in Ref. [63].

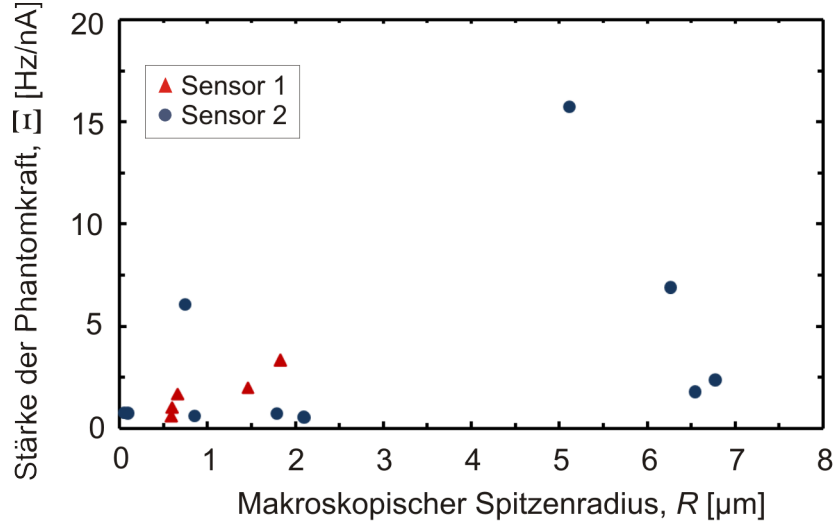


Abbildung 6.6: Es ist die Stärke der Phantomkraft  $\Xi$  in Abhängigkeit vom makroskopischen Spitzenradius  $R$  aufgetragen. Zwei unterschiedliche qPlus Sensoren wurden benutzt, Sensor 1 (rote Dreiecke) und Sensor 2 (blaue Punkte). Die Stärke der Phantomkraft  $\Xi$  zeigt keine Abhängigkeit vom makroskopischen Spitzenradius  $R$ . Publiziert in Ref. [63].

### 6.1.2 Diskussion der Messdaten

Die starke Streuung der Datenpunkte in Abb. 6.6 ( $\Xi > 5.0 \text{ Hz nA}^{-1}$ ) kann anhand Gleichung (5.5),  $\Xi = -\frac{f_0}{2k}(\frac{d^2C}{dz^2} - 2\frac{dC}{dz}\kappa)V_{sp}R_s$ , diskutiert werden. Wir befassen uns nun mit den Faktoren  $-\frac{f_0}{2k}(\frac{d^2C}{dz^2} - 2\frac{dC}{dz}\kappa)$  und  $R_s$  (siehe Unterkapitel 6.1.3), da  $V_{sp}$  während der Messungen konstant gehalten wurde.

Der Faktor  $-\frac{f_0}{2k}(\frac{d^2C}{dz^2} - 2\frac{dC}{dz}\kappa)$  kann mit dem Modell für die elektrostatische Kraft von Hudlet *et al.*, für eine konische Spitze (siehe Unterkapitel 2.3) gegenüber einer metallischen Oberfläche, berechnet werden [43]. Das Modell ist geeignet, wenn die Spitze und die Probenoberfläche auf konstantem Potential liegen. Berechnungen für  $R=5 \text{ nm}$  und  $\theta=77^\circ$  führen zu unrealistischen Werten von  $\Xi=287 \text{ Hz nA}^{-1}$  (siehe Anhang C), die viel größer als  $2,8 \text{ Hz nA}^{-1}$  sind. Dies ist der experimentell bestimmte Mittelwert der  $\Xi$  Werte aus Abb. 6.6. Da die Phantomkraft ein hoch-lokaler Effekt ist, wäre es daher besser anstatt der makroskopischen Spitzenform, ein Modell für den vordersten, nanoskopischen Spitzenbereich zu entwickeln.

Allerdings kann unter der Annahme eines Plattenkondensators mit  $C = \epsilon_0 \frac{A}{z}$  die Stärke der Phantomkraft unter Verwendung von Gleichung (5.5) und den folgen-

den Parameter berechnet werden:

$f_0 = 20 \text{ kHz}$ ,  $k = 1800 \text{ N m}^{-1}$ ,  $\kappa = 1 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $R_s = 150 \text{ M}\Omega$  mit  $V_{sp} = -1.5 \text{ V}$ , einem Abstand  $z = 4,4 \text{ \AA}$  und einer Kondensatorfläche von  $A = (1 \text{ nm})^2$ . Dies resultiert in  $\Xi = 2,8 \text{ Hz nA}^{-1}$ , welches äquivalent zu dem experimentellen Mittelwert von  $2,8 \text{ Hz nA}^{-1}$  ist.

Das Modell des Plattenkondensators mag sich nach einer sehr starken Vereinfachung bei diesen Längenskalen anhören, dennoch wurde bereits von lokalen kapazitiven Wechselwirkungen (wie die parabelförmige Abhängigkeit der Kraft von der angelegten Spannung  $V_{sp}$  zwischen Spitze und Probe) im atomaren Bereich in Ref. [9] berichtet.

### 6.1.3 Abhängigkeit von der Oberflächendefektdichte auf Si(111)

Defekte auf der Oberfläche bedeuten eine lokale Änderung der elektronischen Struktur der Oberfläche und damit eine Störung des Oberflächenzustandes. Diese Änderung der elektronischen Struktur ist gleichbedeutend mit einer Änderung der Leitfähigkeit bzw. des Widerstandes. Hinsichtlich dem Faktor  $R_s$  wurde bereits in Unterkapitel 5.4 gezeigt, dass ein höherer Probenwiderstand zu einer Änderung der Stärke der Phantomkraft  $\Xi$  führt. In unserem Fall wurden die Datenpunkte mit höherem  $\Xi$  auf Bereichen mit einer erhöhten Defektdichte aufgenommen. Es ist zu erwarten, dass eine ansteigende Defektdichte zu einer Verstärkung der Phantomkraft führt.

Die Abhängigkeit zwischen der Stärke der Phantomkraft  $\Xi$  und der Defektdichte ist in Abb. 6.7 zu sehen. Für die einzelnen Aufnahmen zur Bestimmung der Stärke der Phantomkraft wurden niedrig dotierte Siliziumproben verwendet. Dabei wurde die Defektdichte durch das Verhältnis zwischen den fehlenden Adatomen und der erwarteten Adatome bestimmt. Für niedrige Defektdichten scheint  $\Xi$  schwächer zu sein als für höhere Defektdichten mit erhöhtem  $\Xi$ . Allerdings hat sich bei den einzelnen Datenpunkten nicht nur  $R_s$  in Form der Defektdichte, sondern auch der vorderste, nanoskopische Spitzenbereich geändert. Daher ist

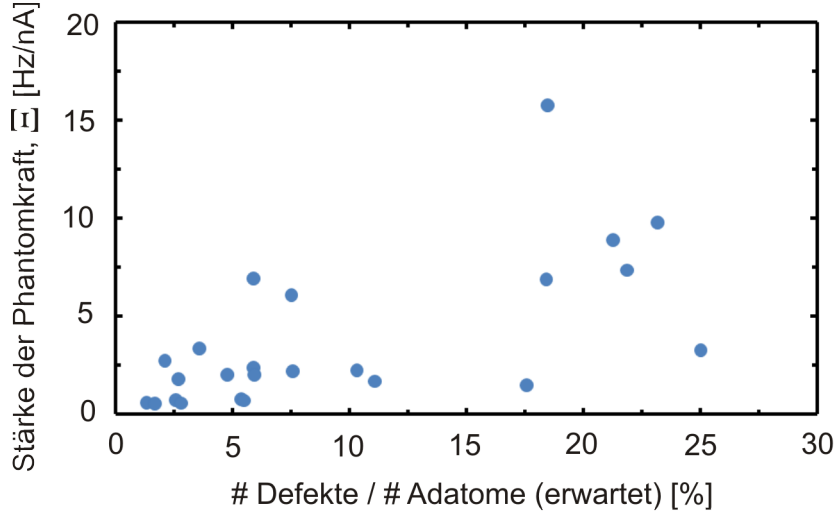


Abbildung 6.7: Stärke der Phantomkraft  $\Xi$  aufgetragen gegenüber der bestimmten Defektdichte auf der Si(111)- $7\times 7$  Oberfläche.  $\Xi$  scheint kleiner für wenige Defekte und höher für mehr Defekte auf der Si(111)- $7\times 7$  Oberfläche. Publiziert in Ref. [63].

der Zusammenhang zwischen der Stärke der Phantomkraft und der Defektdichte nicht eindeutig und muss weiter untersucht werden.

## 6.2 Die Phantomkraft auf H:Si(100)

In diesem Unterkapitel werden Messdaten von der H:Si(100) Oberfläche präsentiert, nachdem die Si(100) Oberfläche aufgrund ihrer hohen Reaktivität schlecht zu Handhaben war. Die H:Si(100) Oberfläche hat keinen metallischen Oberflächenzustand weswegen der Effekt der Phantomkraft a priori zu erwarten ist.

