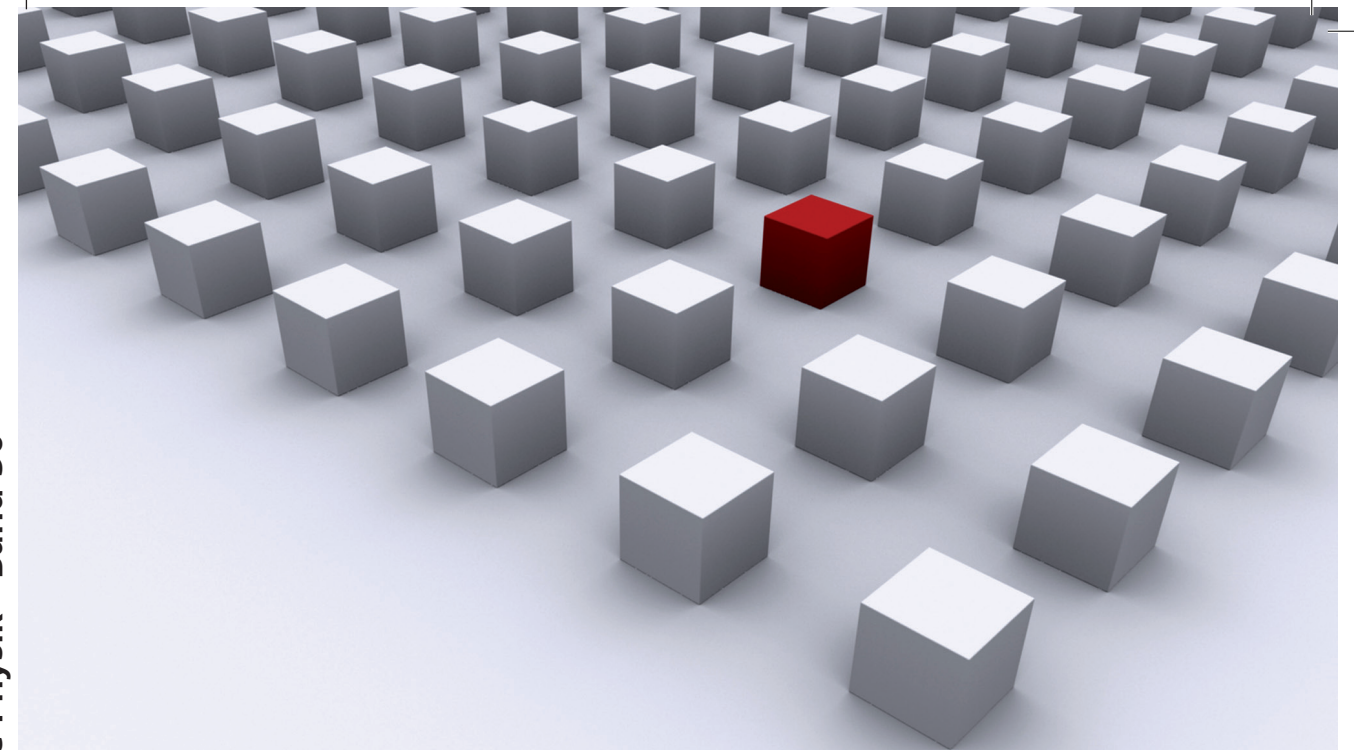


Rastersondenmikroskopie ist heute eine wichtige analytische Methode in der Oberflächenphysik. Im Rastersondenmikroskop wird eine atomar scharfe Spitze in einem Abstand von wenigen hundert Pikometer über eine Probe geführt und die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe gemessen. Hochauflösende Rasterkraftmikroskopie ist in der Lage subatomare Strukturen abzubilden. In dieser Arbeit wird eine Methode zur Charakterisierung des Bindungszustands der Spitze vorgestellt. Dafür wird die Entwicklung der chemischen Bindungskraft zwischen einem Wolfram-Spitzenatom und einem Kohlenmonoxid-Molekül quantitativ untersucht. Je nach Orientierung der Wolfram-Spitze zeigt sich eine subatomare Winkelabhängigkeit der Bindungskraft. Die Orientierung der Spitze kann verändert werden, um einen Bindungszustand mit einer bestimmten Symmetrie zu erhalten. Mit dieser Methode wird der Einfluss des Bindungszustands auf die Kraftmessung an einer Silizium-Probe untersucht.

Dissertationsreihe Physik - Band 30



Joachim Welker

Höchstauflösende Kraftmikroskopie mit subatomar definierten Bindungszuständen

Universitätsverlag Regensburg

Universitätsverlag Regensburg



Universität Regensburg

Joachim Welker

30
Dissertationsreihe
Physik



Joachim Welker



Höchstaflösende Kraftmikroskopie
mit subatomar definierten
Bindungszuständen

Höchstauflösende Kraftmikroskopie mit subatomar definierten Bindungszuständen

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

Dipl. Phys. Joachim Welker
Delmenhorst
2012

Die Arbeit wurde von Prof. Dr. Franz J. Gießibl angeleitet.
Das Promotionsgesuch wurde am 21.05.2012 eingereicht.
Das Promotionskolloquium fand am 14.12.2012 statt.

Prüfungsausschuss: Vorsitzende: Prof. Dr. Milena Grifoni
1. Gutachter: Prof. Dr. Franz J. Gießibl
2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Schüller
weiterer Prüfer: Prof. Dr. Christian H. Back



Dissertationsreihe der Fakultät für Physik der Universität Regensburg, Band 30

Herausgegeben vom Präsidium des Alumnivereins der Physikalischen Fakultät:
Klaus Richter, Andreas Schäfer, Werner Wegscheider, Dieter Weiss

Joachim Welker

**Höchstauflösende Kraftmikroskopie
mit subatomar definierten
Bindungszuständen**

Universitätsverlag Regensburg

Bibliografische Informationen der Deutschen Bibliothek.
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation
in der Deutschen Nationalbibliografie. Detaillierte bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Auflage 2013

© 2013 Universitätsverlag, Regensburg

Leibnizstraße 13, 93055 Regensburg

Konzeption: Thomas Geiger

Umschlagentwurf: Franz Stadler, Designcooperative Nittenau eG

Layout: Joachim Welker

Druck: Docupoint, Magdeburg

ISBN: 978-3-86845-096-5

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags ist es
nicht gestattet, dieses Buch oder Teile daraus auf fototechnischem oder
elektronischem Weg zu vervielfältigen.

Weitere Informationen zum Verlagsprogramm erhalten Sie unter:
www.univerlag-regensburg.de

Höchstauflösende Kraftmikroskopie mit subatomar definierten Bindungszuständen
Joachim Welker, 2012

Höchstauflösende Kraftmikroskopie mit subatomar definierten Bindungszuständen



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

vorgelegt von
Herrn Dipl. Phys. Joachim Welker
aus
Delmenhorst
im Jahr 2012

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

Das Promotionsgesuch wurde am 21.05.2012 eingereicht.

Das Promotionskolloquium fand am 14.12.2012 statt.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzende: Prof. Dr. Milena Grifoni

1. Gutachter: Prof. Dr. Franz J. Gießibl

2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Schüller

weiterer Prüfer: Prof. Dr. Christian H. Back

Anstatt einer Widmung:

„If, in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generations of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words? I believe it is the atomic hypothesis (or the atomic fact, or whatever you wish to call it) that all things are made of atoms – little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another. In that one sentence, you will see, there is an enormous amount of information about the world, if just a little imagination and thinking are applied.“

Richard Feynman: The Feynman Lectures on Physics, Vol I
(Pearson/Addison-Wesley, 1963), Seite 1-2

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Rastersondenmikroskopie	5
2.1. Rastertunnelmikroskopie	5
2.2. Rasterkraftmikroskopie	7
2.2.1. Langreichweitige elektrostatische und van-der-Waals-Kräfte . .	7
2.2.2. Kurzreichweitige Kräfte	9
2.2.3. Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie	11
2.3. Funktionsprinzip eines kombinierten AFM/STM	13
3. Kraftentfaltung	17
3.1. Kraftentfaltung für diskrete Daten	17
3.1.1. Sader-Jarvis-Methode der Kraftentfaltung	17
3.1.2. Matrix-Methode der Kraftentfaltung	19
3.1.3. Bemerkungen zur Implementierung	20
3.1.4. Potenzial und laterale Kraft	21
3.2. Vergleich der Entfaltungsmethoden	21
3.2.1. Methodik des Vergleichs	22
3.2.2. Ergebnisse für das Morse-Kraftgesetz	24
3.2.3. Ergebnisse für das Lennard-Jones-Kraftgesetz	26
3.2.4. Diskussion	27
3.3. Sonstige Einflüsse auf die Entfaltung	30
4. Aufbau und Messtechnik	33
4.1. qPlus-Sensor	33
4.1.1. Sensitivität des qPlus-Sensors	34
4.1.2. Anwendung des Äquipartitionstheorems auf Quarzstimmgabeln	36
4.1.3. Anwendung des Äquipartitionstheorems auf qPlus-Sensoren bei kryogenen Temperaturen	40

4.2.	Omicron Tieftemperatur qPlus AFM/STM	42
4.2.1.	Präparationskammer	42
4.2.2.	Mikroskop und Analysekammer	44
4.3.	Feldionenmikroskop	45
4.3.1.	Grundlagen der Bildformation	46
4.3.2.	Aufbau	48
4.3.3.	Aufnahme eines Feldionenmikroskop-Bildes	53
4.3.4.	Charakterisierung der atomaren Struktur einer Spitze	54
5.	Winkelabhängigkeit der chemischen Bindung	57
5.1.	Eigenschaften des Probensystems CO auf Cu(111)	58
5.1.1.	Laterale Federkonstante von CO auf Cu(111)	58
5.2.	Experimentelle Details	60
5.2.1.	Präparation der Probe	60
5.2.2.	Präparation der Sensoren	61
5.2.3.	Messprozedur und Datenanalyse	62
5.3.	Ergebnisse	66
5.3.1.	Messreihe Spitze 1	66
5.3.2.	Messreihe Spitze 2	66
5.3.3.	Messreihe Spitze 3	67
5.3.4.	Messreihe Spitze 4	67
5.3.5.	Laterale Kraft für Spitze 1 bis 3	72
5.4.	Diskussion	73
5.4.1.	Spitzen mit definierter Symmetrie	73
5.4.2.	Semi-empirische Modellierung	74
5.4.3.	Manipulation	80
5.4.4.	Differentielle Tunnelstromauswertung	83
5.4.5.	Auflösung	86
6.	Einfluss der Spitze und der lokalen Umgebung auf die Kraftspektroskopie	89
6.1.	Silizium(111) in der 7×7 -Rekonstruktion	90
6.2.	Experimentelle Details	92
6.2.1.	Sensor- und Probenpräparation	92
6.2.2.	Messprozedur und Datenanalyse	92
6.3.	Ergebnisse	95
6.3.1.	Abhängigkeit vom Spitzenzustand	95
6.3.2.	Kraftunterschiede zwischen den Adatomen	97

6.4. Diskussion	102
6.4.1. Einfluss der van-der-Waals-Kraft auf nicht gleichförmigen Ober- flächen	102
6.4.2. Kontrast der chemischen Kraft	106
7. Zusammenfassung und Ausblick	109
A. Anhang	113
A.1. Implementierung der Kraftentfaltung	113
A.1.1. Sader-Jarvis-Methode	113
A.1.2. Matrix-Methode	115
A.2. Skript zur Aufnahme der Daten	117
A.3. Skript zur Auswertung der Daten	118
Literaturverzeichnis	122

1. Einleitung

Die Vorstellung, dass alle Materie aus kleinsten Teilchen, den Atomen, zusammengesetzt ist, gibt es bereits seit der Antike. Von dem griechischen Philosophen Demokrit ist folgendes Fragment erhalten: „*Nur scheinbar hat ein Ding eine Farbe, nur scheinbar ist es süß oder bitter; in Wirklichkeit gibt es nur Atome im leeren Raum*“ [1]. Heute wird der Aufbau der Materie aus Atomen mit Hilfe der Quantenmechanik beschrieben. Die gerichtete Bindung zwischen Atomen nimmt dabei eine wichtige Stellung bei der Strukturbildung in Molekülen und Kristallen ein, wie Pauling in seinem Buch über die Natur der chemischen Bindung [2] darstellt.

Die chemische Bindung stellt ein Gleichgewicht zwischen repulsiver und attraktiver Wechselwirkung zwischen Atomen dar. Bei der Bindung von mehreren Atomen hängt die Bindungsenergie im Allgemeinen vom Abstand und vom Winkel ab. Der gerichtete Charakter der atomaren Bindung spiegelt sich in den unterschiedlichen Kristallstrukturen wieder. So führt die sp^3 -Hybridisierung bei Kohlenstoff oder auch Silizium zum Diamantgitter. Auch Metalle können im Besonderen mit ungefüllten p- oder d-Schalen, wie z. B. Wolfram, stark gerichtete Bindungen haben [3]. Die meisten Metalle kondensieren in ein kubisch flächenzentriertes (engl. face-centered-cubic, fcc) oder kubisch raumzentriertes (engl. body-centered-cubic, bcc) Gitter oder in ein hexagonales Gitter mit dichtester Kugelpackung (engl. hexagonal-close-packed, hcp) [3]. Obwohl sowohl das fcc-Gitter als auch das hcp-Gitter eine dichteste Kugelpackung mit größtmöglicher Anzahl von nächsten Nachbarn sind, führt die Winkelabhängigkeit der Bindungen zu kleinen Energieunterschieden bei Strukturen mit fcc- und hcp-Gitterplätzen. Atomare Manipulation eines Cobalt-Atoms auf einer Kupfer-Oberfläche mit einem Rastertunnelmikroskop konnte direkt zeigen [4], dass das Co-Adatom einen fcc-Bindungsplatz über einem hcp-Bindungsplatz bevorzugt, obwohl das Adatom in beiden Fällen zwischen drei Cu-Atomen adsorbiert ist.

Seit der Einführung des Rastertunnelmikroskops durch Binnig und Rohrer [5] konnten viele solcher Experimente an einzelnen Atomen und Molekülen durchgeführt werden, die zuvor nicht möglich gewesen wären. Im Rastertunnelmikroskop wird eine atomar scharfe Spitze in einem Abstand von wenigen hundert Pikometer an die Probe angenähert und der quantenmechanische Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe

1. Einleitung

gemessen. Aus dem Rastertunnelmikroskop ging das Rasterkraftmikroskop hervor [6], das die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe misst. Im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop hat das Erreichen der atomaren Auflösung mit dem Rasterkraftmikroskop fast ein Jahrzehnt gedauert [7], da die kurzreichweitigen chemischen Bindungskräfte, die zum atomaren Kontrast führen, von langreichweitigen Kräften, wie z. B. der van-der-Waals-Kraft, überlagert sind.

Rastersondenmikroskope sind heutzutage wichtige analytische Instrumente in der Oberflächenphysik. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass die Messungen mit einem Rastersondenmikroskop immer eine Faltung zwischen den Eigenschaften der Sonde und der Probe sind. Beim Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop bestimmen die elektronischen Zustände von Spitze und Probe die Wechselwirkung [8]. Oft sind diese Eigenschaften der Spitze nicht gut charakterisiert, so dass die Winkelabhängigkeit des Bindungszustands nicht berücksichtigt werden kann.

Hochauflösende Rasterkraftmikroskopie ist in der Lage subatomare Strukturen abzubilden, wie in den Referenzen [9] und [10] gezeigt worden ist. In dieser Arbeit wird eine Methode zur Charakterisierung des Bindungszustandes der Spitze vorgestellt. Dafür wird die Entwicklung der chemischen Bindungskraft zwischen einem Wolfram-Spitzenatom und einem Kohlenmonoxid-Molekül quantitativ ausgewertet. Die Daten zeigen je nach Orientierung der Wolfram-Spitze eine subatomare Winkelabhängigkeit der Bindungskraft. Die Orientierung der Spitze kann gezielt in einem statistischen Prozess verändert werden, um einen Bindungszustand mit einer bestimmten Symmetrie zu erhalten. Mit solchen charakterisierten Spitzen wird der Einfluss des Bindungszustands auf die Kraftmessung an einer Silizium Probe untersucht.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt. Im Anschluss an diese Einleitung werden im zweiten Kapitel die Grundlagen der Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie vorgestellt. Im Mittelpunkt steht dabei die Methode der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie. Dabei ist die Verschiebung der Resonanzfrequenz eines Federbalkens im Kraftfeld über der Probe die direkte Observable, die proportional zum gemittelten Kraftgradienten ist. Abschließend wird die Funktionsweise eines kombinierten Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskops beschrieben.

Im dritten Kapitel werden zwei Methoden zur Entfaltung der Kraft zwischen Spitze und Probe aus der Frequenzverschiebung diskutiert. Im Besonderen wird auf die Implementation für diskrete Daten eingegangen. Die Qualität der Entfaltungsmethoden werden anhand von einfachen Modellsystemen miteinander verglichen.

Das vierte Kapitel beschreibt den verwendeten qPlus-Kraftsensor, der auf einer Quarzstimmgabel basiert, und den Aufbau des Rastersondenmikroskops. Es wird die Anwendung des Äquipartitionstheorems auf Quarzstimmgabeln und qPlus-Sensoren

diskutiert, da aus diesem wichtige Eigenschaften des Sensors und des Messsystems abgeleitet werden können. Das Rastersondenmikroskop wurde um ein Feldionenmikroskop zur Spitzencharakterisierung erweitert, auf das abschließend in diesem Kapitel eingegangen wird.

Die Winkelabhängigkeit der Bindungskraft zwischen einem auf Cu(111) adsorbierten CO-Molekül und einer Wolfram-Spitze wird im fünften Kapitel untersucht. Dafür werden dreidimensionale Datensätze des Tunnelstroms und der Kraft vorgestellt. Die Kraftdaten erlauben die Zuordnung zu bestimmten Spitzensymmetrien, die mit einem semi-empirischen Modellpotenzial beschrieben werden können. Außerdem wird eine scheinbare Winkelabhängigkeit im Tunnelstrom auf die lateralen Kräfte zwischen der Spitze und dem CO-Molekül zurückgeführt.

Im sechsten Kapitel werden Messungen auf Si(111) in der 7×7 -Rekonstruktion mit unterschiedlichen Spitzenzuständen vorgestellt. Die dreidimensionalen Datensätze der Kraft wurden mit zwei charakterisierten Wolfram-Spitzen und zwei Silizium-terminierten Spitzen aufgenommen. Es werden Unterschiede in der Kraft-Abstandsabhängigkeit über inäquivalenten Bindungsplätzen gezeigt und der Einfluss der van-der-Waals- und der chemischen Kraft mit den Messergebnissen verglichen.

Im siebten Kapitel erfolgt schließlich die Zusammenfassung der Ergebnisse und der Ausblick.

2. Grundlagen der Rastersondenmikroskopie

Das in dieser Arbeit verwendete Rastersondenmikroskop kann simultan als Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskop eingesetzt werden. Obwohl der Schwerpunkt dieser Arbeit auf dem Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope, AFM) liegt, so liefert das Rastertunnelmikroskop (engl. scanning tunneling microscope, STM) bei leitfähiger Spitze und Probe immer wichtige komplementäre Informationen. Deshalb soll im Folgenden zunächst kurz auf die Methode der Rastertunnelmikroskopie und anschließend auf die Rasterkraftmikroskopie, im Speziellen auf die Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie, eingegangen werden. Abschließend wird die Funktionsweise des kombinierten Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskops beschrieben.

2.1. Rastertunnelmikroskopie

In einem Rastertunnelmikroskop wird eine leitfähige Spitze in einen Abstand von wenigen 100 pm an eine leitfähige Probe angenähert. Die Spitze wird dabei als atomar scharf und die Probe als atomar flach angenommen. Wenn nun eine Tunnelspannung V_t zwischen Spitze und Probe angelegt wird, kann ein Tunnelstrom I_t fließen.

Der Tunnelstrom fließt auf Grund des quantenmechanischen Tunneleffekts, wie in Abb. 2.1 dargestellt ist. Demnach können Elektronen, die durch ihre Wellenfunktion ψ beschrieben werden, einen Potenzialwall durchdringen, dessen Energie höher ist als die Energie der Elektronen. In diesem Fall ist die Höhe des Potenzialwalls durch die Austrittsarbeit Φ des Spitzen- und des Probenmaterials und die Breite durch den Spitzen-Proben-Abstand gegeben. Je nach Polarität der angelegten Tunnelspannung V_t tunneln die Elektronen von der Probe in die Spitze oder umgekehrt.

Für kleine Tunnelspannungen kann der Potenzialwall als rechteckig betrachtet werden. Die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstrom lässt sich dann mit Hilfe einfacher Quantenmechanik am eindimensionalen Potenzialwall berechnen [8]:

$$I_t(z) = I_0(V_t) \exp(-2\kappa z) , \quad (2.1)$$

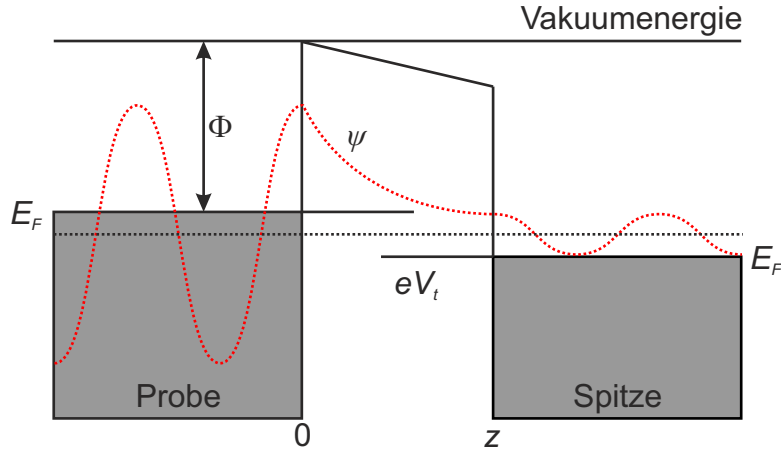


Abbildung 2.1.: Eindimensionales Tunnelmodell für Metalle (nach [8]). Die Probe und die Spitze sind metallisch, so dass die Elektronen als freies Elektronengas mit der Fermi-Energie E_F betrachtet werden können. Bei einem kleinen z -Abstand, kann die evaneszente Welle eines Probenzustandes ψ in der Spitze weiter propagieren. Durch Anlegen der Tunnelspannung V_t können die Elektronen mit einer Energie zwischen $E_F - eV_t$ und E_F in die Spitze tunneln. Dadurch wird ein Tunnelstrom I_t erzeugt, der proportional zur Tunnelspannung V_t ist.

wobei $\kappa = \sqrt{2m\Phi}/\hbar$ mit der Elektronenmasse m und dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar ist. Der Wert von I_0 hängt von der Tunnelspannung V_t und von den lokalen Zustandsdichten von Spitze und Probe (engl. local density of states, LDOS) ab. Dividiert man Gl. (2.1) durch die Tunnelspannung V_t erhält man die Gleichung für den Leitwert $G = I_t/V_t$:

$$G(z) = G_0 \exp(-2\kappa z) , \quad (2.2)$$

wobei G_0 direkt auf das Leitwertquantum beim Atom-Atom Punktkontakt referenziert werden kann. Für einen Punktkontakt von Metallatomen ergibt sich mit der Elementarladung e und dem Planckschen Wirkungsquantum h das Leitwertquantum $G_0 = 2e^2/h = (12,906 \text{ k}\Omega)^{-1}$ [8].

Eine genauere Betrachtung des Tunnelstroms mit Hilfe der Bardeen-Methode führt für kleine Temperaturen¹ zu [8]:

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV_t} \rho_S(E_F - eV_t + \epsilon) \cdot \rho_P(E_F + \epsilon) \cdot |M|^2 d\epsilon , \quad (2.3)$$

wobei $\rho_{S/P}$ die lokale Zustandsdichte der Spitze bzw. Probe und E_F die Fermi-Energie ist. Das Matrixelement $|M|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Elektron von der Spitze zur Probe tunnelt. An Gl. (2.3) ist auch ersichtlich, dass die Rolle von Spitze

¹Es muss $k_B T \ll |eV_t|$ gelten, wobei k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur ist.

und Probe vertauscht werden kann. Eine ausführliche Darstellung der Tunneltheorie kann in Referenz [8] gefunden werden.

In einem kombinierten AFM/STM wird für die Kraftmessung die Spitze in Schwingung versetzt. Daher ist der Tunnelstrom durch die sinusförmige Bewegung in z -Richtung moduliert. Die Bandbreite der Strommessung ist allerdings im Allgemeinen so niedrig, dass ein mittlerer Strom $\langle I \rangle$ gemessen wird. Für den mittleren Strom ergibt sich [11]:

$$\langle I(z) \rangle = I_{\max} \exp(-2\kappa z) \cdot I_0(2\kappa A) \cdot \exp(-2\kappa A) , \quad (2.4)$$

wobei I_{\max} der maximale Strom am unteren Umkehrpunkt der Schwingung mit Amplitude A und $I_0(\zeta)$ die modifizierte Besselfunktion erster Art [12] ist.

2.2. Rasterkraftmikroskopie

2.2.1. Langreichweitige elektrostatische und van-der-Waals-Kräfte

In der Rasterkraftmikroskopie werden Kräfte als langreichweitig bezeichnet, wenn ihre Reichweite bzw. charakteristische Längenskala λ im Nanometerbereich oder darüber liegt. Beispiele hierfür sind die elektrostatische Kraft und die van-der-Waals(vdW)-bzw. London-Kraft.

Die elektrostatischen Kräfte ergeben sich auf Grund einer Potenzialdifferenz zwischen zwei Körpern. Diese Potenzialdifferenz muss nicht zwangsläufig durch Anlegen einer Spannung an Spitze bzw. Probe erzeugt werden. Bereits die Kontaktspannung V_{CPD} zwischen zwei Materialien mit unterschiedlicher Austrittsarbeit kann zu einer signifikanten elektrostatischen Kraft führen. Im Allgemeinen kann die elektrostatische Kraft zwischen einer flachen Probe und einer Spitze beschrieben werden durch [13]:

$$F_{\text{el}}(z) = -\pi\epsilon_0(\Phi_S - \Phi_P)^2 \cdot f(z) , \quad (2.5)$$

wobei ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und $\Phi_{S/P}$ das elektrische Potential der Spitze bzw. der Probe ist. Die Funktion $f(z) \propto dC/dz$ beschreibt die Änderung der Kapazität C mit dem Abstand z zwischen Spitze und Probe und hängt von den geometrischen Parametern der Spitze ab. Für den einfachen Fall einer kugelförmigen Spitze mit Radius R erhält man $F_{\text{el}}(z) = -\pi\epsilon_0(\Phi_S - \Phi_P)^2 \cdot R/z$ unter der Annahme $z \ll R$ [14]. Die elektrostatische Kraft auf Grund der Kontaktspannung kann durch eine entgegen gepolte Tunnelspannung $V_t = -V_{\text{CPD}}$ kompensiert werden.

Der Ursprung der vdW-Kräfte ist von quantenmechanischer Natur und die all-

2. Grundlagen der Rastersondenmikroskopie

Spitzenform	m	χ
pyramidal	2	$4 \tan^2 \frac{\alpha}{2}$
konisch	2	$\pi \tan^2 \frac{\alpha}{2}$
parabolisch, sphärisch	1	$2\pi R$
keilförmig	1	$2 \tan \frac{\alpha}{2} w$
stabförmig	0	A

Tabelle 2.1.: Werte für m und χ in Abhängigkeit der Spitzenform. Der Winkel α bezeichnet den vollen Öffnungswinkel einer pyramidalen oder konische Spitze, R den Krümmungsradius einer parabolischen Spitze bzw. den Radius einer sphärischen Spitze und A die konstante Querschnittfläche eine stabförmigen Spitze, nach [17].

gemeinste Herleitung würde in den Bereich der Quantenelektrodynamik gehen [15]. Intuitiv lässt sich die Ursache der vdW-Kräften auch im semi-klassischen Bild verstehen. Ein nicht-polares Atom hat im Zeitmittel kein Dipolmoment. Trotzdem gibt es zu jeder Zeit Fluktuationen in der Elektronenverteilung im Atom, die zu einem momentanen Dipolmoment führen. Dieser momentane Dipol erzeugt ein elektrisches Feld, das wiederum ein nahes, neutrales Atom und dessen momentanes Dipolmoment polarisieren kann. Die resultierende Wechselwirkung zwischen den beiden Dipolen führt zu einer anziehenden Kraft zwischen den Atomen, die im Zeitmittel nicht verschwindet.