Zuerst soll gezeigt werden, dass eine angelegte Spannung  $V_{sp}$  zwischen Spitze und Probe einen starken Einfluß auf die  $\Delta f$  Daten der H:Si(100) Oberfläche hat. Das kann dadurch gezeigt werden, dass  $V_{sp}$  während des Rastervorgangs in konstanter Höhe, an- und ausgeschaltet wird. Das bedeutet, dass  $V_{sp} = 1,5\text{V}$  für eine Rasterrichtung (von links nach rechts, siehe Abb.6.8 a) und b)) und  $V_{sp} = 0\text{V}$  für die Strecke zurück (von rechts nach links, siehe Abb.6.8 c)) angelegt ist. In Abb.6.8 a) und b) sind auf der H:Si(100) Oberfläche noch einige Defekte zu sehen, die ungesättigte Bindungen und fehlende Dimere sind. Mit angelegter Spannung, und damit einem fließenden Tunnelstrom, zeigen die aufgezeichneten  $\Delta f$  Daten

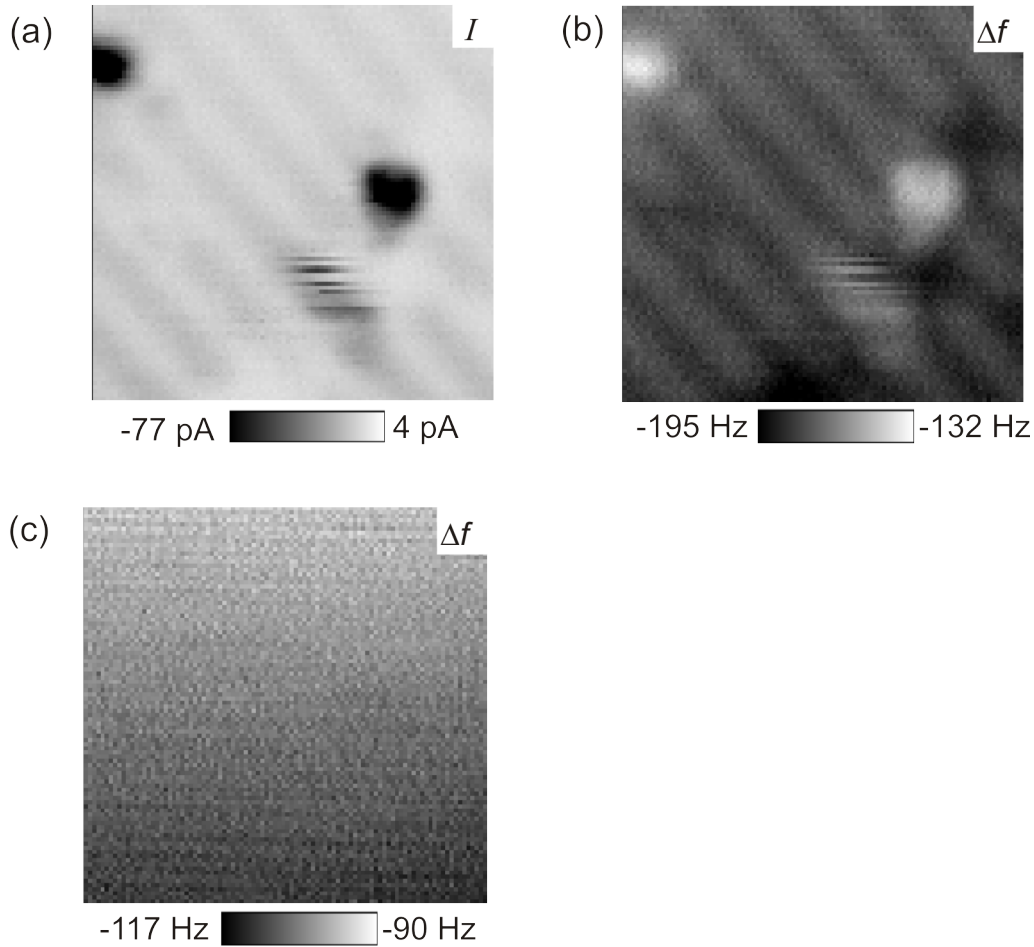


Abbildung 6.8: a) und b), in der einen Rasterrichtung (von links nach rechts) ist  $V_{sp} = 1,5\text{V}$ . In der entgegengesetzten Richtung (von rechts nach links), c), ist  $V_{sp} = 0\text{V}$ . Mit angelegter Spannung wird  $\Delta f$  und  $I$  simultan aufgezeichnet. Sobald  $V_{sp}$  auf  $0\text{V}$  reduziert ist, c), ist kein atomarer Kontrast zu erkennen. Diese Daten weisen stark auf die strominduzierte Phantomkraft hin. RT Daten,  $4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$ ,  $A = 100\text{ pm}$ ,  $f_0 = 19\,131\text{ Hz}$ ,  $300\text{ L}$ .

ähnliche Merkmale wie die  $I$  Daten. Nachdem die Spannung ausgeschaltet ist, verschwindet im  $\Delta f$  Signal der atomare Kontrast (Abb.6.8 c)). Diese Ähnlichkeit der Messdaten zu denen aus Unterkapitel 5.1 und 5.1.3 weist darauf hin, dass es sich um den Effekt der Phantomkraft handelt. Desweiteren ist anzumerken, dass der  $\Delta f$  Bereich in Abb.6.8 b) ( $-195$  bis  $-132\text{ Hz}$ ) geringer ist, als der in Abb.6.8 c) ( $-117$  bis  $-90\text{ Hz}$ ). Aufgrund der Reduktion der Spannung  $V_{sp}$  von  $1,5\text{ V}$  auf  $0\text{ V}$  reduzieren sich die attraktiven, elektrostatischen Kräfte zwischen Spitze und Pro-

be. Natürlich beeinflußt die Änderung von  $V_{sp}$  den mittleren Abstand zwischen Spitze und Probe. Jedoch ist die Steifigkeit des qPlus Sensors so hoch (siehe Unterkapitel 3.1.1 und 5.1.5), dass dieser Effekt vernachlässigt werden kann.

Als nächstes wurde das Experiment zur Bestimmung des Abstandes zwischen repulsiv erscheinenden und attraktiven Kontrast auf der H:Si(100) Oberfläche wiederholt. Dies soll zeigen, dass der Bildkontrast nicht auf den chemischen Bindungskräften, sondern auf dem Effekt der Phantomkraft beruht. Die Abb. 6.9 a) und b) zeigen simultane, bei konstanter Höhe, aufgenommene  $I$  und  $\Delta f$  Daten bei  $V_{sp}=1,5$  V. Es sind deutlich die wasserstoffpassivierten Dimerreihen, die von links oben nach rechts unten verlaufen, zu sehen. Der geringe Kontrast liegt daran, dass ein weiter entfernter Abstand zwischen Spitze und Probe gewählt wurde. Dies liegt an dem stark erhöhten Tunnelstrom, der über den mit einem roten Kreis markierten Defekt zustande kommt. Der Defekt entspricht einer ungesättigten Bindung. Dabei ist ohne eine Phantomkraft eine Verringerung in  $\Delta f$  zu erwarten. Da jedoch der Tunnelstrom über dem Defekt sehr stark ist, kommt es zur Phantomkraft, die eine Erhöhung des  $\Delta f$  Signals bewirkt. Dadurch erscheint der Defekt in den  $\Delta f$  Daten repulsiv bzw. weniger attraktiv.

Die Beziehung zwischen dem  $\Delta f$  und dem  $I$  Signal ist in Abb. 6.9 c) gezeigt. Die Stärke der Phantomkraft ist  $\Xi = -34 \frac{\text{Hz}}{\text{nA}}$ .

In Abb. 6.9 d) und e) ist die Spannung  $V_{sp}$  auf 200 mV reduziert, um atomaren Kontrast aufzulösen. Dafür wird die Spitze an die Probe angenähert (wie in Unterkapitel 5.1). Die attraktive Wechselwirkung in Gegenwart der ungesättigten Bindung ist klar in Abb. 6.9 d) zu erkennen. Abb. 6.9 e) zeigt d) nach angewandter Tiefpassfilterung und Ebenensubtraktion zur genaueren Darstellung. Die atomaren Strukturen konnten nach der Annäherung der Spitze an die Probe und ohne (bzw. einer sehr geringen) Spannung  $V_{sp}$  dauerhaft reproduziert werden.

In diesem Unterkapitel wurde gezeigt, dass die Phantomkraft, wie zu erwarten war, nicht von der Existenz eines metallischen Oberflächenzustandes abhängt. Der Effekt der Phantomkraft erscheint auch auf Probensystemen, wie H:Si(100), die keinen metallischen Oberflächenzustand besitzen und halbleitend sind.



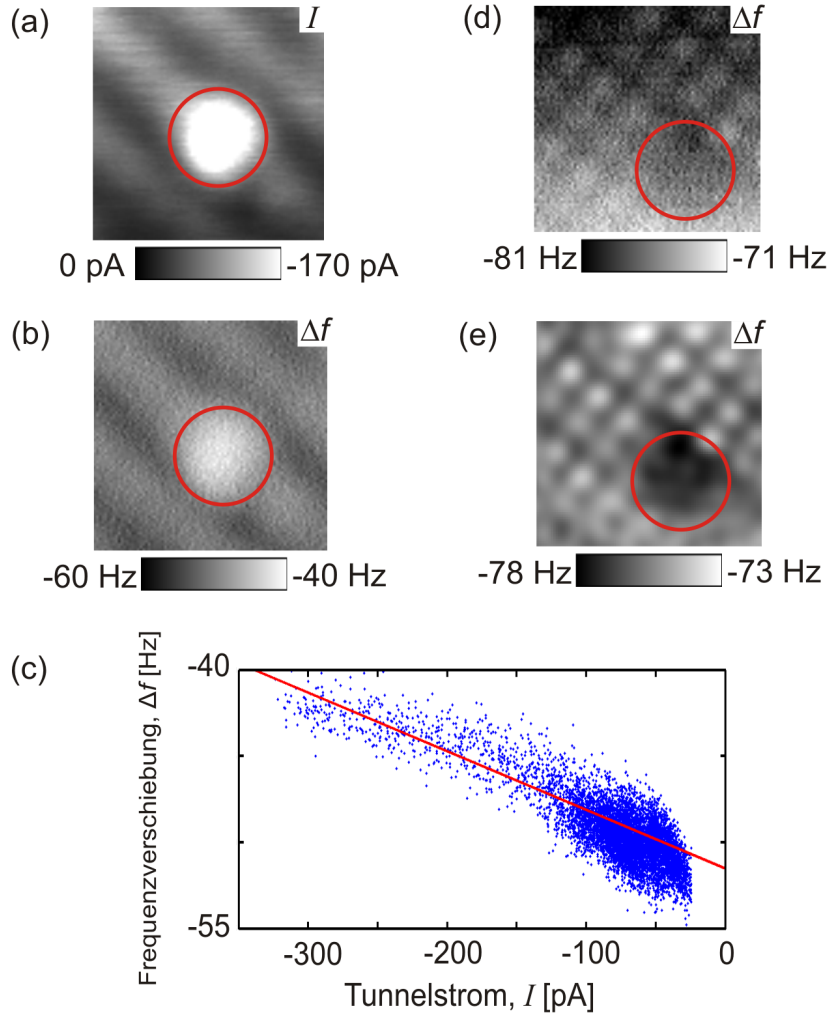


Abbildung 6.9: Simultane Messungen, bei konstanter Höhe, von  $I$  und  $\Delta f$  sind mit atomaren Kontrast in a) und b) gezeigt.  $V_{sp} = 1,5$  V. In c) ist die Beziehung zwischen den  $\Delta f$  und  $I$  Daten aufgetragen. Datenpunkte mit erhöhten  $I$  Werten (siehe mit rotem Kreis markierten Defekt) zeigen eine starke Verringerung (weniger Attraktion) der  $\Delta f$  Werte. Im Gegensatz dazu zeigt, d), bei einem kleineren Spitze-Probe Abstand und reduzierter Spannung ( $V_{sp} = 200$  mV), dass der Defekt dunkler in den  $\Delta f$  Daten erscheint (mehr Attraktion). e) zeigt d) nach angewandter Tiefpassfilterung und Ebenensubtraktion zur genaueren Darstellung. RT Daten,  $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$ ,  $A = 100 \text{ pm}$ ,  $f_0 = 19\,131 \text{ Hz}$ , 300 L. Publiziert in Ref. [63].