London hat 1930 einen einfachen Ausdruck für das vdW-Potenzial zwischen zwei Atomen mit Hilfe quantenmechanischer Störungstheorie hergeleitet [16]:

$$V_{\text{vdW}} = -\frac{C}{r^6} , \quad (2.6)$$

wobei C die London–van-der-Waals Konstante ist. In der Rasterkraftmikroskopie sind hauptsächlich die vdW-Kräfte zwischen der Spitze und der Probe relevant. Diese Kräfte können in der Kontinuumsapproximation nach Hamaker [18] behandelt werden. Dabei wird über die jeweiligen Volumina der beteiligten Körper integriert, sodass die resultierende vdW-Wechselwirkung nur noch von der Geometrie der beteiligten Körper und deren Abstand zueinander abhängt. Eine ausführliche Darstellung für verschiedene Geometrien kann z. B. in Referenz [15] gefunden werden. Es ist bemerkenswert, dass die vdW-Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomen mit $V_{\text{vdW}} \propto r^{-6}$ kurzreichweitig ist. Erst durch die Summation über viele Atome wird aus der vdW-Kraft eine langreichweitige Kraft. Für das Potenzial zwischen einer flachen Probe in der xy -Ebene und einer Spitze im Abstand z ergibt sich [17]:

$$V(z) = -\frac{A_{\text{H}}}{6\pi} \int_0^H \frac{A(h)}{(z+h)^3} dh , \quad (2.7)$$

wobei $A_{\text{H}} = \pi^2 \cdot C \cdot \rho_{\text{S}} \cdot \rho_{\text{P}}$ die Hamaker-Konstante ist, die von den Atomdichten

ρ_S und ρ_P der betrachteten Materialien von Spitze und Probe abhängt. Ihr Wert liegt im Bereich von etwa 0,1 aJ [15]. Die Querschnittsfläche $A(h)$ der Spitze in der Höhe h kann in der Form $A(h) = \chi h^m$ ausgedrückt werden. Einige Beispiele für verschiedene Spitzengeometrien und die zugehörigen χ und m sind in Tab. 2.1 zusammengestellt. Nimmt man die Spitze als unendlich hoch an, erhält man mit Gl. (2.7) und $F(z) = -dV(z)/dz$ eine vdW-Kraft von

$$F_{\text{vdW}}(z) = \begin{cases} -A_H \frac{\chi}{6\pi} z^{-3} & \text{für } m = 0 \\ -A_H \frac{\chi}{12\pi} z^{-2} & \text{für } m = 1 \\ -A_H \frac{\chi}{6\pi} z^{-1} & \text{für } m = 2 \end{cases} \quad (2.8)$$

2.2.2. Kurzreichweitige Kräfte

Unter kurzreichweitigen Kräften werden die Kräfte zusammengefasst, die eine charakteristische Längenskala λ kleiner 1 nm haben. In der Rasterkraftmikroskopie sind in erster Linie drei Arten von kurzreichweitigen Kräften zwischen Spitze und Probe relevant:

- chemische Bindungskräfte
- van-der-Waals Bindungskräfte
- elektrostatische Kräfte über einer periodischen Ladungsanordnung

Chemische Bindungen formen ein Gleichgewicht zwischen attraktiver und repulsiver Wechselwirkung zwischen den Atomen. Die chemische Bindungskraft entsteht durch den Energiegewinn bei der Überlappung der Wellenfunktionen der Valenzelektronen zweier Bindungspartner. Ein Beispiel ist die Bindung zwischen zwei H-Atomen im H_2^+ -MolekÜlion. Hier bilden die einzelnen Atomzustände ein bindendes und eine antibindendes Molekülorbital. Bei dem bindenden Orbital verringert sich die Coulomb-Energie durch die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den sich abstoßenden Kernen [3]. Die repulsive Wechselwirkung zwischen den Atomen ist bei kurzen Abständen durch das Pauli-Prinzip bestimmt, nach dem zwei Elektronen, die den gleichen Raum belegen, sich nicht im gleichen Quantenzustand befinden können. Das semi-empirische Morse-Potenzial [19]

$$V_M(z) = -E_{\text{bond}} \left[2 e^{-(z-\sigma)/\lambda} - e^{-2(z-\sigma)/\lambda} \right] \quad (2.9)$$

ist eine Näherung für das Potenzial eines zweiatomigen Moleküls als Funktion des Abstandes z der Atome. Die beiden Terme beschreiben den attraktiven und den

2. Grundlagen der Rastersondenmikroskopie

repulsiven Wechselwirkungsanteil mit einer Abklinglänge λ für den attraktiven Zweig und $\lambda/2$ für den repulsiven Zweig. Im Gleichgewichtsabstand σ erreicht das Potenzial das Minimum der Bindungsenergie E_{bond} . Das Morse-Kraftgesetz wird aus dem Morse-Potenzial abgeleitet:

$$F_M(z) = -\frac{2E_{\text{bond}}}{\lambda} \left[e^{-(z-\sigma)/\lambda} - e^{-2(z-\sigma)/\lambda} \right] . \quad (2.10)$$

Für Atome die keine starke kovalente Bindung eingehen, wie z. B. Edelgase, kann der attraktive Zweig der Bindung durch die vdW-Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomen Gl. (2.6) beschrieben werden. Der repulsive Zweig ergibt sich wieder aus der Pauli-Abstoßung. Zur Beschreibung einer solchen Wechselwirkung kann das Lennard-Jones-Potenzial verwendet werden [20]. Im Gegensatz zum Morse-Potenzial hat das Lennard-Jones-Potenzial nur zwei Parameter, den Gleichgewichtsabstand σ und die Bindungsenergie E_{bond} :

$$V_{\text{LJ}}(z) = -E_{\text{bond}} \left[2 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} \right] . \quad (2.11)$$

Der Exponent 12 für den repulsiven Zweig hat keine direkte physikalische Bedeutung, sondern wird aus Symmetriegründen verwendet. Das Lennard-Jones-Kraftgesetz wird wieder aus dem Potenzial abgeleitet:

$$F_{\text{LJ}}(z) = -12 \frac{E_{\text{bond}}}{\sigma} \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^7 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{13} \right] . \quad (2.12)$$

Bei Ionenkristallen dominiert die elektrostatische Ionenbindung. Die Ionenkristalle bestehen aus einer periodische Anordnung von positiven und negativen Ionen. Die Kraft auf eine polarisierbare Spitze hängt von dem elektrostatischen Feld E über der Probe ab [21]. In Referenz [22] wurde gezeigt, das der dominierende Betrag zum elektrostatischen Feld E in z -Richtung gegeben ist durch

$$E \propto \exp(-2\pi z/a) , \quad (2.13)$$

wobei a die Periodizität der Ladungen ist. Auf Grund der kleinen Gitterkonstanten a in Kristallen im Bereich weniger 100 pm ist die Einhüllende des elektrostatischen Feldes über der Ionenkristalloberfläche kurzreichweitig. Damit ist auch die Kraft zwischen Spitze und Probe über einer periodischen Ladungsanordnung kurzreichweitig.

2.2.3. Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie

In der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie (engl. frequency modulation atomic force microscopy, FM-AFM) wird ein Federbalken (engl. cantilever) mit einer atomar feinen Spitze als Sonde verwendet. Ohne externe Krafteinwirkung schwingt der Federbalken bei seiner freien Resonanzfrequenz f_0 . Im Kraftfeld F_{ts} zwischen Spitze und Probe verschiebt sich die Resonanzfrequenz um Δf . Der Kraftgradient ist entsprechend gegeben durch $k_{ts}(z) = -dF_{ts}(z)/dz$. Wenn der Kraftgradient über den Bereich der Schwingung konstant ist, wie es näherungsweise bei kleinen Schwingungsamplituden der Fall ist, kann die momentane Resonanzfrequenz mit Hilfe einer effektiven Federkonstante $k + k_{ts}$ berechnet werden:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + k_{ts}}{m}}, \quad (2.14)$$

wobei m die effektive Masse und k die Federkonstante des Federbalkens ist. Für $k_{ts} \ll k$ kann die Wurzel in Gl. (2.14) entwickelt werden und man erhält die Frequenzverschiebung $\Delta f = f - f_0$ in der sogenannten Gradientennäherung

$$\Delta f = \frac{k_{ts}}{2k} f_0 = -\frac{f_0}{2k} \frac{dF_{ts}(z)}{dz}. \quad (2.15)$$

Ob eine Amplitude klein ist, hängt von der charakteristischen Länge der Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe ab. Wenn die Kraft mit einem Morse-Kraftgesetz mit einer Abklinglänge λ beschrieben werden kann, muss z. B. $A \ll \lambda$ gelten, damit die Gradientennäherung zulässig ist.

Im Allgemeinen ist k_{ts} über den Schwingungsbereich nicht konstant. In diesem Fall muss die Schwingung des Federbalkens explizit berücksichtigt werden. Eine allgemeine Herleitung im Rahmen des Hamilton-Jacobi-Formalismus ist z. B. in Referenz [17] gezeigt. Die Frequenzverschiebung, die durch eine beliebige Kraft F_{ts} hervorgerufen wird, ergibt sich zu:

$$\Delta f(z_{ltp}) = \frac{f_0}{2k} \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A F_{ts}(z_{ltp} + A - q') \frac{q'}{\sqrt{A^2 - q'^2}} dq', \quad (2.16)$$

wobei z_{ltp} der untere Umkehrpunkt der Schwingung ist (siehe Abb. 2.2a). Die Frequenzverschiebung resultiert demnach aus einer Faltung der Kraft mit einer amplitudenabhängigen Gewichtsfunktion. Durch partielle Integration von Gl. (2.16) erhält man die intuitivere Form [23]

$$\Delta f(z_{ltp}) = \frac{f_0}{2k} \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A k_{ts}(z_{ltp} + A - q') \sqrt{A^2 - q'^2} dq'. \quad (2.17)$$

2. Grundlagen der Rastersondenmikroskopie

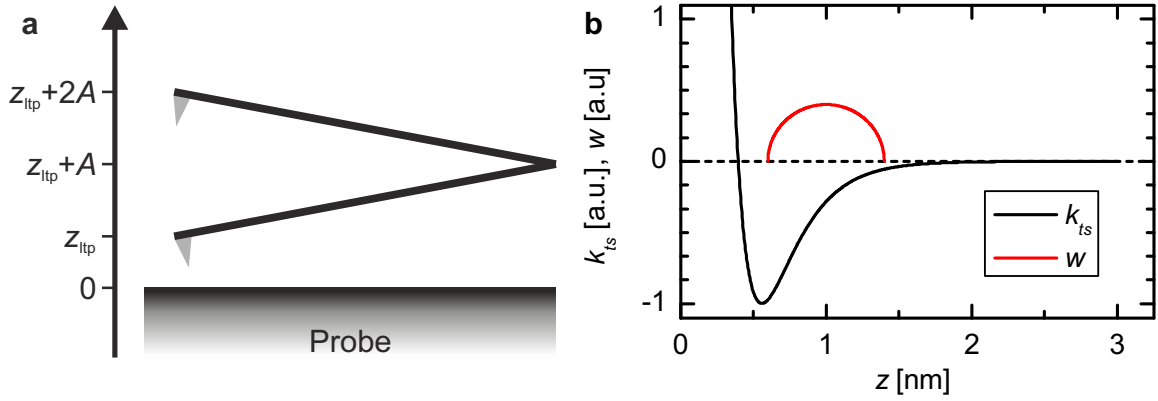


Abbildung 2.2.: (a) Definition der z -Achse: Der Federbalken schwingt mit einer konstanten Amplitude A . Der untere Umkehrpunkt wird mit z_{ltp} bezeichnet und der Mittelpunkt der Schwingung ist bei $z_{ltp} + A$. (b) Die Frequenzverschiebung kann durch eine Faltung des Kraftgradienten k_{ts} mit einer halb-kreisförmigen Gewichtsfunktion w beschrieben werden.

Diese Gleichung beschreibt die Frequenzverschiebung Δf als Faltung des Kraftgradienten k_{ts} mit einer halbkreisförmigen Gewichtsfunktion $w(q) = 2/(\pi A^2)\sqrt{A^2 - q^2}$ mit Radius A (siehe Abb. 2.2b). Gleichung (2.17) wird äquivalent zu Gl. (2.15), wenn man k_{ts} durch den gemittelten Kraftgradienten

$$\langle k_{ts} \rangle = \int_{-A}^A k_{ts}(q') \cdot w(q') dq' \quad (2.18)$$

ersetzt.

Bei der FM-AFM mit kleinen Amplituden ist man demnach sensitiv für den Kraftgradienten. Dadurch wird der Beitrag der langreichweitigen elektrostatischen und vdW-Kräfte bei kleinen Amplituden vermindert. Je kleiner die Amplitude desto besser lassen sich chemische Bindungskräfte mit charakteristischen Längen von 40 pm bis 100 pm (vgl. Kapitel 5 und 6) untersuchen.

Ein allgemeines Problem stellt dabei aber das Signal-Rausch-Verhältnis dar. Je kleiner die Amplituden sind, desto stärker wird das Rauschen. Eine umfassende Untersuchung der Rauscheinflüsse in der FM-AFM kann in Referenz [24] gefunden werden. Die meisten Rauschterme im Kraftgradienten (Gl. (57) bis (59) in Referenz [24]) skalieren mit $1/A$. Es ist daher nicht sinnvoll beliebig kleine Amplituden zu verwenden. Das optimale Signal-Rausch-Verhältnis wird für eine Amplitude im Bereich der charakteristischen Länge λ der Kraft erzielt [25]. Für ein Morse-Kraftgesetz ergibt sich $A \approx 1.5\lambda$ [24].

Die optimalen Amplituden zur Untersuchung chemischer Bindungskräfte liegen also im Bereich von 100 pm. Bei so kleinen Amplituden kann es zum sogenannten

„jump-to-contact“ kommen, wenn die rückstellende Kraft des Federbalkens kleiner ist als die Bindungskraft. Somit lässt sich ein notwendiges Stabilitätskriterium aufstellen [26]:

$$kA > \max(-F_{ts}) . \quad (2.19)$$

Dieses Kriterium berücksichtigt nur konservative Kräfte. Durch dissipative Kräfte und internen Energieverlust im Federbalken, muss dem Federbalken zusätzlich Energie zugeführt werden. Für den stabilen Betrieb eines Federbalkens mit kleinen Amplituden sollte die Steifigkeit k des Federbalkens im Bereich von 1 kN/m liegen [26]. In dieser Arbeit wird der qPlus-Sensor mit einer Steifigkeit von $k = 1800$ N/m (siehe Abschnitt 4.1) verwendet.

2.3. Funktionsprinzip eines kombinierten Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskops

In Abb. 2.3 ist ein schematischer Aufbau eines kombinierten FM-AFM/STM dargestellt, wie er auf das verwendete Mikroskop (siehe Abschnitt 4.2) zutrifft. Auf der linken Seite ist der Signalpfad für das FM-AFM und auf der rechten Seite für das STM skizziert. In der Mitte sind der Piezoröhrenscanner mit dem AFM/STM-Sensor und die Probe dargestellt.

Der Piezoröhrenscanner übernimmt sowohl die (x, y) -Rasterung über die Probe als auch die z -Höhenregulierung. Dafür hat das Piezoröhrchen zwei Elektrodenpaare $x_{+/-}$ und $y_{+/-}$ außen und eine z -Elektrode innen. Je nach angelegter Spannung biegt sich das Röhrchen in x - oder y -Richtung bzw. streckt sich in z -Richtung. Mit einer zusätzlichen Elektrode kann der Federbalken mechanisch in Schwingung versetzt werden. Durch das (x, y) -Raster, das der Scan-Generator erzeugt, wird der Bereich bestimmt, den die Spitze linienweise abfährt. Üblicherweise wird jede Linie zweimal abgefahren beim sogenannten Vorwärts- und Rückwärtsscan der Spitze.

Die Spitze am Ende des Federbalkens ist elektrisch kontaktiert. Zwischen Spitze und Probe wird die Tunnelspannung V_t angelegt und der Tunnelstrom I_t gemessen, der im Bereich von pA bis nA liegt. Der gemessene Tunnelstrom kann entweder in eine Regelung der z -Höhe eingehen oder direkt zur Bilderzeugung dienen. Für die Regelung wird ein Proportional-Integral-Regler (PI-Regler) verwendet. Dieser versucht den Istwert der Regelgröße I_t auf einen vorgegebenen Sollwert (in der Abbildung nicht angegeben) zu bringen, indem die Stellgröße, hier die Spannung am z -Piezo, angepasst wird. Die Charakteristik des Reglers wird über den Proportional-Anteil P und Integralanteil I bzw. die Zeitkonstante des I-Reglers bestimmt (in der Abbildung nicht angegeben).

2. Grundlagen der Rastersondenmikroskopie

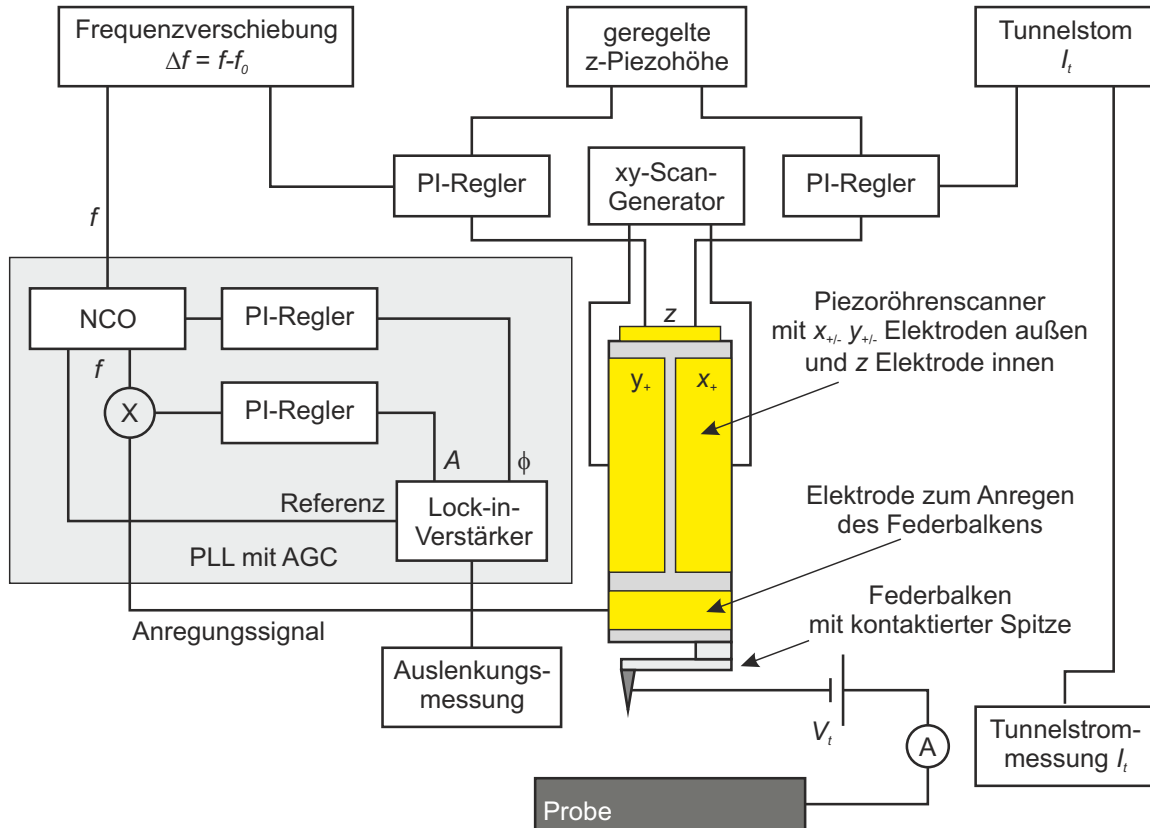


Abbildung 2.3.: Funktionsschema eines kombinierten FM-AFM/STM. Links ist der Signalpfad für das FM-AFM und rechts für das STM gezeigt. In der Mitte ist der Piezoröhrenscanner mit AFM/STM Sensor und Probe dargestellt. Der grau unterlegte Bereich zeigt die Phasenregelschleife (PLL) mit automatischer Amplitudenregelung (AGC). Sie enthält die Proportional-Integral-Regler (PI-Regler) für die Amplitude A und die Phase ϕ , sowie den numerisch gesteuerten Oszillator (NCO). Weitere Beschreibung siehe Text.

Das Auslenkungssignal des Federbalkens wird in eine Phasenregelschleife (engl. phase-locked loop, PLL) mit automatischer Amplitudenregelung (engl. automatic gain control, AGC) gegeben. Eine Realisierung der PLL mit AGC ist die Verwendung eines Lock-in-Verstärkers. Der Lock-in-Verstärker gibt die Amplitude A und die Phase ϕ bezogen auf das Referenzsignal aus. Die Amplitude und die Phase werden durch PI-Regler auf ihren Sollwerten gehalten. Die Stellgröße der Phase geht in den numerisch gesteuerten Oszillator (engl. numerically controlled oscillator, NCO). Dessen Ausgangssignal ist die aktuelle Resonanzfrequenz f des Federbalkens. Diese dient dem Lock-in-Verstärker als Referenzsignal. Die Stellgröße der Amplitude wird mit der aktuellen Resonanzfrequenz multipliziert und auf den Anregungspiezo gegeben. Die Amplitude des Anregungssignals ist ein Maß für den Energieverlust pro Schwingung. Durch Subtraktion der freien Resonanzfrequenz f_0 von der aktuellen Resonanzfrequenz

f erhält man die Frequenzverschiebung Δf , die wiederum entweder in eine Regelung der z -Höhe eingehen oder direkt zur Bilderzeugung dienen kann.

Im geregelten Modus (engl. constant current mode, constant frequency shift mode) wird das z -Regelsignal zur Bilderzeugung genutzt. Der Tunnelstrom I_t bzw. die Frequenzverschiebung Δf werden durch einen PI-Regler immer auf einen konstanten, vorgegebenen Sollwert gehalten, indem die Spitze in z -Richtung entsprechend nachgeführt wird, wenn sich die Regelgröße ändert. Als topographische Aufnahme wird die Auslenkung des z -Piezos $z(x, y)$ aufgezeichnet. Die z -Regelung hat eine charakteristische Zeitkonstante, die zu Reglerartefakten in der Regelgröße führen kann, da Änderungen in der Regelgröße nicht instantan ausgeglichen werden können.

Bei ebenen Proben kann die z -Regelung für einen kleinen Rasterbereich ausgeschaltet werden. Die Spitze wird dabei mit einer konstanten vertikalen Position über die Oberfläche gerastert, wobei der Tunnelstrom $I_t(x, y, z = \text{const.})$ und die Frequenzverschiebung $\Delta f(x, y, z = \text{const.})$ aufgezeichnet werden. Diese Methode wird als unregelter Rastermodus (constant height mode) bezeichnet. Sie bietet den Vorteil, dass keine Artefakte in der z -Regelung die Messungen beeinträchtigen können. Allerdings erfordert dieser Modus eine hohe Langzeitstabilität an das Mikroskop, wie sie im Allgemeinen nur bei tiefen Temperaturen oder durch eine aufwendige simultane Driftkorrektur möglich ist. Außerdem muss die Verkippung der Probe zur Spitze auch bei ausgeschalteter z -Regelung kompensiert werden.

Die sogenannte z -Spektroskopie erfolgt ebenfalls bei ausgeschalteter z -Regelung. Dabei wird die Spitze an einem Rasterpunkt (x, y) nahe an der Probe langsam in z -Richtung zurückgezogen und der Tunnelstrom $I_t(z)$ und die Frequenzverschiebung $\Delta f(z)$ abstandsabhängig aufgenommen. Die z -Spektroskopie kann für jeden Punkt eines Rasters gemacht werden, wodurch man dreidimensionale Datensätze $I_t(x, y, z)$ und $\Delta f(x, y, z)$ erhält. Eine andere Möglichkeit, diese dreidimensionalen Datensätze zu erhalten, ist die Aufnahme unregelter Bilder für eine Sequenz von Abständen von der Probe (siehe Abschnitt 5.2.3).

3. Kraftentfaltung

In der FM-AFM ist die Frequenzverschiebung die direkte Observable. Diese Frequenzverschiebung ist aber kein direktes Maß für die tatsächliche Kraft, wie an Gl. (2.16) zu sehen ist. Deshalb sind Kraftentfaltungsmethoden notwendig.

Es sind eine Reihe von Invertierungsmethoden von der Frequenzverschiebung zur Kraft vorgeschlagen worden. Iterative Methoden wurden von Gotsmann [27] und Dürig [28] vorgestellt. Die höheren Harmonischen der Cantilever-Schwingung können im Prinzip für eine instantane Rückgewinnung der Kraft genutzt werden [29]. Hölcher zeigte, dass eine Entfaltung möglich ist, wenn die Amplitudenabhängigkeit der Frequenzverschiebung bekannt ist [30]. Die am meisten genutzten Methoden, sind aber die direkten Entfaltungsmethoden von Sader und Jarvis [31] und Gießibl [23]. Diese Methoden haben sich als am robustesten gegenüber Rauschen in den experimentellen Daten gezeigt [32]. Beide Methoden gehen von Gl. (2.16) aus; aber sie haben unterschiedliche Herangehensweisen um nach der Kraft aufzulösen.

In diesem Kapitel wird die Anwendung und Implementierung dieser Entfaltungsmethoden für diskrete Daten diskutiert. Die Genauigkeit dieser Entfaltungsmethoden wird im Rahmen eines direkten Vergleichs beider Methoden für Modellsysteme betrachtet.

3.1. Kraftentfaltung für diskrete Daten

3.1.1. Sader-Jarvis-Methode der Kraftentfaltung

Sader und Jarvis haben in Referenz [31] eine analytische Entfaltungsmethode vorgestellt, die im Folgenden Sader-Jarvis-Methode genannt wird. In ihrer Herleitung wird die Kraft $F_{ts}(z_{ltp})$ durch eine Laplace-Transformation ausgedrückt. Dadurch kann Gl. (2.16) formal unter Ausnutzung der inversen Laplace-Transformation nach F_{ts} aufgelöst werden. Um die Laplace-Transformation ausführen zu können, muss aber ein Teil des Ausdrucks durch eine rationale Funktion genähert werden.