### **6.2.1 Die Phantomkraft im Vergleich zur spitzeninduzierten Bandverbiegung**

Der Vollständigkeit halber soll in diesem Abschnitt noch die Phantomkraft im Gegensatz zum Effekt der spitzeninduzierten Bandverbiegung (engl.: **Tip-Induced Band Bending**, kurz: TIBB) besprochen werden. TIBB ist ein Phänomen, welches auf Halbleiteroberflächen ohne metallischen Oberflächenzustand auftritt. Ohne eine metallische Oberfläche dringt das hohe elektrische Feld der Spitze in die Oberfläche ein, und ein Teil der Spannung zwischen Spitze und Probe fällt in der Probe selber ab [113]. Dabei kann TIBB eine laterale Ausdehnung von mehreren nm haben und ist stark abhängig vom makroskopischen Spitzenradius [114]. TIBB benötigt keinen Tunnelstrom. Hierbei handelt es sich um einen Effekt, der das Potential der Oberfläche verändert und damit den Tunnelstrom modifiziert. Die Phantomkraft ist stattdessen ein vom Tunnelstrom induzierter Effekt, der zu einem Spannungsabfall in der Probe führt. Beide Phänomene tragen ihrerseits zur attraktiven, elektrostatischen Kraft bei. Der Spannungsabfall, der durch TIBB induziert wird, ist nicht stromabhängig und die attraktive, elektrostatische Kraft damit konstant. Die Phantomkraft dagegen führt zu einer Veränderung der elektrostatischen Kraft auf atomarer Längenskala, die mit dem Tunnelstrom variiert.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die in der simultanen STM und AFM beobachtete Kontrastinversion auf der Si(111)- $7\times 7$  Oberfläche ist etwas, dass auf sehr unterschiedliche Art und Weise versucht wurde, zu erklären. Erklärungsversuche bestanden aus dem Messen in unterschiedlichen Regionen in der Kraft-Abstandsabhängigkeit [14], einer Modifikation der attraktiven, kurzreichweitigen Kräfte [15, 16], der Einführung kurzreichweiter, elektrostatischer Kräfte [17] (ohne Modellvorstellung) oder unterschiedlicher atomarer Spezies an der Spitze [18]. Eine eindeutige Erklärung hat dabei gefehlt und die unabhängige Messung von Tunnelstrom  $I$  und Frequenzverschiebung  $\Delta f$  war umstritten.

Die hier gezeigten Messungen haben ergeben, dass die beiden Signale Tunnelstrom  $I$  und Frequenzverschiebung  $\Delta f$  miteinander gekoppelt sind und damit keine unabhängige Messung beider Signale möglich ist.

Vor allem bei höheren Spannungen zwischen Spitze und Probe ( $V_{sp} > 1\text{ V}$  und  $V_{sp} < -1\text{ V}$ ) übt  $I$  einen immer stärkeren Einfluß auf das  $\Delta f$  Signal aus. Die sogenannte Phantomkraft kann den atomaren Kontrast in AFM Bildern dominieren, sobald ein Tunnelstrom fließt.

Ein elektronisches Artefakt, hervorgerufen durch die Messapparatur, wurde ausgeschlossen. Ebenso wurde die lokale Änderung der Kontaktpotentialdifferenz auf der Si(111) $7\times 7$  Oberfläche als Ursache ausgeschlossen. Desweiteren zeigen die Messdaten, dass nicht in der angegebenen Region II, sondern in Region I der  $\Delta f(z)$  Kurve gemessen wird. Ein spontaner Kontrastwechsel von anscheinendem repulsiven zu attraktiven Kontrast, hervorgerufen durch einen Spitzenwechsel, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden.

Das Verhalten von  $\Delta f$  gegenüber  $I$  wurde anschließend charakterisiert. Beide Signal hängen für die Si(111) $7\times 7$  Oberfläche linear voneinander ab. Die Steigung dieser Geraden konnte theoretisch beschrieben werden.

Der Effekt des Tunnelstroms auf die Frequenzverschiebung beruht auf einer Verringerung der effektiven Spitze-Probe Spannung  $V_{sp}$ . Dies kommt dadurch zustande, dass der Tunnelstrom in einen sehr begrenzten Bereich ( $r \approx 100$  pm) auf die Probe tunnelt. Dies führt zu einer sehr hohen Stromdichte von mehreren  $\frac{\text{GA}}{\text{m}^2}$  die mit einer lokalen Spannungsänderung einhergeht. Die Reduktion von  $V_{sp}$  resultiert in einer Verringerung der attraktiven, elektrostatischen Kraft, welches sich als scheinbar repulsive Kraft im  $\Delta f$  Signal niederschlägt.

Der Effekt wird vor allem auf Proben erwartet, die einen hohen elektrischen Widerstand besitzen, also auch auf adsorbierten Molekülen. Nicht zu vernachlässigen ist, dass der Effekt der Phantomkraft einen erheblichen Einfluß auf Messungen der Kontaktpotentialdifferenz hat, da bei anliegenden Spannungen zwischen Spitze und Probe das Potential auf der Oberfläche durch den Tunnelstrom verändert wird.

Die vermessene Si(111)- $7 \times 7$  Oberfläche stellt aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften einen Spezialfall unter den Oberflächen dar. Ihr Volumenmaterial ist halbleitend, im Gegensatz zur Oberfläche, die metallisch ist. Das steht im Widerspruch zu einem hochlokalen Spannungsabfall, da Elektronen eher entlang der Oberfläche propagieren würden, als ins Volumenmaterial vorzudringen. Wenn der metallische Oberflächenzustand eine Rolle spielt würde dies zu einem konstanten elektrischen Potential an der Probenoberfläche führen und eine direkte Abhängigkeit zum makroskopischen Spitzenradius wäre detektierbar.

Darum wurde untersucht, ob die Stärke der Phantomkraft vom makroskopischen Spitzenradius  $R$  abhängt. Der makroskopische Spitzenradius und die Stärke der Phantomkraft zeigen keine gegenseitige Abhängigkeit. Das bedeutet, dass die Phantomkraft ein hochlokaler Effekt ist.

In einem weiteren Experiment konnte gezeigt werden, dass die Phantomkraft (wie nach einer FEA zu erwarten war) auch auf Oberflächen ohne metallischen Oberflächenzustand, wie H:Si(100), vorkommt. Das bedeutet, dass die Phantomkraft unabhängig von einem metallischen Oberflächenzustand auftritt.

Für die Zukunft wird vorgeschlagen weitere Tieftemperaturmessungen durchzuführen, die die Phantomkraft in Abhängigkeit von der Defektdichte untersucht, da ein Zusammenhang zwischen der Phantomkraft und der Oberflächendefektdichte nicht eindeutig geklärt worden ist. In diesen Experimenten wäre die Spit-

ze wesentlich stabiler und ein kontrolliertes Aufbringen von Adsorbaten auf der Oberfläche wäre möglich.

Ein weiterer offener Punkt ist die Untersuchung der Phantomkraft auf der nicht passivierten Si(100) Oberfläche. Hier weisen die  $\Delta f(I)$  Kurven einen „Knick“ bei geringen Tunnelströmen auf (siehe Anhang D). Auch hier sind Tieftemperaturmessungen aufgrund der hohen Probenreaktivität notwendig, da es so zu weniger Ausfällen z.B. durch ständige Spitzenwechsel, kommt.

Zuletzt wäre es noch hochinteressant, wie sich die Phantomkraft bezüglich unterschiedlicher Adsorbate bzw. lokaler elektronischer Eigenschaften [97] verhält.



# Anhang

## A: Matlab Programm zur Kurvenanpassung der Tieftemperaturspektren

Dieses Programm wurde von Alfred J. Weymouth zur Auswertung der  $\Delta f(z)$  Kurven in Unterkapitel 5.1.5 geschrieben.

### A1: Hauptprogramm zur Analyse der Daten

```
%-----  
%Angabe der verwendeten Spannungen  
%-----  
global biases;  
biases = [-2 -1.5 -1 -.5 0 0.15 0.5 1 1.5 2 -3 -2.5 -2.2 -2.1];  
  
%-----  
%Load the spectra  
%-----  
[z1, zn1, zc1] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\  
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist001.dat');  
[z2, zn1, zc2] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\  
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist002.dat');  
[z3, zn1, zc3] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\  
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist003.dat');  
[z4, zn1, zc4] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\  
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist004.dat');  
[z5, zn1, zc5] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\
```

```

24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist005.dat' );
[z6, zn1, zc6] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist006.dat' );
[z7, zn1, zc7] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist007.dat' );
[z8, zn1, zc8] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist008.dat' );
[z9, zn1, zc9] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist009.dat' );
[z10, zn1, zc10] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist010.dat' );
[z11, zn1, zc11] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist011.dat' );
[z12, zn1, zc12] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist012.dat' );
[z13, zn1, zc13] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist013.dat' );
[z14, zn1, zc14] = getData2('C:\Programme\MATLAB\R2007b\work\
24-01-2011-CP=150m\Z-Spec-various-Dist014.dat' );

%-----
%Laden der Abstände z
%-----

global z;
z = z1(1,:);

%-----
%Spektrum mit Kontaktpotentialdifferenz von 0,15 V von
%anderen Spektren abziehen, um elektrostatischen Anteil zu
%bekommen
%-----

global d;
d(1,:) = z1(6,:) - z6(6,:);

```



```

d(2,:) = z2(6,:) - z6(6,:);
d(3,:) = z3(6,:) - z6(6,:);
d(4,:) = z4(6,:) - z6(6,:);
d(5,:) = z5(6,:) - z6(6,:);
d(6,:) = z6(6,:) - z6(6,:);
d(7,:) = z7(6,:) - z6(6,:);
d(8,:) = z8(6,:) - z6(6,:);
d(9,:) = z9(6,:) - z6(6,:);
d(10,:) = z10(6,:) - z6(6,:);
d(11,:) = z11(6,:) - z6(6,:);
d(12,:) = z12(6,:) - z6(6,:);
d(13,:) = z13(6,:) - z6(6,:);
d(14,:) = z14(6,:) - z6(6,:);

%-----
%plot(z, d1, z, d2, z, d3, z, d4, z, d5, z, d6,
% z, d7, z, d8, z, d9, z, d10);
%legend('-2', '-1.5', '-1', '-.5', '0', '0.15',
% '0.5', '1', '1.5', '2');
%-----

plot(z, z1(6,:), z, z6(6,:));
legend('-2', '0.15');
xlabel('Distance, z, m');
ylabel('Frequency shift, \Delta f, Hz');

%-----
%Anpassen der Kurve an die Spektren für angegebene Startwerte
%(Finden des Minimums)
%-----

X=fminsearch(@multispecIC, [24e-9, 100, 100e-12, 0.15])

%-----
%Werte vergleichen

```

```

%
s = z;
s(end+1)=s(end)+(z(2)-z(1));
f = zeros(14,256);
for cnt =1:14
    F = -1*TipPlane(biases(cnt)+X(4), 0.15, X(1), s+X(3), X(2));
    k=diff(F) ./ (z(2)-z(1));
    f(cnt,:)=(17000/2/1800)*k;
end

figure
plot(z, d(1,:), 'black', z, d(2,:), 'blue', z, d(3,:), 'red',
     z, d(4,:), 'green');
legend(num2str(biases(1:4)));
xlabel('Distance, z, m');
ylabel('Frequency shift, \Delta f, Hz');

figure
plot(z, d(1,:), 'black', z, f(1,:), '-.black', z, d(2,:),
     'blue', z, f(2,:), '-.blue', z, d(3,:), 'red', z, f(3,:),
     '-.red', z, d(4,:), 'green', z, f(4,:), '-.green');
xlabel('Distance, z, m');
ylabel('Frequency shift, \Delta f, Hz');

figure
xlabel('Distance, z, m');
ylabel('Frequency shift, \Delta f, Hz');

figure
plot(z, z1(2,:));

```

## A2: Funktion getData

```
function [datas, cnames, comment] = getData2(fname)

%-----
%Diese Funktion liefert ein Array von allen notwendigen
%Daten, den Spaltennamen und dem user-saved Kommentar
%aus .dat Dateien.
%-----

%Open the file
f1 = fopen(fname, 'r');

stophere = '[DATA]';

tmplne1 = fgetl(f1);
tmplne2 = fgetl(f1);
tmplne3 = fgetl(f1);

n=2;
comment{1}=tmplne1;

%-----
%Speichern der letzten zwei Zeilen bis Zeile namens
%stophere ([DATA]) auftritt
%-----

while (~strcmp(tmplne3, stophere))
    tmplne1 = tmplne2;
    tmplne2 = tmplne3;
    tmplne3 = fgetl(f1);
    comment{n}=tmplne1;
    n=n+1;
end
```

```
%-----  
%tmplnel then becomes the comment line  
%comment = tmplnel;  
  
%Fortfahren und die Spaltennamen abrufen  
%-----  
  
tmplnel = fgetl(f1);  
  
%-----  
%Unterteilen des Strings mit Tabs  
%-----  
  
cnames = regexp(tmplnel, '\t', 'split');  
  
%-----  
%Zählen der Spalten  
%-----  
  
ncols = length(cnames);  
  
%-----  
%Daten extrahieren  
%-----  
  
data1 = fscanf(f1, '%f');  
  
%-----  
%1D Array der Daten ausgeben  
%-----  
  
ldata = length(data1);  
  
datas = reshape(data1, ncols, ldata/ncols);
```

```
fclose(f1);
```

### A3: Funktion TipPlane

```

function F = TipPlane(Vs,Vc,R,s,alpha)

%-----
%Funktion berechnet die Werte der elektrostatischen Kraft
%nach Hudlet et al., Eur. Phys. Journal B, 1997
%-----

alpha = alpha * pi / 180;
Ra = R*(1-sin(alpha));
ka = 1/log(cot(alpha/2));
e0 = 8.85418782e-12;

T1=R./s;
T2=ka^2*(log(1./(s+Ra)) - 1);
T3=(R*(1-ka^2*cos(alpha)^2/sin(alpha)))./(s+Ra);

F = -pi*e0*(Vs-Vc)^2*(R./s + ka^2*(log(300e-3./(s+Ra)) - 1) -
(R*(1-ka^2*cos(alpha)^2/sin(alpha)))./(s+Ra));

```

**A4: Funktion multispecIC**

```
function LS = multispecIC(inny)

%-----
%Funktion zur Minimierung des Fehlers für Fit
%-----

R = abs(inny(1));
alpha = inny(2);
esoff = inny(3);
boff = inny(4);

global biases;
global d;
global z;
s = z(69:end) + esoff;

lbias = biases + boff;

LS = 0;

for cnt = 1:14
    F = -1*TipPlane(lbias(cnt), 0.15, R, s, alpha);
    k=diff(F) ./ (z(2)-z(1));
    dfcurve=(17000/2/1800)*k;

    LS = LS + sum( (d(cnt,70:end) - dfcurve) .^ 2);
end
```

## B: Matlab Programm zur Auswertung der Stärke der Phantomkraft

```
%-----  
%Bilder der Frequenzverschiebung, des Tunnelstroms  
%und der Topographie importieren und anzeigen  
%-----  
  
E=dlmread('Si1117x7044.df.sxm');  
F=dlmread('Si1117x7044.I.sxm');  
G=dlmread('Si1117x7044.z.sxm');  
figure  
imagesc(E);  
figure  
imagesc(F);  
figure  
imagesc(G);  
  
%-----  
%Matrizen umgestalten und df vs. I plotten  
%-----  
  
Esub15=E(1:256,4:256);  
Fsub15=F(1:256,1:253);  
H=normxcorr2(Esub15,Fsub15);  
figure  
imagesc(H);  
%Esub=zeros(40*128,1);  
%Fsub=zeros(40*128,1);  
Esub=reshape(Esub15,[],1);  
%Esub=reshape(Esub15,40*128,1);  
Fsub=reshape(Fsub15,[],1);  
figure  
plot(Fsub,Esub,'blue.','markersize',2);
```



```
%-----  
%I Werte finden, die kleiner bzw. größer  
%als ein bestimmter Wert (hier 10e-10A) sind  
%-----
```

```
EFxpoint=find(Fsub>10e-10);
```

```
%-----  
%Plotten des df vs. I Graphen mit Trendlinie  
%-----
```

```
figure
```

```
R=polyfit(Fsub,Esub,1);
```

```
plot(Fsub,Esub,'blue.','markersize',2);
```

```
hold on
```

```
xvl=[0,-3e-9];
```

```
yvl=xvl*R(1)+R(2);
```

```
plot(xvl,yvl,'red');
```

```
hold off
```

## C: Maple Programm zur Berechnung der Phantomkraft im Hudletmodell

$$\begin{aligned}
 K &:= 2 \cdot 3.1415 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot \left( \frac{R^2 \cdot (1 - \sin(\theta))}{z \cdot (z + R \cdot (1 - \sin(\theta)))} + \frac{1}{\left( \ln \left( \tan \left( \frac{\theta}{2} \right) \right) \right)^2} \cdot \left( -\ln \left( \frac{z + R \cdot (1 - \sin(\theta))}{L} \right) - 1 + \frac{R \cdot (\cos(\theta))^2}{\sin(\theta) \cdot (z + R \cdot (1 - \sin(\theta)))} \right) \right) \\
 dKz &:= \text{diff}(K, z) \\
 m &:= -\frac{17000}{2 \cdot 1800} \cdot (dKz - 2 \cdot 1 \cdot 10^{10} \cdot K) \cdot 1.5 \cdot 150 \cdot 10^6 \\
 &\frac{0.05907983438 R^2 (1 - \sin(\theta))}{z^2 (z + R (1 - \sin(\theta)))} + \frac{0.05907983438 R^2 (1 - \sin(\theta))}{z (z + R (1 - \sin(\theta)))^2} \\
 &- \frac{0.05907983438 \left( -\frac{1}{z + R (1 - \sin(\theta))} - \frac{R \cos(\theta)^2}{\sin(\theta) (z + R (1 - \sin(\theta)))^2} \right)}{\ln \left( \tan \left( \frac{1}{2} \theta \right) \right)^2} \\
 &+ \frac{1.181596688 \cdot 10^9 R^2 (1 - \sin(\theta))}{z (z + R (1 - \sin(\theta)))} \\
 &+ \frac{1}{\ln \left( \tan \left( \frac{1}{2} \theta \right) \right)^2} \left( 1.181596688 \cdot 10^9 \left( -\ln \left( \frac{z + R (1 - \sin(\theta))}{L} \right) - 1 + \frac{R \cos(\theta)^2}{\sin(\theta) (z + R (1 - \sin(\theta)))} \right) \right) \\
 &\text{evalf} \left( \text{subs} \left( \left[ R = 5 \cdot 10^{-9}, \theta = \frac{77}{180} \cdot 3.1415, z = 5 \cdot 10^{-10}, L = 300 \cdot 10^{-6} \right], m \right) \right) \\
 &2.870359487 \cdot 10^{11}
 \end{aligned}$$