Zunächst wird die Kraft $F_{ts}(z_{ltp})$ durch ihre Laplace-Transformierte beschrieben:

$$F_{ts}(z_{ltp}) = \int_0^\infty \tilde{F}(\lambda) e^{-\lambda z_{ltp}} d\lambda , \quad (3.1)$$

3. Kraftentfaltung

wobei $\tilde{F}(\lambda)$ die inverse Laplace-Transformierte von $F_{\text{ts}}(z_{\text{ltp}})$ ist. Setzt man Gl. (3.1) in Gl. (2.16) ein, erhält man

$$\begin{aligned}\Delta f(z_{\text{ltp}}) &= \frac{f_0}{Ak} \int_0^\infty \tilde{F}(\lambda) e^{-\lambda z_{\text{ltp}}} e^{-\lambda A} I_1(\lambda A) d\lambda \\ &= \frac{f_0}{Ak} L\{\tilde{F}(\lambda) T(\lambda A)\}\end{aligned}\quad (3.2)$$

mit $T(x) = e^{-x} I_1(x)$, wobei $I_1(x)$ die modifizierte Besselfunktion erster Art und erster Ordnung ist (siehe Abschnitt 9.6.19 in Referenz [12]). Wegen $\tilde{F}(\lambda) = L^{-1}\{F_{\text{ts}}(z_{\text{ltp}})\}$ lässt sich Gl. (3.2) formal nach $F_{\text{ts}}(z_{\text{ltp}})$ auflösen:

$$F_{\text{ts}}(z_{\text{ltp}}) = L\left\{\frac{Ak}{f_0} \frac{1}{T(\lambda A)} L^{-1}\{\Delta f(z_{\text{ltp}})\}\right\}. \quad (3.3)$$

Die inverse Laplace-Transformation ist numerisch schwierig zu berechnen. Daher wird $T(x)$ genähert durch eine Padé Approximation (vgl. Abschnitt 5.12 in [33])

$$T_{\text{appr}}(x) = \frac{x}{2} \left(1 + \frac{1}{8}\sqrt{x} + \sqrt{\frac{\pi}{2}}x^{3/2}\right)^{-1}. \quad (3.4)$$

Die Näherung $T_{\text{appr}}(x)$ erfüllt das asymptotische Verhalten von $T(x)$ und hat eine maximale Abweichung von 5 % [34].

Unter Ausnutzung der fraktionalen Infinitesimalrechnung geben Sader und Jarvis folgende geschlossene analytische Gleichung an um die Kraft F_{ts} aus einer $\Delta f(z)$ -Kurve zu berechnen [31]:

$$F_{\text{ts}}(z_{\text{ltp}}) = \frac{2k}{f_0} \int_{z_{\text{ltp}}}^\infty \left[\left(1 + \frac{\sqrt{A}}{8\sqrt{\pi(t - z_{\text{ltp}})}}\right) \Delta f(t) - \frac{A^{3/2}}{\sqrt{2(t - z_{\text{ltp}})}} \frac{d\Delta f(t)}{dt} \right] dt. \quad (3.5)$$

Praktisch gesehen ist die Frequenzverschiebung nicht als analytische Funktion gegeben, sondern als diskrete Datenpunkte $\Delta f_i = \Delta f(z_i)$, $i = 1, \dots, N$. Dabei ist es sinnvoll z_1 als den Punkt der nächsten Annäherung (engl. point of closest approach) und $z_{i+1} > z_i$ zu definieren¹. Für die Implementierung von Gl. (3.5) müssen die Ableitung und die Integration numerisch berechnet werden. Die Ableitung wird durch den Differenzenquotienten ersetzt und das Integral wird z. B. nach der Trapezregel berechnet:

$$F_j = \frac{2k}{f_0} \left\{ C(j) + \sum_{i=j+1}^{N-2} (z_{i+1} - z_i) \frac{g_{i+1} + g_i}{2} \right\}, \quad (3.6)$$

¹Die Datenpunkte müssen aber nicht äquidistant sein (vgl. Abschnitt 3.1.2).

wobei

$$C(j) = \Delta f_j(z_{j+1} - z_j) + 2 \frac{\sqrt{A}}{8\sqrt{\pi}} \Delta f_j \sqrt{z_{j+1} - z_j} - 2 \frac{A^{3/2}}{\sqrt{2}} \frac{\Delta f_{j+1} - \Delta f_j}{z_{j+1} - z_j} \sqrt{z_{j+1} - z_j} \quad (3.7)$$

ein Korrekturterm ist. Sader hat diesen Korrekturterm in seiner Implementation des Kraftentfaltungsalgorithmus [35] eingeführt um die Divergenz des Integranten in Gl. (3.5) bei $t = z_{\text{tp}}$ zu umgehen. Der Korrekturterm ergibt sich aus der Integration über das Intervall $[z_j, z_{j+1}]$, wobei $\Delta f(t)$ als konstant angenommen wird. Die numerische Integration wird ausgeführt über den diskretisierten Integranten

$$g_k = \left(1 + \frac{\sqrt{A}}{8\sqrt{\pi(z_k - z_j)}} \right) \Delta f_k - \frac{A^{3/2}}{\sqrt{2(z_k - z_j)}} \frac{\Delta f_{k+1} - \Delta f_k}{z_{k+1} - z_k}. \quad (3.8)$$

Diese Implementation ist natürlich nur eine Möglichkeit. Es kann z. B. ein anderer Algorithmus als die Trapezregel zur numerischen Integration von Gl. (3.6) verwendet werden. Dadurch können unter Umständen der Korrekturterm (3.7) umgangen werden (vgl. z. B. numerische Integriermethoden in Referenz [33]). In dieser Arbeit wurde allerdings nur die vorgestellte Implementation verwendet, wie sie von Sader vorgeschlagen wurde. Außerdem wird weiter unten gezeigt, dass die numerische Integration nicht der limitierende Faktor in der Genauigkeit ist, sondern die benutzte Approximation.

3.1.2. Matrix-Methode der Kraftentfaltung

Eine weitere Methode zur Kraftentfaltung wurde von Gießibl [23] vorgeschlagen. Diese Methode nutzt direkt die diskrete Natur der Frequenzverschiebungsdaten aus und wird im Folgenden Matrix-Methode genannt. Ausgangspunkt ist eine diskretisierte Form von Gl. (2.16). In der diskretisierten Form müssen die Datenpunkte $\Delta f_i = \Delta f(z_i)$, $i = 1, \dots, N$ äquidistant sein: $z_i = (i - 1)d + z_1$. Dabei ist z_1 der erste z -Wert mit einer von Null verschiedenen Frequenzverschiebung, wenn man von weit entfernt von der Probe kommt. Die z -Achse ist also gerade umgekehrt zu derjenigen, die bei der Sader-Jarvis-Methode benutzt wurde. Gleichung (2.16) kann durch entsprechende Substitution und Indexverschiebung als Matrixgleichung ausgedrückt werden :

$$\begin{pmatrix} \Delta f_1 \\ \Delta f_2 \\ \vdots \\ \Delta f_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ W_{21} & W_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{N1} & W_{N2} & \cdots & W_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{\text{ts},1} \\ F_{\text{ts},2} \\ \vdots \\ F_{\text{ts},N} \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

3. Kraftentfaltung

mit den Matrixelementen

$$W_{ij} = \begin{cases} \frac{f_0}{2k} \frac{2}{\pi A} \int_l^u \frac{\tau}{\sqrt{1-\tau^2}} d\tau & \text{für } 0 \leq i - j \leq 2\alpha \\ 0 & \text{sonst .} \end{cases} \quad (3.10)$$

Die obere und untere Integrationsgrenzen sind gegeben durch:

$$u = \frac{1 - 2(i - j)}{2\alpha + 1} \quad \text{und} \quad l = \frac{1 - 2(i - j + 1)}{2\alpha + 1} , \quad (3.11)$$

wobei $\alpha = \text{round}(A/d)$ das Verhältnis von Amplitude A und der z -Schrittgröße d gerundet auf die nächste ganze Zahl ist. Das Integral in Gl. (3.10) kann analytisch berechnet werden zu $-\sqrt{1-\tau^2} \Big|_l^u$. Um Gl. (3.9) nach F_{ts} aufzulösen, muss die Gleichung von links mit der inversen Matrix $\mathbf{M} = \mathbf{W}^{-1}$ multipliziert werden:

$$\begin{pmatrix} F_{ts,1} \\ F_{ts,2} \\ \vdots \\ F_{ts,N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ M_{21} & M_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ M_{N1} & M_{N2} & \cdots & M_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta f_1 \\ \Delta f_2 \\ \vdots \\ \Delta f_N \end{pmatrix} . \quad (3.12)$$

Die Entfaltung benötigt also keine Näherungen und beinhaltet nur die Berechnung der inversen Matrix \mathbf{M} .

3.1.3. Bemerkungen zur Implementierung

Es wird oft angeführt, dass die Implementierung der Matrix-Methode deutlich komplizierter sei als die Implementierung der Sader-Jarvis-Methode. Außerdem würde sehr leistungsfähige Mathematik-Software benötigt [32]. Die Implementierungen von Gl. (3.6) und Gl. (3.12) wurden in MATLAB [36] geschrieben und sind im Anhang A.1 beschrieben. Beide Implementierungen sind einfach nachzuvollziehen und funktionieren auch mit dem frei erhältlichen GNU Octave [37] ohne Modifikationen. Da MATLAB und GNU Octave eingebaute optimierte Routinen für Matrixoperationen haben, ist die Matrix-Methode etwas schneller. Dies kann natürlich bei anderer Mathematik-Software anders ausfallen.

3.1.4. Potenzial und laterale Kraft

Zur Bestimmung des Potenzials und der lateralen Kraft kann man die Definition des Potenzials $V_{\text{ts}}(x, y, z)$ ausnutzen:

$$F_x(x, y, z) = -\frac{\partial V_{\text{ts}}(x, y, z)}{\partial x} \quad (3.13)$$

$$F_y(x, y, z) = -\frac{\partial V_{\text{ts}}(x, y, z)}{\partial y} \quad (3.14)$$

$$F_z(x, y, z) = -\frac{\partial V_{\text{ts}}(x, y, z)}{\partial z} . \quad (3.15)$$

Aus der entfalteten Kraft in z -Richtung lässt sich nach Gl. (3.15) durch Integration das Potenzial bestimmen. Bei der Sader-Jarvis-Methode kann Gl. (3.5) direkt integriert werden und man erhält [31]:

$$V_{\text{ts}}(z_{\text{tp}}) = \int_{z_{\text{tp}}}^{\infty} \Delta f(t) \left((t - z_{\text{tp}}) + \frac{\sqrt{A}}{4\sqrt{\pi}} \sqrt{t - z_{\text{tp}}} + \frac{A^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2(t - z_{\text{tp}})}} \right) dt . \quad (3.16)$$

Diese Gleichung kann analog zu Gl. (3.6) diskretisiert werden. Damit erhält man eine direkte Entfaltungsmethode für das Potenzial. Bei der Matrix-Methode berechnet man das Potenzial durch numerische Integration der entfalteten Kraft:

$$V_{\text{ts}}(z_j) = \sum_{i=j}^{N-1} d \cdot \frac{F_{\text{ts}}(z_{i+1}) + F_{\text{ts}}(z_i)}{2} , \quad (3.17)$$

wobei d den Abstand der Datenpunkte bezeichnet und das Koordinatensystem wie in Abb. 2.2a orientiert ist. Die lateralen Kräfte lassen sich nach Gl. (3.13) und Gl. (3.14) durch Ableitung des Potenzial V_{ts} in die entsprechenden Richtungen gewinnen. Den Absolutbetrag der lateralen Kraft erhält man durch:

$$F_{\text{lat}} = \sqrt{F_x(x, y, z)^2 + F_y(x, y, z)^2} . \quad (3.18)$$

3.2. Vergleich der Entfaltungsmethoden

Für den Vergleich der Sader-Jarvis- und der Matrix-Entfaltungsmethode werden im Folgenden zwei Modellsysteme betrachtet: das Morse-Potenzial Gl. (2.9) und das Lennard-Jones-Potenzial Gl. (2.11). Für diese Modellsysteme können die Kraft $F_{\text{ts}}(z)$ und die entsprechende Frequenzverschiebung $\Delta f(z)$ für einen FM-AFM Kraftsensor analytisch angegeben werden. In Referenz [38] sind die analytische Ausdrücke

3. Kraftentfaltung

für $\Delta f(z)$ -Kurven für Exponential- und Potenz-Kraftgesetze berechnet worden. Die Frequenzverschiebung für ein Morse-Kraftgesetz Gl. (2.10) ist gegeben durch:

$$\Delta f_M(z_{\text{itp}}) = -\frac{f_0}{kA} E_{\text{bond}} 2\kappa \left\{ e^{-\kappa(z_{\text{itp}}-\sigma)} \left[M_1^{0.5}(-2\kappa A) - M_2^{1.5}(-2\kappa A) \right] - e^{-2\kappa(z_{\text{itp}}-\sigma)} \left[M_1^{0.5}(-2\kappa A) - M_2^{1.5}(-2\kappa A) \right] \right\}, \quad (3.19)$$

wobei $M_b^a(z)$ die Kummer-Funktion (vgl. Abschnitt 13.2.1 in Referenz [12]) und $\kappa = \lambda^{-1}$ die Abklingkonstante des Morse-Potenzials ist. Das Lennard-Jones-Kraftgesetz Gl. (2.12) führt zu einer Frequenzverschiebung von:

$$\Delta f_{\text{LJ}}(z_{\text{itp}}) = -\frac{f_0}{kA} 12 \frac{E_{\text{bond}}}{\sigma} \left\{ \left(\frac{\sigma}{z_{\text{itp}}} \right)^7 \left[F_1^{7,0.5} \left(-\frac{2A}{z_{\text{itp}}} \right) - F_2^{7,1.5} \left(-\frac{2A}{z_{\text{itp}}} \right) \right] - \left(\frac{\sigma}{z_{\text{itp}}} \right)^{13} \left[F_1^{13,0.5} \left(-\frac{2A}{z_{\text{itp}}} \right) - F_2^{13,1.5} \left(-\frac{2A}{z_{\text{itp}}} \right) \right] \right\}, \quad (3.20)$$

wobei $F_c^{a,b}(z)$ die hypergeometrische Funktion ist (vgl. Abschnitt 15.3.1 in Referenz [12]). Die berechneten $\Delta f(z)$ -Kurven werden zum Vergleich mit Hilfe der Sader-Jarvis-Methode (S) bzw. der Matrix-Methode (M) wieder in die Kraftkurven $F_{S/M}(z)$ entfaltet.

3.2.1. Methodik des Vergleichs

Um die zwei Entfaltungsmethoden zu vergleichen, wird ein Maß für die Entfaltungsqualität benötigt. In dieser Arbeit wird dafür das Bestimmtheitsmaß

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (F_{S/M,i} - F_{\text{ts},i})^2}{\sum_{i=1}^N (F_{S/M,i} - \overline{F_{S/M}})^2} \quad (3.21)$$

als Maß für die Ähnlichkeit von der Modellkraft F_{ts} und der entfalteten Kraft $F_{S/M}$ verwendet. Dabei steht $\overline{F_{S/M}}$ für den Mittelwert der entfalteten Kraft und N für die Anzahl der Datenpunkte. Das Bestimmtheitsmaß wird in wissenschaftlichen Datenanalyse- und Darstellungsprogramm wie z. B. Origin [39] häufig als Maß für die Anpassungsgüte (engl. goodness of fit) verwendet. Im Allgemeinen gilt $0 < R^2 \leq 1$ unabhängig von der Anzahl der Datenpunkte oder Größenordnung der Kraft. Dabei entspricht ein Bestimmtheitsmaß von 1 einer perfekten Anpassung. Im Prinzip sind auch negative Werte für R^2 möglich, wenn die Modellkraft schlechter zur entfalteten Kraft passt als der konstante Mittelwert der entfalteten Kraft. Da das Bestimmtheitsmaß R^2 keine

Information über die Form der Abweichungen liefert, werden zusätzlich die Residuen

$$\Delta F_{S/M}(z) = F_{S/M}(z) - F_{ts}(z) \quad (3.22)$$

für bestimmte Amplituden (siehe unten) berechnet. Sowohl das Bestimmtheitsmaß als auch die Residuen betonen Fehler an Stellen mit besonders großer Steigung. Eine kleine Verschiebung in der z -Achse der entfalteten Kraft führt daher insbesondere im repulsiven Bereich zu großen Abweichungen. Wie die Analyse zeigen wird, sind beide Auswertungsmethoden geeignet um einen guten Einblick in die Entfaltungsqualität zu bekommen. Zwei wichtige Parameter der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen sind die Position und der Wert des Kraftminimums bzw. der maximal anziehenden Kraft. Deshalb werden auch die Abweichungen dieser Werte von den Modellwerten verglichen:

$$\Delta F_{\min} = \min(F_{S/M}) - \min(F_{ts}) \quad \text{und} \quad (3.23)$$

$$\Delta z_{F_{\min}} = z_{F_{\min}, S/M} - z_{F_{\min}, ts} \quad (3.24)$$

Die Frequenzverschiebung wird für einen qPlus-Sensor (siehe Abschnitt 4.1) mit einer Steifigkeit von $k = 1800 \text{ N/m}$ und einer Resonanzfrequenz von $f_0 = 32768 \text{ Hz}$ berechnet. Der qPlus-Sensor kann sowohl mit sehr kleinen Amplituden im Pikometerbereich als auch mit großen Amplituden im Nanometerbereich betrieben werden [40].

Die Amplitude A trägt in nicht-trivialer Weise zur Entfaltung bei im Gegensatz zu k und f_0 , die nur als Faktoren eingehen. Deshalb wird die Amplitudenabhängigkeit der Entfaltungsqualität für die Sader-Jarvis- und die Matrix-Methode untersucht. Es wurden 500 logarithmisch verteilte Amplitudenwerte A im Bereich von 10 pm bis 1 nm verwendet. Für jede Amplitude werden die Δf -Kurven für ein Morse- und ein Lennard-Jones-Kraftgesetz in einem z -Bereich von 0,23 nm bis 5 nm mit 5000 Datenpunkten berechnet. Es wird ein Gleichgewichtsabstand von $\sigma = 0,235 \text{ nm}$ und eine Bindungsenergie von $E_{\text{bond}} = 0,371 \text{ aJ}$ angenommen. Diese Werte wurden in Referenz [17] zur Modellierung der Si-Si Wechselwirkung mit Hilfe des Lennard-Jones-Potenzials angenommen. Für das Morse-Potenzial wird zusätzlich eine Abklingkonstante von $\kappa = 4,25 \text{ nm}^{-1}$ angenommen. Dadurch ist die Steifigkeit des Morse-Potenzials deutlich geringer als die des Lennards-Jones-Potenzials. Diese Werte führen zu einem Kraftminimum (maximal attraktive Kraft) von $F_{\min} = -4,25 \text{ nN}$ bei $z_{\min} = 261 \text{ pm}$ für das Lennard-Jones-Potenzial und zu $F_{\min} = -790 \text{ pN}$ bei $z_{\min} = 398 \text{ pm}$ für das Morse-Potenzial.

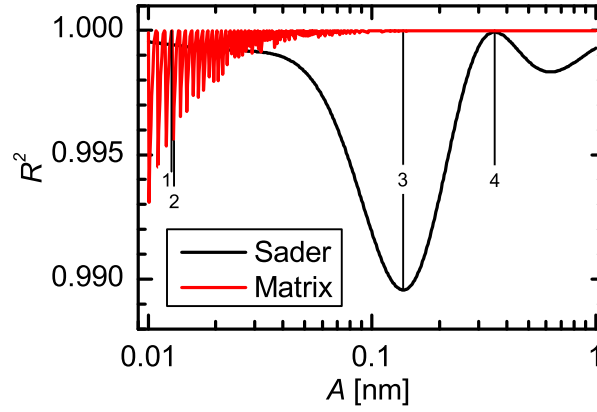


Abbildung 3.1.: Amplitudenabhängigkeit des Bestimmtheitsmaßes für das Morse-Kraftgesetz. Die Positionen, die mit 1, 2, 3 und 4 markiert sind, entsprechen den Amplituden 12,8 pm, 12,9 pm, 137 pm und 352 pm.

3.2.2. Ergebnisse für das Morse-Kraftgesetz

Abbildung 3.1 zeigt die Amplitudenabhängigkeit des Bestimmtheitsmaßes R^2 der Entfaltung des Morse-Kraftgesetz für die Sader-Jarvis- und die Matrix-Methode. Beide Methoden haben eine nicht-triviale Amplitudenabhängigkeit der Entfaltungsqualität. Bei der Sader-Jarvis-Methode variiert das Bestimmtheitsmaß kontinuierlich und zeigt zwei Minima und ein Maximum. Bei der Matrix-Methode weist das Bestimmtheitsmaß periodische zackenartige Einbrüche auf, die mit kleiner werdender Amplitude größer werden. Für große Amplituden $A > 100$ pm konvergiert R^2 dabei gegen 1. Insgesamt haben beide Methoden ein $R^2 > 0,990$ über den gesamten betrachteten Amplitudenbereich. Bezogen auf das Bestimmtheitsmaß haben also beide Methoden eine sehr hohe Entfaltungsqualität.

Um zu zeigen, dass diese kleinen Variationen im Bestimmtheitsmaß messbare Abweichungen repräsentieren, sind in Abb. 3.2 die Modellkraft F_{ts} , die entfaltete Kraft $F_{S/M}$ und die Residuen $\Delta F_{S/M}(z)$ für das Morse-Kraftgesetz mit den in Abb. 3.1 markierten Amplituden gezeigt. Für Abstände größer als 1,5 nm zwischen Spitze und Probe sind die Abweichungen unter 1 pN. Aber im interessanten Bereich um das Kraftminimum herum ergeben sich Abweichungen von bis zu 109 pN für beide Entfaltungsmethoden. Ein Vergleich der Residuen $\Delta F_{S/M}(z)$ für eine Amplitude von 12,8 pm (Abb. 3.2a) und 12,9 pm (Abb. 3.2b) zeigt, dass bei der Matrixmethode bereits ein sehr kleiner Unterschied in der Amplitude einen sehr großen Effekt auf die Entfaltungsqualität haben kann. Dies äußert sich durch einen Abfall des Bestimmtheitsmaßes von 1 auf 0,995. Bei der Sader-Jarvis-Methode gibt es ebenfalls starke Abweichungen in den Residuen. Die Sader-Jarvis-Methode führt zu einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,990$ bei der ungünstigsten Amplitude von $A = 137$ pm (siehe Abb. 3.2c) und zu $R^2 \approx 1$

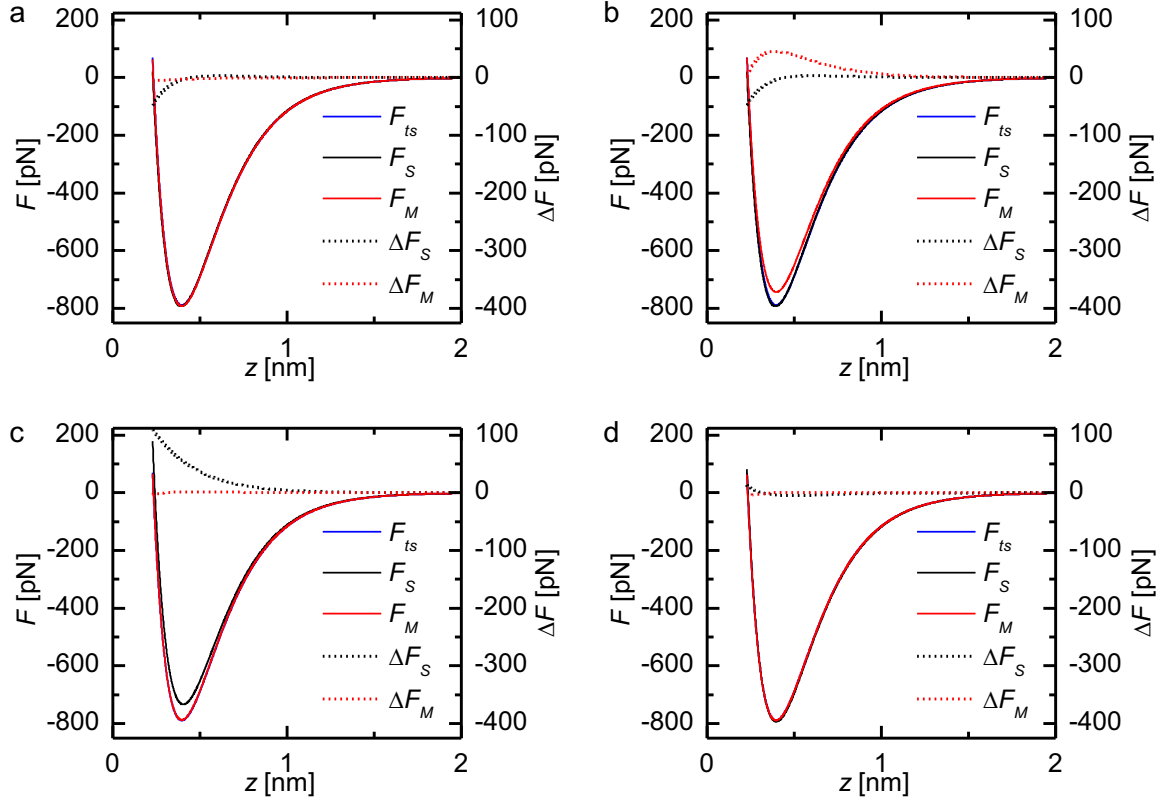


Abbildung 3.2.: Modellkraft $F_{ts}(z)$, entfaltete Kraft $F_{S/M}(z)$ und die Residuen $\Delta F_{S/M}(z)$ für ein Morse-Kraftgesetz mit den markierten Amplituden in Abb. 3.1. (a) Amplitude 1 (12,8 pm) mit $R^2 \approx 1$ für die Matrix-Methode. (b) Amplitude 2 (12,9 pm) mit $R^2 = 0,995$ für die Matrix-Methode. (c) Amplitude 3 (137 pm) mit $R^2 = 0,990$ für die Sader-Jarvis-Methode. (d) Amplitude 4 (352 pm) mit $R^2 \approx 1$ für beide Methoden. Die Modellkraft $F_{ts}(z)$ wird in großen Bereichen durch die entfalteten Kräfte überdeckt.

bei der günstigsten Amplitude von $A = 352$ pm (siehe Abb. 3.2d). Dieser Anstieg in R^2 um 0,01 bedeutet eine Verminderung der maximalen Abweichung von 109 pN auf 13 pN. Die größte Abweichung entsteht in dem Bereich mit dem steilsten Gradienten links des Kraftminimums, welche durch eine kleine Verschiebung der z -Werte der entfalteten Kraft hervorgerufen wird.

Die Amplitudenabhängigkeit des Kraftminimums $\Delta F_{\min}(A)$ in Abb. 3.3a hat einen ähnlichen Verlauf wie die Amplitudenabhängigkeit des Bestimmtheitsmaßes in Abb. 3.1. Die Abweichungen mit der Sader-Jarvis-Methode variieren kontinuierlich und die größte Abweichung bei einer Amplitude von $A = 123$ pm stimmt beinahe mit dem Minimum des Bestimmtheitsmaßes bei $A = 137$ pm überein. Die Matrix-Methode zeigt zackenartige Abweichungen im Kraftminimum ähnlich wie in Abb. 3.1, die sich mit kleiner werdender Amplitude vergrößern. Für Amplituden über 110 pm werden diese Abweichungen kleiner als 3 pN. Obwohl das Bestimmtheitsmaß immer über 0,990 liegt,

3. Kraftentfaltung

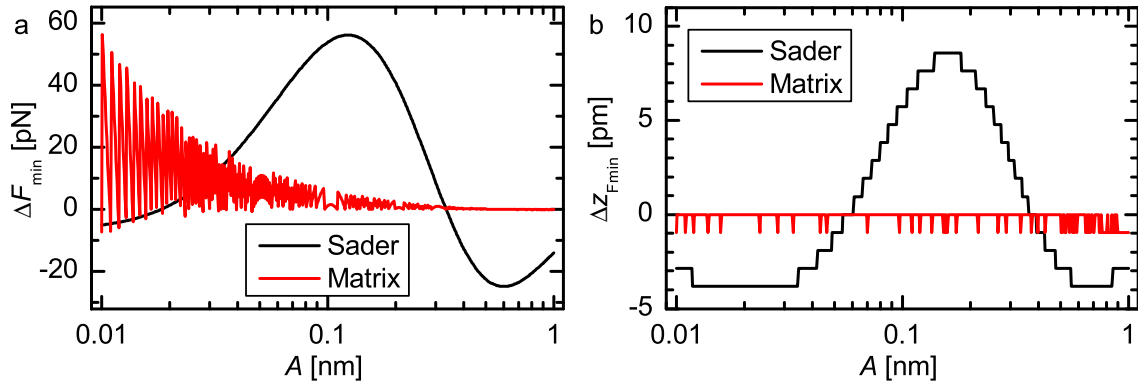


Abbildung 3.3.: Amplitudenabhängigkeit der Abweichungen der Größe (a) und der Position (b) des Kraftminimums für ein Morse-Kraftgesetz. Die Stufen in (b) ergeben sich aus der Diskretisierung der z -Werte.

gibt es Abweichungen von bis zu 53 pN für beide Methode, was 7 % des tatsächlichen Wertes $F_{\min} = -790$ pN entspricht. Für die meisten Amplituden im betrachteten Bereich ist ΔF_{\min} positiv, das heißt die maximal attraktive Kraft wird durch die Entfaltung unterschätzt. Die Abweichung in der Position des Kraftminimums kann nur ganzzahlige Vielfache der Schrittgröße d zwischen den z -Werten annehmen (siehe Abb. 3.3b). Für die Sader-Jarvis-Methode gibt es Abweichungen von bis zu 9 Datenpunkten, was $\Delta z_{F_{\min}} = 9$ pm entspricht. Die Matrix-Methode ist hier sehr genau und zeigt nur Abweichungen von maximal einem Datenpunkt bzw. 1 pm.