## D: Die Phantomkraft auf Si(100)

In Abb. 7.1 a) sind deutlich die Dimerreihen der Si(100) Oberfläche zu erkennen, die von links oben nach rechts unten verlaufen. Die Oberfläche ist hauptsächlich von Typ A und B Defekten durchsetzt. Die angelegte Spannung beträgt  $V_{sp} = 1,5 \text{ V}$ . Im oberen Teil von Abb. 7.1 a), **A**, wird auf den Tunnelstrom  $I$  geregelt. Im unteren Teil von Abb. 7.1 a), **B**, ist die Regelung ausgeschaltet und das  $\Delta f$  Signal wird bei einer Rasterung in konstanter Höhe aufgezeichnet. Für positive Spannungen  $V_{sp}$  ist das  $I$  Signal negativ. Die Dimerreihen zeigen keine Verringerung der Frequenzverschiebung über den Dimeren, wie bei einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zu erwarten ist. Der Kontrast ist invertiert und zeigt eine Erhöhung der Frequenzverschiebung über Bereichen mit erhöhten Tunnelstrom, ähnlich zu den Messdaten der Phantomkraft in Kapitel 5 und 6. In Abb. 7.1 b) ist für a) die  $\Delta f(I)$  Kurve aufgetragen, bei der  $\Delta f$  mit stärker werdenden Tunnelströmen linear ansteigt. Es wurde  $\Xi = -0,51 \frac{\text{Hz}}{\text{nA}}$  ermittelt. Der „Knick“ der Messdaten bei geringen Tunnelstromwerten ist etwas, dass auf der Si(111)  $7 \times 7$  Oberfläche nicht beobachtet wurde. Weitere Messdaten müssen zeigen, inwieweit die elektronischen Eigenschaften der Si(100) Oberfläche für den „Knick“ in der  $\Delta f(I)$  Kurve verantwortlich sind.

Im Folgenden wird der Abstand vermessen, der überwunden werden muss, um zwischen repulsivem und attraktivem Kontrast zu wechseln. Das Experiment entspricht dem aus Kapitel 5.1, Abb. 5.5. D.h., die Oberfläche wird in Abb. 7.2 im Modus konstanter Höhe abgerastert. Im Bereich **A** ist bei  $V_{sp} = 1,5 \text{ V}$  eine Erhöhung der Frequenzverschiebung über den Dimeren zu beobachten. Im Bereich **B** ist  $V_{sp} = 0 \text{ V}$  und die Spitze wird sukzessiv an die Probe angenähert bis im Bereich **C** eine Verringerung der Frequenzverschiebung über den Dimeren zu erkennen ist. Der Abstand zwischen dem Beobachten des repulsiven zum attraktiven Kontrast beträgt  $\approx 390 \text{ pm}$ . Es ist anzumerken, dass dieses Experiment auf der Si(100) Oberfläche bei RT sehr schwer zu realisieren war und auch nicht mehr reproduziert werden konnte. Dies lag u.a. daran, dass bei der Verringerung des Spitze-Probe Abstandes die hohe Reaktivität der Probe zu massiven Spitzenwechseln geführt hat.

In einem weiteren Experiment wurde schließlich versucht, die Abhängigkeit zwi-

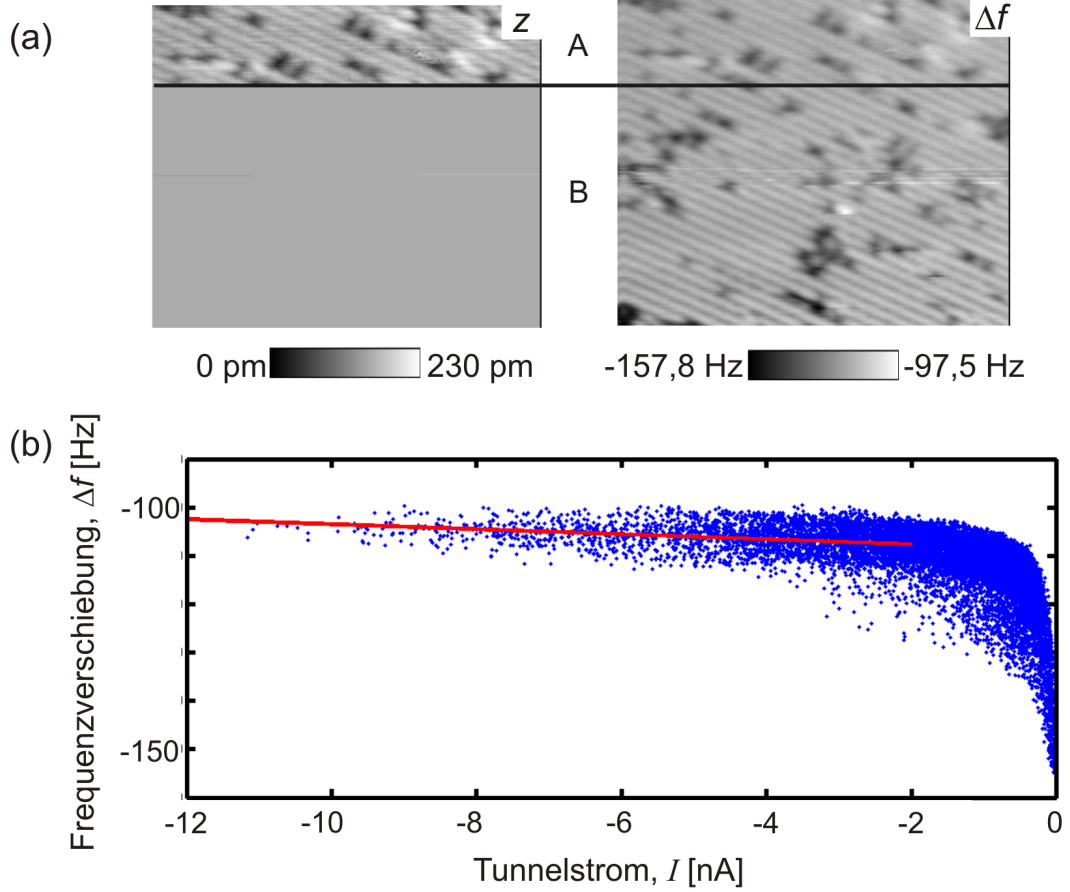


Abbildung 7.1: a)  $z$  und  $\Delta f$  Daten zur Demonstration der Phantomkraft auf Si(100). In **A** ist  $V_{sp}=1,5$  V bei einer Aufnahme der Topographie ( $z(x,y,I = \text{konst.})$ ). In **B** ist die Regelung ausgeschaltet und  $V_{sp}=1,5$  V. Die Dimerreihen erscheinen, wie zuvor die Adatome auf Si(111)- $7\times 7$ , repulsiv anstatt attraktiv. b)  $\Delta f(I)$  Kurve für die in a), Bereich **B**, gezeigte Si(100) Oberfläche.  $\Xi = -0,51 \frac{\text{Hz}}{\text{nA}}$ . RT Daten,  $12,5 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$ ,  $A \approx 400 \text{ pm}$ ,  $f_0 = 18\,528 \text{ Hz}$ .

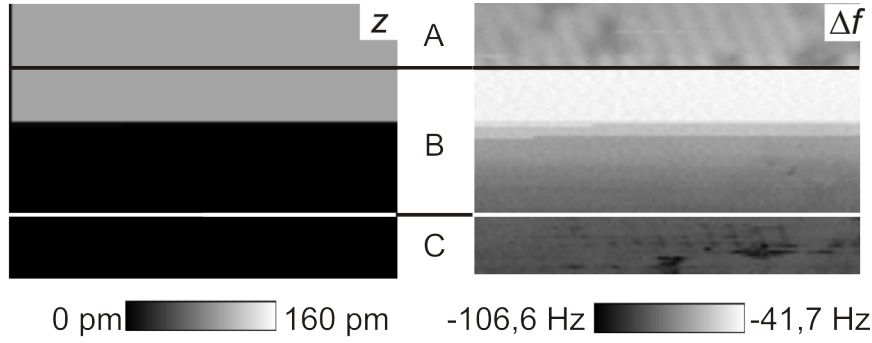


Abbildung 7.2: Topographie  $z$  und  $\Delta f$  Daten zur Bestimmung des Abstandes zwischen den beiden Kontrasten. Das Experiment ist gleich dem in Abb. 5.5 gezeigten Experiment. **A**:  $V_{sp}=1,5\text{ V}$ , **B**:  $V_{sp}=0\text{ V}$ , **C**:  $V_{sp}=0\text{ V}$  und die Spitze ist um  $\approx 390\text{ pm}$  an die Probe angenähert. RT Daten,  $10\text{ nm} \times 12,5\text{ nm}$ ,  $A \approx 400\text{ pm}$ ,  $f_0 = 18\,528\text{ Hz}$ .

schen der Stärke der Phantomkraft und der angelegten Spannung  $V_{sp}$  zu bestimmen. Dafür wurde zwischen den Spannungen  $V_{sp} = [1,5\text{ V}, 1,0\text{ V}, 0,5\text{ V}]$ , während einer  $I$  und  $\Delta f$  Aufnahme bei konstanter Höhe, gewechselt. Dies ist in Abb. 7.3 a) gezeigt. In **A** ist  $V_{sp} = 1,5\text{ V}$ , in **B** ist  $V_{sp} = 1,0\text{ V}$  und in **C** ist  $V_{sp} = 0,5\text{ V}$ . Für die Spannungen  $V_{sp} = 1,0\text{ V}$  und  $V_{sp} = 0,5\text{ V}$  waren die  $I$  Daten zu gering, um sie adäquat auswerten zu können. Für die Spannung  $V_{sp} = 1,5\text{ V}$  konnte ein  $\Xi = -3,83 \frac{\text{Hz}}{\text{nA}}$  bestimmt werden. Um höhere Stromwerte für die geringeren Spannungen zu erhalten, müsste die Spitze näher an die Probe gebracht werden. Dies war allerdings aufgrund der Reaktivität der Probenoberfläche wieder nicht möglich. Es lässt sich zusammenfassen, dass eine Kontrastinversion auf der Si(100) Oberfläche zu beobachten ist. Allerdings ist eine weitere Untersuchung der genauen Mechanismen auf dieser Oberfläche notwendig.