3.2.3. Ergebnisse für das Lennard-Jones-Kraftgesetz

In Abb. 3.4 ist die Amplitudenabhängigkeit des Bestimmtheitsmaßes für das Lennard-Jones-Kraftgesetz dargestellt. Die Amplitudenabhängigkeit ist wiederum kontinuierlich für die Sader-Jarvis-Methode, aber die Kurve ist zu kleineren Amplituden verschoben im Vergleich zum Morse-Kraftgesetz. Die Sader-Jarvis-Methode weist bei den Amplituden 23 pm und 122 pm zwei Minima und bei 58 pm ein Maximum auf. Die Matrix-Methode zeigt wieder die periodischen zackenartigen Einbrüche. Außerdem konvergiert das Bestimmtheitsmaß R^2 nicht gegen 1 für große Amplituden. Insgesamt ist aber auch für das Lennard-Jones-Kraftgesetz die Entfaltungsqualität ausgedrückt durch das Bestimmtheitsmaß mit $R^2 \geq 0,993$ für beide Methoden sehr gut.

Die entfalteten Kraftkurven und die Residuen für das Lennard-Jones-Kraftgesetz, die in Abb. 3.5 dargestellt sind, zeigen nur für Abstände zwischen Spitze und Probe kleiner als 0,55 nm signifikante Abweichungen. Vergleicht man die Kurven für die Matrix-Methode bei den Amplituden 11,8 pm (Abb. 3.5a) und 12,0 pm (Abb. 3.5b), so zeigt sich auch hier, dass eine kleine Änderung in der Amplitude zu einer sehr unterschiedlichen

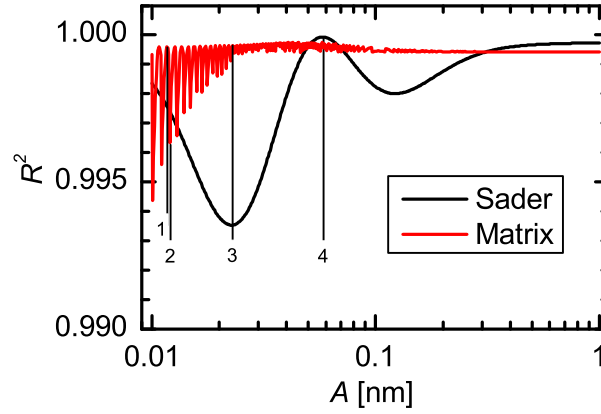


Abbildung 3.4.: Amplitudenabhängigkeit des Bestimmtheitsmaß für ein Lennard-Jones-Kraftgesetz. Die Positionen, die mit 1, 2, 3 und 4 markiert sind, entsprechen den Amplituden 11,7 pm, 12,0 pm, 23 pm und 58,3 pm.

Entfaltungsqualität führen kann. Am ersten Minimum des Bestimmtheitsmaßes für die Sader-Jarvis-Methode liegt der maximale Unterschied zwischen entfalteter Kraft und Modellkraft bei 460 pN (Abb. 3.5c). Für eine Amplitude von 58,3 pm (Abb. 3.5d) sinkt die Abweichung auf nur 78 pN bei einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 \approx 1$.

Für das Lennard-Jones-Kraftgesetz ist der Verlauf der $\Delta F_{\min}(A)$ Kurve (siehe Abb. 3.6a) für beide Methoden ähnlich zur Amplitudenabhängigkeit des Bestimmtheitsmaßes in Abb. 3.4. Bei der Sader-Jarvis-Methode kommt es zur größten Abweichung bei einer Amplitude von 21 pm, wo in etwa auch das Bestimmtheitsmaß das erste Minimum hat. Bei dieser Position wird die maximal attraktive Kraft nach der Entfaltung unterschätzt. Beim zweiten Minimum ($A = 120$ pm) dagegen wird die maximal attraktive Kraft nach der Entfaltung überschätzt. Die Matrix-Methode zeigt wieder zackenartige Abweichungen vom Kraftminimum ΔF_{\min} . Für Amplituden größer 100 pm werden diese Abweichungen aber sehr klein. Die maximal attraktive Kraft wird in den meisten Fällen unterschätzt. Die Abweichungen vom tatsächlichen Kraftminimum steigen bis auf 293 pN für die Matrix-Methode und bis auf 259 pN für die Sader-Jarvis-Methode, was 7 % bzw. 6 % des korrekten Wertes $F_{\min} = -4,25$ nN entspricht. Die Abweichungen in der Position des Kraftminimums, die in Abb. 3.6b dargestellt sind, sind sehr klein für das Lennard-Jones-Kraftgesetz im Gegensatz zum Morse-Kraftgesetz. Es gibt keine Abweichungen bei der Matrix-Methode und bei der Sader-Jarvis-Methode gibt es nur Abweichung bis höchstens einen Datenpunkt.

3.2.4. Diskussion

Um die Ursache für die amplitudenabhängigen periodischen Zacken im Bestimmtheitsmaß für die Matrix-Methode zu bestimmen, ist in Abb. 3.7 das Bestimmtheitsmaß

3. Kraftentfaltung

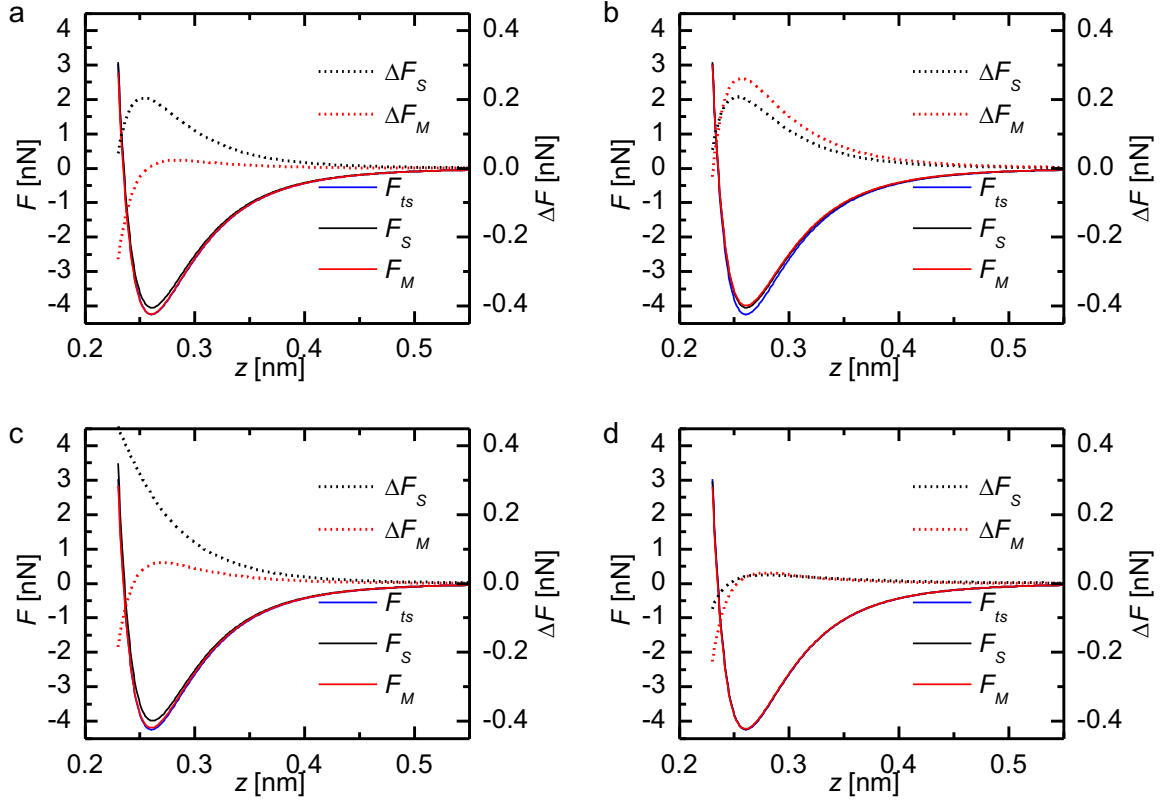


Abbildung 3.5.: Modellkraft $F_{ts}(z)$, entfaltete Kraft $F_{S/M}(z)$ und die Residuen $\Delta F_{S/M}(z)$ für ein Lennard-Jones-Kraftgesetz für ausgewählte Amplituden. (a) Amplitude 1 in Abb. 3.4 (11,7 pm) mit $R^2 = 0,9996$ für die Matrix-Methode. (b) Amplitude 2 in Abb. 3.4 (12,0 pm) mit $R^2 = 0,996$ für die Matrix-Methode. (c) Amplitude 3 in Abb. 3.4 (23 pm) mit $R^2 = 0,994$ für die Sader-Jarvis-Methode. (d) Amplitude 4 in Abb. 3.4 (58,3 pm) mit $R^2 \approx 1$ für die Sader-Jarvis-Methode.

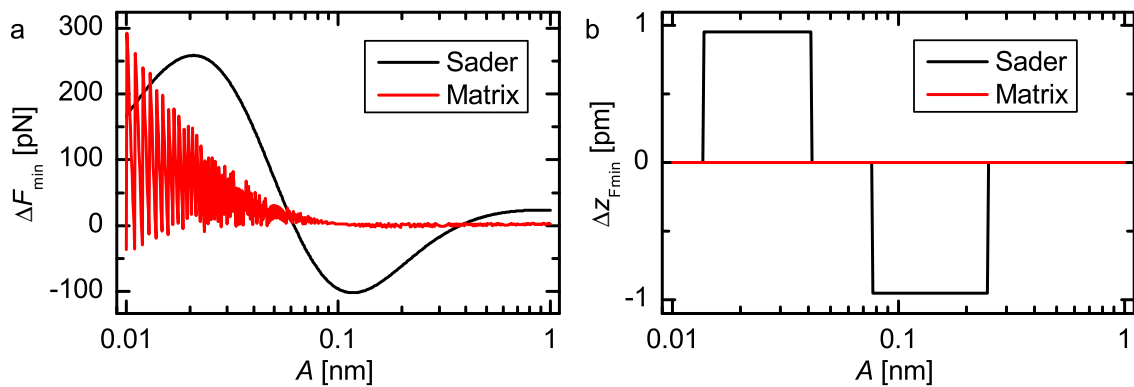


Abbildung 3.6.: Amplitudenabhängigkeit der Abweichungen der Größe (a) und der Position (b) des Kraftminimums für ein Lennard-Jones-Kraftgesetz. Die Stufen in (b) ergeben sich aus der Diskretisierung der z -Werte.

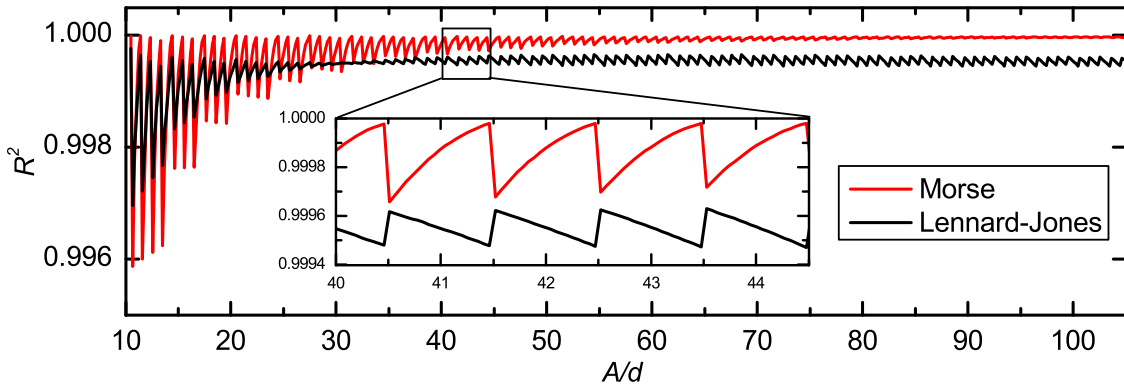


Abbildung 3.7.: Abhängigkeit des Bestimmtheitsmaßes von Verhältnis A/d für das Morse und Lennard-Jones Gesetz bei der Matrix-Methode. Das eingebettete Diagramm zeigt, dass die Zacken immer bei $A/d = n + 0,5$ mit einem ganzzahligen n für beide Kraftgesetze auftreten.

gegen das Verhältnis von Amplitude zur Schrittweite A/d für das Morse- und das Lennard-Jones-Kraftgesetz aufgetragen. Die Position der besten Entfaltungsqualität hängt stark von den Simulationsparametern wie z. B. dem Kraftgesetz und dem Amplitudenbereich ab. Aber die scharfen Einbrüche von R^2 für $A/d \approx n + 0.5$ können für alle Parameter beobachtet werden. Deshalb sollte immer ein ganzzahliges Verhältnis A/d verwendet werden, da man damit immer am weitesten von den Singularitäten entfernt ist.