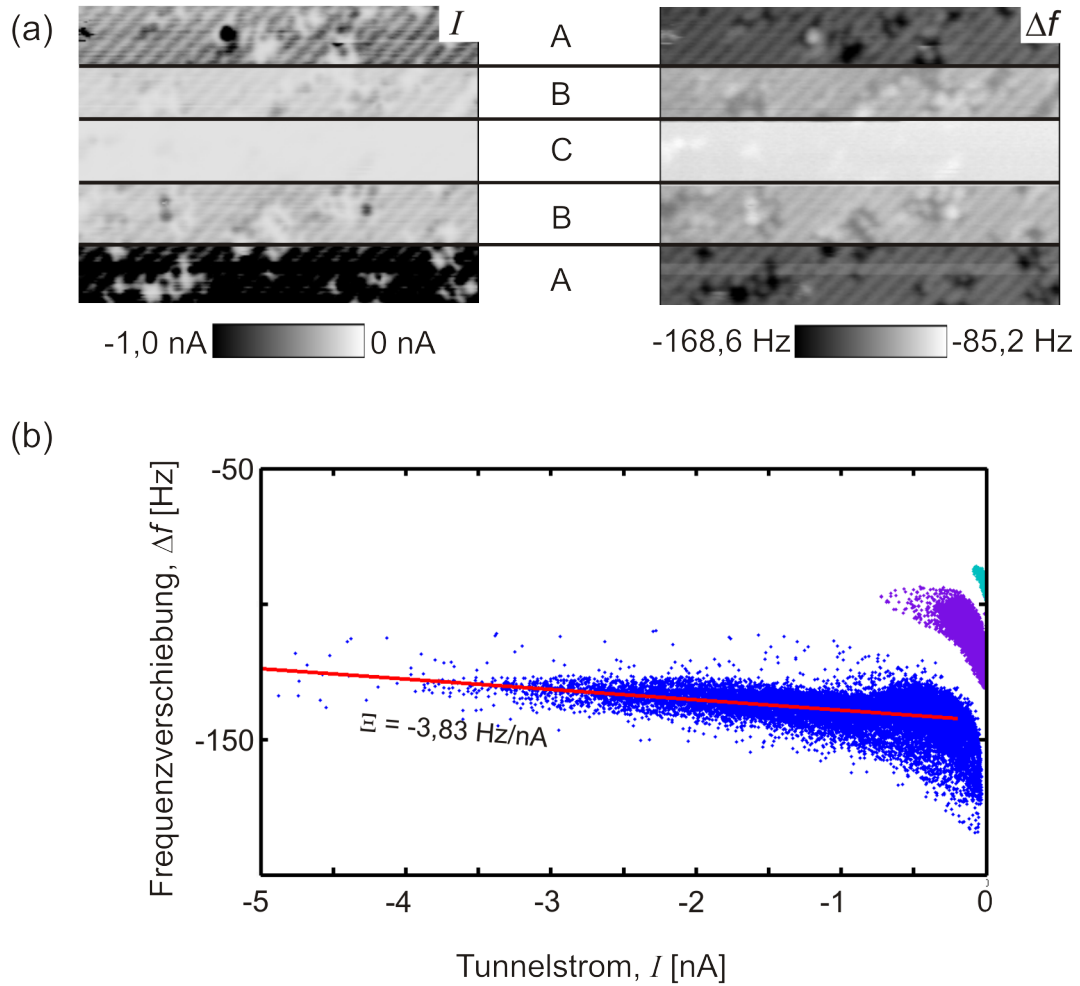


Abbildung 7.3:  $I$  und  $\Delta f$  Daten der Si(100) Oberfläche zur Untersuchung der Abhängigkeit zwischen  $\Xi$  und  $V_{sp}$ . **A**:  $V_{sp}=1,5$  V (blau), **B**:  $V_{sp}=1,0$  V (lila), **C**:  $V_{sp}=0,5$  V (grün). Für die Spannungen  $V_{sp}=1,0$  V und  $V_{sp}=0,5$  V waren die Tunnelstromwerte zu niedrig, um  $\Xi$  zu bestimmen. Bei  $V_{sp}=1,5$  V ergibt sich  $\Xi = -3,83 \frac{\text{Hz}}{\text{nA}}$ . RT Daten,  $15 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ ,  $A \approx 400 \text{ pm}$ ,  $f_0 = 18\,528 \text{ Hz}$ .

# Literaturverzeichnis

- [1] MOORE, G.E.: *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics, 38(8):114, April 1965.
- [2] INTEL CORPORATION, 2200 MISSION COLLEGE BLVD., SANTA CLARA CA 95054-1549 USA: *Pressemeldung: Intel 22nm Technology*. <http://www.intel.com>, 21.06.2012.
- [3] FUECHSLE, M., J.A. MIWA, S. MAHAPATRA, H. RYU, S. LEE, O. WARSCHKOW, L.C.L. HOLLENBERG, G. KLIMECK und M.Y. SIMMONS: *A single-atom transistor*. Nature Nanotechnology, 7(4):242, Februar 2012.
- [4] TERNES, M., C. GONZÁLEZ, C.P. LUTZ, P. HAPALA, F.J. GIESSIBL, P. JELÍNEK und A.J. HEINRICH: *Interplay of Conductance, Force, and Structural Change in Metallic Point Contacts*. Physical Review Letters, 106(1):1–4, Januar 2011.
- [5] SUN, Y., H. MORTENSEN, S. SCHÄR, A.-S. LUCIER, Y. MIYAHARA, P. GRÜTTER und W.A. HOFER: *From tunneling to point contact: Correlation between forces and current*. Physical Review B, 71(19):1–4, Mai 2005.
- [6] HERZ, M., F.J. GIESSIBL und J. MANNHART: *Probing the shape of atoms in real space*. Phys. Rev. B, 68(4):045301, Juli 2003.
- [7] GIESSIBL, F. J.: *Subatomic Features on the Silicon (111)-(7×7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy*. Science, 289(5478):422–425, Juli 2000.

- [8] TEMIROV, R., S. SOUBATCH, O. NEUCHEVA, A.C. LASSISE und F.S. TAUTZ: *A novel method achieving ultra-high geometrical resolution in scanning tunnelling microscopy*. New J. Phys., 10(5):053012, Mai 2003.
- [9] GROSS, L., F. MOHN, N. MOLL, P. LILJEROTH und G. MEYER: *The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy*. Science, 325(5944):1110–4, August 2009.
- [10] STROSCIO, J.A. und D.M. EIGLER: *Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope*. Science, 254(5036):1319, November 1991.
- [11] TERNES, M., 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(5866):1066–9, Februar 2008.
- [12] BARTELS, L., G. MEYER und K.-H. RIEDER: *Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast*. Appl. Phys. Lett., 71(2):213–215, Juli 1997.
- [13] SUGIMOTO, Y., P. POU, M. ABE, P. JELÍNEK, R. PÉREZ, S. MORITA und O. CUSTANCE: *Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy*. Nature, 446(7131):64–7, März 2007.
- [14] MOLITOR, S., P. GÜTHNER und T. BERGHAUS: *Contrast inversion in dynamic force microscopy on silicon(111)-7x7 and gold(111) 23*. Applied Surface Science, 140(3-4):276–280, Februar 1999.
- [15] ARAI, T. und M. TOMITORI: *Bias dependence of Si(111)-7x7 images observed by noncontact atomic force microscopy*. Applied Surface Science, 157(4):207–211, April 2000.
- [16] ARAI, T. und M. TOMITORI: *Simultaneous Imaging of Tunneling Current Variation by Noncontact Atomic Force Microscopy in Ultrahigh Vacuum*. Japanese Journal of Applied Physics, 39(Part 1, No. 6B):3753–3757, Juni 2000.



- [17] GUGGISBERG, M., O. PFEIFFER, S. SCHÄR, V. BARWICH, M. BAMMERLIN, CH. LOPPACHER, R. BENNEWITZ, A. BARATOFF und E. MEYER: *Contrast inversion in nc-AFM on Si(111)  $7\times 7$  due to short-range electrostatic interactions*. Applied Physics A Materials Science & Processing, 72(S1):S19–S22, März 2001.
- [18] ÖZER, H.Ö., S.J. O'BRIEN und J.B. PETHICA: *Local force gradients on Si(111) during simultaneous scanning tunneling/atomic force microscopy*. Applied Physics Letters, 90(13):133110, März 2007.
- [19] CHEN, C.J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 2. Auflage, 2008.
- [20] MORITA, S., R. WIESENDANGER und E. MEYER: *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1. Auflage, 2002.
- [21] HOFER, W.A., A.S. FOSTER und A.L. SHLUGER: *Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale*. October, 75(4):1287–1331, 2003.
- [22] GIESSIBL, F.J.: *Advances in atomic force microscopy*. Reviews of Modern Physics, 75(3):949–983, Juli 2003.
- [23] BINNING, G.: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, 49(1):57–61, 1982.
- [24] BINNIG, G.: *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Applied Physics Letters, 40(2):178, 1982.
- [25] BINNIG, G., H. ROHRER, CH. GERBER und E. WEIBEL:  *$7\times 7$  Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*. Physical Review Letters, 50(2):120–123, Januar 1983.
- [26] JELÍNEK, P., M. ŠVEC, P. POU, R. PÉREZ und V. CHÁB: *Tip-Induced Reduction of the Resonant Tunneling Current on Semiconductor Surfaces*. Physical Review Letters, 101:176101, Oktober 2008.

- [27] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 5/1*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 5. Auflage, 2004.
- [28] SCHWABL, F.: *Quantenmechanik (QM I): Eine Einführung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 7. Auflage, 2007.
- [29] BARDEEN, J.: *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*. Physical Review Letters, 6(2):57–59, Januar 1961.
- [30] TERSOFF, J. und D.R. HAMANN: *Theory of the scanning tunneling microscope*. Physical Review B, 31(2):805–813, Januar 1985.
- [31] BINNIG, G. und C.F. QUATE: *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 56(9):930–933, März 1986.
- [32] BINNIG, G., CH. GERBER, E. STOLL, T.R. ALBRECHT und C.F. QUATE: *Atomic resolution with atomic force microscope*. Surface Science, 189-190:1–6, Oktober 1987.
- [33] ALBRECHT, T.R., P. GRÜTTER, D. HORNE und D. RUGAR: *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. Journal of Applied Physics, 69(2):668, 1991.
- [34] GIESSIBL, F.J.: *Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy*. Physical Review B, 56(24):16010–16015, Dezember 1997.
- [35] GIESSIBL, F.J., S. HEMBACHER, M. HERZ, CH. SCHILLER und J. MANNHART: *Stability considerations and implementation of cantilevers allowing dynamic force microscopy with optimal resolution: the qPlus sensor*. Nanotechnology, 15(2):S79–S86, 2004.
- [36] WELKER, J. und F.J. GIESSIBL: *Force Microscopy with Light-Atom Probes*. Science, 336(6080):444–449, April 2012.
- [37] GUGGISBERG, M., M. BAMMERLIN, CH. LOPPACHER, O. PFEIFFER, A. ABDURIXIT, V. BARWICH, R. BENNEWITZ, A. BARATOFF, E. MEYER und H.J. GÜNTHERODT: *Separation of interactions by noncontact force microscopy*. Phys. Rev. B, 61(16):11151, April 2000.

- [38] MORSE, P.: *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*. Physical Review, 34(1):57–64, Juli 1929.
- [39] PÉREZ, R. und M.C. PAYNE: *Role of Covalent Tip-Surface Interactions in Noncontact Atomic Force Microscopy on Reactive Surfaces*. Physical Review Letters, 78(4):678–681, 1997.
- [40] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle, Festkörper*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2.,überarb Auflage, 2000.
- [41] ISRAELACHVILI, J.N.: *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press Inc., 3. Auflage, 2011.
- [42] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik, year = 2002*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2.,überarb Auflage.
- [43] HUDLET, S., M. SAINT JEAN, C. GUTHMANN und J. BERGER: *Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface*. The European Physical Journal B, 2(1):5–10, April 1998.
- [44] NONNENMACHER, M., M.P. O’BOYLE und H.K. WICKRAMASINGHE: *Kelvin probe force microscopy*. Applied Physics Letters, 58(25):2921, 1991.
- [45] BACHMANN, R.: *Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von Silizium*. Physik der kondensierten Materie, 8(1):31–57, 1968.
- [46] SUGIMOTO, Y., Y. NAKAJIMA, D. SAWADA, K. MORITA, M. ABE und S. MORITA: *Simultaneous AFM and STM measurements on the Si(111)-(7x7) surface*. Physical Review B, 81(24):1–9, Juni 2010.
- [47] MICRO CRYSTAL AG, MÜHLESTRASSE 14, 2540 GRENCHEN SCHWEIZ: *Datenblatt DS26 - Tuning Fork E158*. <http://www.mcrystal.ch/CMSPages>, 01.02.2012.
- [48] GIESSIBL, F.J.: *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*. Applied physics letters, 3956(1998):1–4, 1998.

- [49] EKVALL, I., E. WAHLSTRÖM und D. CLAEISSON: *Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM*. Measurement Science and Technology, 11(10):11–18, 1999.
- [50] SMOLKA, M.: *Minimierung des Bildrauschens in der dynamischen Rasterkraftmikroskopie*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2008.
- [51] TIMOSHENKO, S.: *Strength of Materials*. D. Van Nostrand Company, 2. Auflage, 1941.
- [52] GIESSIBL, F.J., 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*. Phys. Rev. B, 84(12):1–15, September 2011.
- [53] SIMON, G.H. und M. HEYDE: *Recipes for cantilever parameter determination in dynamic force spectroscopy: spring constant and amplitude*. Nanotechnology, 255503, 2007.
- [54] DUSCHL, M.: *Rastersondenmikroskopie an Graphen*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2010.
- [55] STANDARDS, NATIONAL INSTITUTE OF und TECHNOLOGY: *The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty*, 01.06.2012. <http://physics.nist.gov>, 01.06.2012.
- [56] SCHMID, M., J. MANNHART und F.J. GIESSIBL: *Searching atomic spin contrast on nickel oxide (001) by force microscopy*. Physical Review B, 77(4):1–6, Januar 2008.
- [57] WUTSCHER, T. und F.J. GIESSIBL: *Note: In situ cleavage of crystallographic oriented tips for scanning probe microscopy*. Review of Scientific Instruments, 82(2):026106, Februar 2011.
- [58] WUTSCHER, T.: *In situ Präparation von kristallographisch orientierten Spitzen in der Rasterkraftmikroskopie*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2007.

- [59] HOFMANN, T., J. WELKER und F.J. GIESSIBL: *Preparation of light-atom tips for scanning probe microscopy by explosive delamination*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 28(3):C4E28, 2010.
- [60] SCHULTZ, R.A., M.C. JENSEN und R.C. BRADT: *Single crystal cleavage of brittle materials*. Int. Journal of Fracture, 65(4):291–312, 1994.
- [61] TUNG, R.C., T. WUTSCHER, D. MARTINEZ-MARTIN, R.G. REIFENBERGER, F.J. GIESSIBL und A. RAMAN: *Higher-order eigenmodes of qPlus sensors for high resolution dynamic atomic force microscopy*. Journal of Applied Physics, 107(10):104508, 2010.
- [62] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 20. Auflage, 2010.
- [63] WUTSCHER, T., A.J. WEYMOUTH und F.J. GIESSIBL: *Localization of the phantom force induced by the tunneling current*. Phys. Rev. B, 85(19):195426, Mai 2012.
- [64] PARK, S.-I.: *Theories of the feedback and vibration isolation systems for the scanning tunneling microscope*. Review of Scientific Instruments, 2004(1987), 1987.
- [65] PIELMEIER, F.: *Rastersondenmikroskopie mit optimierter Kraft- und Ortsauflösung*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2010.
- [66] ELSNER, F.: *Untersuchung der Rauschgrenzen bei der Messung kleinster mechanischer Auslenkungen*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2010.
- [67] HUBER, F.: *Charakterisierung und Optimierung des Auslenkungsrauschens von Vorverstärkern für piezoelektrische Kraftsensoren*. Bachelorarbeit, Universität Regensburg, 2011.
- [68] BREITSCHAFT, M.: *Dissipationsmessung mit atomarer Auflösung mittels Rasterkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum und bei Heliumtemperatur*. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2006.

- [69] WUTSCHER, E.: *Dynamische Rasterkraftmikroskopie mit kleinen Amplituden an Luft und in Flüssigkeiten*. Dissertation, Universität Regensburg, 2011.
- [70] BOLAND, J.: *Evidence of pairing and its role in the recombinative desorption of hydrogen from the Si(100)-2x1 surface*. Physical Review Letters, 67(12):1539–1542, September 1991.
- [71] HAMERS, R., R. TROMP und J. DEMUTH: *Surface Electronic Structure of Si (111)-(7x7) Resolved in Real Space*. Physical Review Letters, 56(18):1972–1975, Mai 1986.
- [72] TROMP, R., R. HAMERS und J. DEMUTH: *Si(001) Dimer Structure Observed with Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, 55(12):1303–1306, September 1985.
- [73] BOLAND, J.: *Structure of the H-saturated Si(100) surface*. Physical Review Letters, 65(26):3325–3328, Dezember 1990.
- [74] BOLAND, J.: *Role of bond-strain in the chemistry of hydrogen on the Si(100) surface*. Surface Science, 261(1-3):17–28, Januar 1992.
- [75] SUTOH, A., Y. OKADA, S. OHTA und M. KAWABE: *Cracking Efficiency of Hydrogen with Tungsten Filament in Molecular Beam Epitaxy*. Japanese Journal of Applied Physics, 34(Part 2, No. 10B):L1379–L1382, Oktober 1995.
- [76] WELKER, J.: *Höchstauflösende Kraftmikroskopie mit subatomar definierten Bindungszuständen*. Dissertation, Universität Regensburg, 2012.
- [77] APPELBAUM, J.A., G.A. BARAFF, D.R. HAMANN, H.D. HAGSTRUM und T. SAKURAI: *Hydrogen chemisorption on the 100 (2x1) surfaces of Si and Ge*. Surface Science, 70(1):654–673, Januar 1978.
- [78] SCHLIER, R.E. und H.E. FARNSWORTH: *Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon*. Journal of Chemical Physics, 30(4):917, 1959.

- [79] TAKAYANAGI, K. AND TANISHIRO, Y. AND TAKAHASHI, M. AND TAKAHASHI, S.: *Structural analysis of Si(111)-7x7 by UHV transmission electron diffraction and microscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 3(1502), 1985.
- [80] BROMMER, K., M. NEEDELS, B. LARSON und J.D. JOANNOPOULOS: *Ab initio theory of the Si(111)-(7x7) surface reconstruction: A challenge for massively parallel computation*. Physical Review Letters, 68(9):1355–1358, März 1992.
- [81] NORTHRUP, J.: *Origin of surface states on Si(111)(7x7)*. Physical Review Letters, 57(1):154–154, Juli 1986.
- [82] MAUERER, M., I. SHUMAY, W. BERTHOLD und U. HÖFER: *Ultrafast carrier dynamics in Si(111)7x7 dangling bonds probed by time-resolved second-harmonic generation and two-photon photoemission*. Physical Review B, 73(24):1–8, Juni 2006.
- [83] LOSIO, R., K. ALTMANN und F. HIMPSEL: *Fermi surface of Si(111)7x7*. Physical Review B, 61(16):10845–10853, April 2000.
- [84] EASTMAN, D.E., F.J. HIMPSEL und J.F. VAN DER VEEN: *Similarity between the Si(111)-(7x7) and impurity-stabilized Si(111)-(1x1) surfaces*. Solid State Communications, 35(4):345–347, Juli 1980.
- [85] CHADI, D.J.: *Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces*. Physical Review Letters, 43(1):43–47, Juli 1979.
- [86] OKAMOTO, M., T. YOKOYAMA, T. UDA und K. TAKAYANAGI: *Strain effects of missing dimer defects on dimer buckling of the Si(100) surface*. Phys. Rev. B, 62(19):12 927, Juni 2000.
- [87] HOLLAND, B.W., C.B. DUKE und A. PATON: *The atomic geometry of Si(100)-(2x1) revisited*. Surface Science Letters, 140(2):L269–L278, Mai 1984.
- [88] RAMSTAD, A., G. BROCKS und P. KELLY: *Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction*. Physical Review B, 51(20):14504–14523, Mai 1995.

- [89] LEE, S.M. und Y.H. LEE: *Electronic structures of hydrogenated Si(001) surfaces*. Surface Science, 347(3):329–336, Februar 1996.
- [90] CHEN, D. und J. BOLAND: *Chemisorption-induced disruption of surface electronic structure: Hydrogen adsorption on the Si(100)-2x1 surface*. Physical Review B, 65(16):1–5, April 2002.
- [91] KOO, J.-Y., J.-Y. YI, C. HWANG, D.-H. KIM, G. LEE und S. LEE: *Basic structure of the kinked monatomic steps on the Si(001) surface*. Physical Review B, 57(15):8782–8785, April 1998.
- [92] HAMERS, R.J.: *Determination of the local electronic structure of atomic-sized defects on Si(001) by tunneling spectroscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 7(4):2854, Juli 1989.
- [93] YU, S.-Y., H. KIM und J.-Y. KOO: *Extrinsic Nature of Point Defects on the Si(001) Surface: Dissociated Water Molecules*. Physical Review Letters, 100(3):1–4, Januar 2008.
- [94] NISHIZAWA, M., T. YASUDA, S. YAMASAKI, K. MIKI, M. SHINOHARA, N. KAMAKURA, Y. KIMURA und M. NIWANO: *Origin of type-C defects on the Si(100)-(2x1) surface*. Physical Review B, 65(16):2–5, März 2002.
- [95] RAZA, H.: *Theoretical study of isolated dangling bonds, dangling bond wires, and dangling bond clusters on a H:Si(001)-(2x1) surface*. Physical Review B, 76(4):1–8, Juli 2007.
- [96] MCELLISTREM, M., G. HAASE, D. CHEN und R.J. HAMERS: *Electrostatic Sample-Tip Interactions in the Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. Lett., 70(16):2471, April 1993.
- [97] BELLEC, A., D. RIEDEL und G. DUJARDIN: *Electronic properties of the n-doped hydrogenated silicon (100) surface and dehydrogenated structures at 5 K*. Physical Review B, 80(24):1–6, Dezember 2009.
- [98] WEYMOUTH, A.J., T. WUTSCHER, J. WELKER, T. HOFMANN und F.J. GIESSIBL: *Phantom Force Induced by Tunneling Current: A Characterization on Si(111)*. Physical Review Letters, 106(22):1–4, Juni 2011.



- [99] HEMBACHER, S., F.J. GIESSIBL und J. MANNHART: *Force Microscopy with Light-Atom Probes*. Science, 305(5682):380–383, Juli 2004.
- [100] SADEWASSER, S., P. JELÍNEK, C.-K. FANG, O. CUSTANCE, Y. YAMADA, Y. SUGIMOTO, M. ABE und S. MORITA: *New Insights on Atomic-Resolution Frequency-Modulation Kelvin-Probe Force-Microscopy Imaging of Semiconductors*. Phys. Rev. Lett., 103(26):S19–S22, Dezember 2009.
- [101] GUGGISBERG, M., O. PFEIFFER, S. SCHÄR, V. BARWICH, M. BAMMERLIN, C. LOPPACHER, R. BENNEWITZ, A. BARATOFF und E. MEYER: *Contrast inversion in nc-AFM on Si(111)-7x7 due to short-range electrostatic interactions*. Applied Physics A, 72(7):S19–S22, März 2001.
- [102] MERRIAM-WEBSTER, INC., 47 FEDERAL STREET P.O. BOX 281 SPRINGFIELD-MA 01102 USA: *Wörterbucheintrag, Merriam-Webster Online Dictionary*. <http://www.merriam-webster.com>, 01.06.2012.
- [103] PERSSON, B.: *Electronic conductivity of Si(111)-7x7*. Physical Review B, 34(8):5916–5917, Oktober 1986.
- [104] HASEGAWA, S. und S. INO: *Surface structures and conductance at epitaxial growths of Ag and Au on the Si(111) surface*. Physical Review Letters, 68(8):1192–1195, Februar 1992.
- [105] HASEGAWA, Y., I.-W. LYU und P. AVOURIS: *Measurement of surface state conductance using STM point contacts*. Surface Science, 357-358(96):32–37, Juni 1996.
- [106] HEIKE, S., S. WATANABE, Y. WADA und T. HASHIZUME: *Electron Conduction through Surface States of the Si(111)-(7x7) Surface*. Physical Review Letters, 81(4):890–893, Juli 1998.
- [107] YOO, K. und H. WEITERING: *Electrical conductance of reconstructed silicon surfaces*. Physical Review B, 65(11):1–11, März 2002.
- [108] TANIKAWA, T., K. YOO, I. MATSUDA, S. HASEGAWA und Y. HASEGAWA: *Nonmetallic transport property of the Si(111)7x7 surface*. Physical Review B, 68(11):1–4, September 2003.

- [109] WELLS, J., J. KALLEHAUGE, T. HANSEN und PH. HOFMANN: *Disentangling Surface, Bulk, and Space-Charge-Layer Conductivity in Si(111)-(7x7)*. Physical Review Letters, 97(20):1–4, November 2006.
- [110] D'ANGELO, M., K. TAKASE, N. MIYATA, T. HIRAHARA, S. HASEGAWA, A. NISHIDE, M. OGAWA und I. MATSUDA: *Conductivity of the Si(111)7x7 dangling-bond state*. Physical Review B, 79(3):1–6, Januar 2009.
- [111] OLSSON, L., N. LIN, V. YAKIMOV und R. ERLANDSSON: *A method for in situ characterization of tip shape in ac-mode atomic force microscopy using electrostatic interaction*. J. Appl. Phys., 84(8):4060–4064, Juli 1998.
- [112] HÖLSCHER, H., U.D. SCHWARZ und R. WIESENDANGER: *Calculation of the frequency shift in dynamic force microscopy*. Applied Surface Science, 140(3-4):344–351, Februar 1999.
- [113] FEENSTRA, R.M., Y. DONG, M.P. SEMTSIV und W.T. MASSELINK: *Influence of tip-induced band bending on tunnelling spectra of semiconductor surfaces*. Nanotechnology, 18(4):044015, Januar 2007.
- [114] FEENSTRA, R.M.: *Electrostatic potential for a hyperbolic probe tip near a semiconductor*. J. Vac. Sci. Technol. B, 21(12):2080, September 2003.

# Danksagung

Zuallererst möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. F.J. Giessibl herzlich danken, an dessen Lehrstuhl ich diese Arbeit machen durfte und der mit seiner Expertise stets zur Verfügung stand. Danken möchte ich auch für meine Exkursion in die USA.

Bei Prof. Dr. J. Zweck möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau Elisabeth, welche immer ein offenes Ohr für mich hatte.

Höchsten Dank habe ich auch Ph.d. Alfred J. Weymouth auszusprechen, der mich während dieser Arbeit mitbetreut hat und viele Stunden mit mir an der UHV Anlage und mit Diskussionen über die erworbenen Messdaten verbracht hat. Sein Können, vorallem mit der Software Matlab, haben bei mir Bewunderung und den Ansporn geweckt, mehr auf diesem Gebiet dazuzulernen.

Freundlichsten Dank auch an Joachim Welker und Thomas Hofmann für das Messen und das Bereitstellen der Daten von der Tieftemperatur-UHV Anlage.

Auch vielen Dank an den Lehrstuhl von Prof. Dr. D. Weiss. Mit Hilfe seiner Mitarbeiter, vorallem Silvia Minke, konnten wunderschöne SEM Aufnahmen gemacht werden.

Maximilian Schneiderbauer und Florian Pielmeier danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und für ein sehr angenehmes Arbeitsklima.

Matthias Emmrich und Daniel Meuer danke ich als Zimmerkollege für die schöne Zeit und wünsche beiden noch viel Erfolg bei ihrer Arbeit.

Dank gilt auch allen anderen Mikroskopikern des Lehrstuhls, die wesentlich zu einer produktiven und freundlichen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben.

Anja Merkel und Dieter Heer habe ich sehr oft, sehr kurzfristig mit Aufträgen konfrontiert, die mit vollster Zufriedenheit und unkompliziert bearbeitet wurden. Vielen Dank für die technische Hilfe.

Ebenso möchte ich dem Chemielaboranten Joachim Rewitzer für die Beihilfe zur Lösung chemischer Probleme danken.

Prof. Dr. T. Petereins sowie den beiden Ingenieuren Frank Steckler und Jürgen Kolouch obliegt mein Dank durch die uneingeschränkte Möglichkeit auf Arbeitsgeräte der Hochschule für angewandte Wissenschaften in Regensburg zurückzugreifen.

Zum Schluß ist es mir ein großes Anliegen meinen Eltern und meiner Schwester zu danken, die mich die letzten Jahre ebenso unterstützt haben.