Auf den ersten Blick sieht es so aus, als wäre die Matrix-Methode für kleine Amplituden nicht geeignet. Aber der Abfall im Bestimmtheitsmaß für kleine Verhältnisse A/d hängt nicht mit einer Unzulänglichkeit der Matrix-Methode bei kleinen Amplituden zusammen, sondern ist ein numerisches Artefakt, das bei wenigen Datenpunkten im Integrationsintervall $[-A, A]$ verstärkt wird. Das kann auch daran gesehen werden, dass das Bestimmtheitsmaß auch für kleine Verhältnisse $A/d < 30$ immer wieder auf den optimalen Wert ansteigt. Wenn die Datenpunkte nicht in einem geeigneten Abstand gegeben sind, können Interpolationsmethoden verwendet werden, um eine optimale Entfaltung zu erreichen. Im Allgemeinen sollte das Verhältnis A/d über 50 liegen, da dann die Variationen in R^2 sehr klein werden, wohingegen ein Verhältnis $A/d \leq 1$ sogar zu einem negativen Bestimmtheitsmaß führen kann.

Für die Sader-Jarvis-Methode ist die Situation anders. Die $R^2(A)$ -Kurve zeigen zwei ausgeprägt Minima und ein Maximum, wo die Entfaltungsqualität optimal ist. Die Positionen der Minima und des Maximum hängen aber nicht vom Verhältnis A/d ab. Interpolation bietet hier also keine Verbesserung der Entfaltungsqualität. Tatsächlich hängt die Entfaltungsqualität vom Verhältnis zwischen Amplitude und der charakteristischen Abklinglänge des Kraftgesetzes ab. Für ein Morse-Kraftgesetz

3. Kraftentfaltung

ist die Abklinglänge umgekehrt proportional zum Parameter κ . In Abb. 3.8a sind die $R^2(A)$ -Kurven für Morse-Kraftgesetze mit κ Werten von 2 nm^{-1} bis 10 nm^{-1} dargestellt. Abbildung 3.8b zeigt dieselben $R^2(A)$ -Kurven, wobei die Amplitudenachse mit κ skaliert wurde. Die Position der Minima und Maxima aller Kurven stimmen auf der skalierten κA -Achse sehr gut überein.

In Abb. 3.8c ist die quadratische relative Abweichung der verwendeten Näherung T_{appr} (vgl. Gl. (3.4)) von T

$$SqRE(x) = \left(\frac{T(x) - T_{\text{appr}}(x)}{T(x)} \right)^2 \quad (3.25)$$

dargestellt. Ein Vergleich von Abb. 3.8b und c zeigt, dass die Variation in der Entfaltungsqualität kein numerisches Artefakt ist, sondern eine inhärente Eigenschaft der Entfaltungsmethode auf Grund der benutzten Näherung. Die Näherung hat einen maximalen relativen Fehler von 5 %, wie schon in Referenz [31, 34] herausgestellt wurde. Dies stimmt gut mit dem maximalen Fehler von 7 % im Kraftminimum überein, der in der vorangehenden Untersuchung gefunden wurde.

Leider liegen die optimale und die schlechteste Entfaltung sehr nahe beieinander im Bereich der charakteristischen Abklinglänge. Für ein Morse-Kraftgesetz wird eine optimale Entfaltung für $A \approx 1.5\kappa^{-1}$ und die schlechteste für $A \approx 0.59\kappa^{-1}$ erzielt. Die Entfaltungsqualität steigt zwar wieder an für größere Amplituden $A > 7\kappa^{-1}$, aber im Allgemeinen sind Amplituden in der Größenordnung der charakteristischen Abklinglänge wünschenswert um ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten [25]. Im realen Experiment kann es daher schwierig sein einzuschätzen, ob die Sader-Jarvis-Methode eine optimale Entfaltung liefert.

3.3. Sonstige Einflüsse auf die Entfaltung

Eine weitere wichtige Voraussetzung für eine gute Entfaltung der experimentellen Daten ist, dass die Frequenzverschiebungskurven weit genug von der Oberfläche weg reichen, so dass $\Delta f(z)$ und die Ableitung $d\Delta f(z)/dz$ gegen Null gehen. In Abb. 3.9a ist die Frequenzverschiebungskurve für das Morse-Kraftgesetz bis $z = 1 \text{ nm}$ gezeigt. Das Abschneiden der $\Delta f(z)$ Kurve bei $z = 1 \text{ nm}$ führt zu einer Unstetigkeit mit einem Offset von 3 Hz. In Abb. 3.9b sind die ursprüngliche Modellkraft und die mit der Sader-Jarvis- und der Matrix-Methode entfalteten Kräfte gezeigt. Der Offset kann von beiden Methoden nicht richtig entfaltet werden. Insbesondere bei der Matrix-Methode führt eine Unstetigkeit in der $\Delta f(z)$ -Kurve zu einem weiteren numerischen Artefakt,

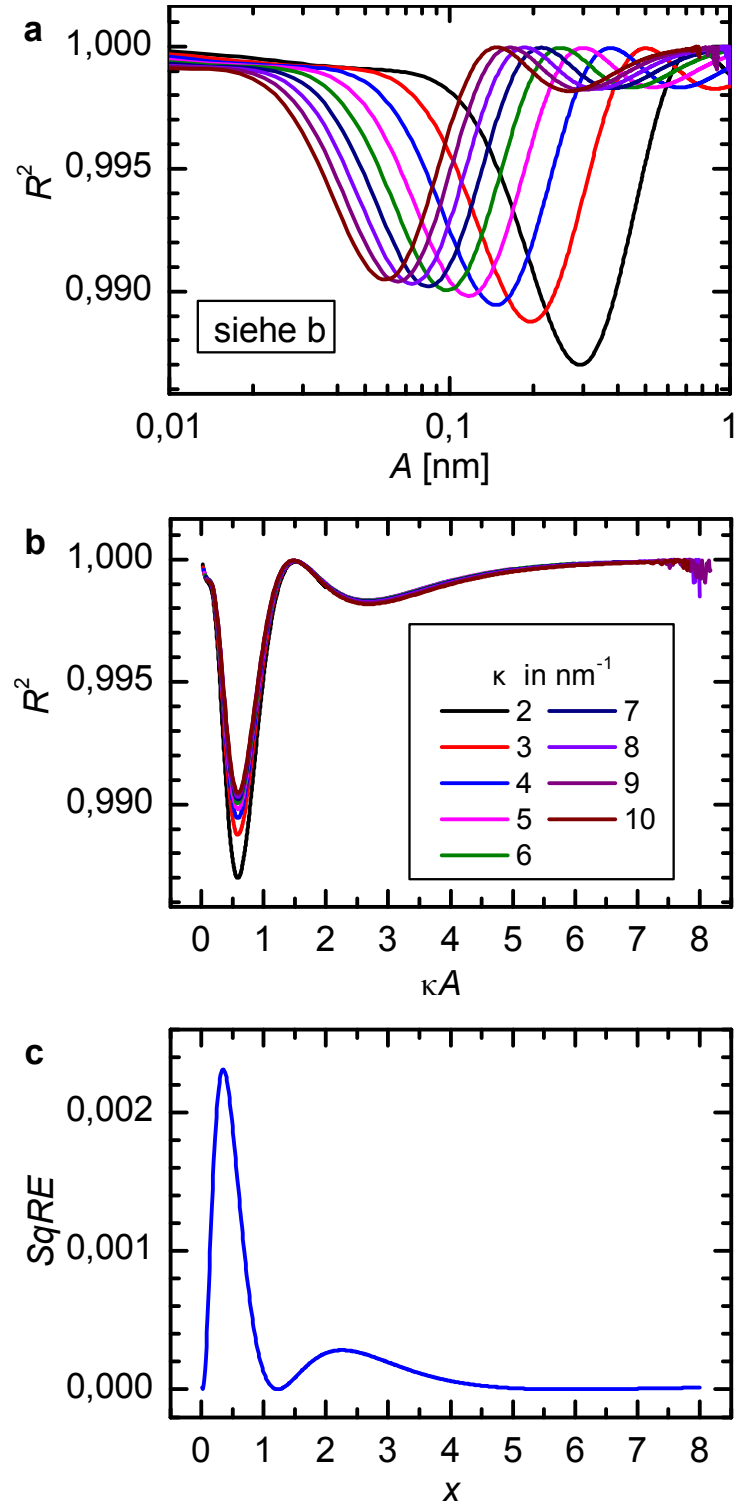


Abbildung 3.8.: (a) Amplitudenabhängigkeit des Bestimmtheitsmaß für ein Morse-Kraftgesetz mit unterschiedlichen Abklingkonstanten κ (siehe Legende in b). (b) Dieselben Daten wie in (a) aber mit einer skalierten Abszisse κA . Die Minima und Maxima fallen auf der skalierten Abszisse aufeinander. (c) Quadratische relative Abweichung $SqRE$ der Näherung der Funktion $T(x)$.

3. Kraftentfaltung

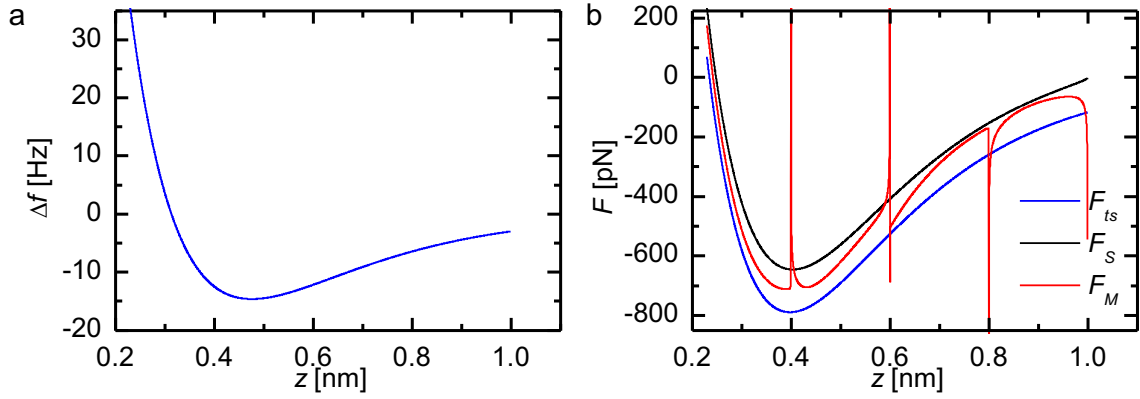


Abbildung 3.9.: Einfluss eines Offsets in der Frequenzverschiebung auf die Entfaltung. (a) Frequenzverschiebung bei $z = 1$ nm abgeschnitten mit einem Offset von 3 Hz. (b) zeigt die Modellkraft und die entfaltenen Kraftkurven. Die Matrix-Methode zeigt Singularitäten im Abstand der doppelten Amplitude.

sodass in der entfaltenen Kraft im Abstand von $2A$ Singularitäten entstehen. Dieses numerische Artefakt tritt auch dann auf, wenn zwar $\Delta f = 0$ aber die Ableitung $d\Delta f(z)/dz \neq 0$ ist.

Neben den Entfaltungsalgorithmen gibt es auch noch weitere Unsicherheiten in den experimentellen Parametern, die einen direkten Einfluss auf die Richtigkeit der Kraftentfaltung haben: die Federkonstante k des Cantilevers, die Amplitude A (Sensitivität des Sensors) und der Spitzen-Probenabstand z (Sensitivität des z -Piezos). Die Unsicherheiten in diesen Parametern liegt ebenfalls im Prozentbereich (vgl. z. B. Supplemental Material Abschnitt 3.4 in Referenz [41]).

4. Aufbau und Messtechnik

In diesem Kapitel werden der verwendete Aufbau und die Messtechnik näher beschrieben. Zunächst wird der qPlus-Sensor vorgestellt und die Anwendung des Äquipartitionstheorems auf Quarzstimmgabeln und qPlus-Sensoren diskutiert. Im zweiten Abschnitt wird der allgemeine Aufbau des verwendeten Mikroskops vorgestellt, dass auf dem qPlus-Sensor basiert. Bei dem verwendeten Mikroskop handelt es sich um ein kommerzielles Omicron Tieftemperatur qPlus AFM/STM [42], dass in einigen Bereichen modifiziert wurde. Um die Spitzen der qPlus-Sensoren besser charakterisieren zu können, wurde das Mikroskop um ein Feldionenmikroskop erweitert. Im dritten Abschnitt wird neben einem Überblick über die Funktionsweise des Feldionenmikroskops der Aufbau, die Handhabung und die Interpretation der Daten beschrieben.

4.1. qPlus-Sensor

Abbildung 4.1a zeigt einen qPlus-Sensor, wie er im Omicron Tieftemperatur qPlus AFM/STM (siehe Abschnitt 4.2) verwendet wird. Der Sensor besteht aus einer Quarzstimmgabel, die mit einer Zinke auf ein Keramiksubstrat geklebt wird [43]. Dadurch wird die Quarzstimmgabel effektiv zu einem Quarzcantilever. Quarzstimmgabeln werden standardmäßig in der Elektronik eingesetzt, wo sehr stabile Oszillatoren benötigt werden. Entlang der Zinken sind Goldelektroden aufgebracht (siehe Abb. 4.1b), die mit leitfähigen Kleber mit den Kontakten der Sensorbasis verbunden werden. Da Quarz ein piezoelektrisches Material ist, akkumulieren sich Ladungen auf den Elektroden, wenn eine oder beide Zinken ausgelenkt werden. Dieses piezoelektrische Signal wird zur Messung der Auslenkung verwendet. Am Ende der freien Zinke wird eine elektrochemisch geätzte Spitze, z. B. aus Wolfram, angebracht. Die Spitze wird über eine Elektrode mit leitfähigen Kleber kontaktiert. Zum elektrochemischen Ätzen der Spitzen sei auf die Literatur verwiesen [45–47].

Die Resonanzfrequenz eines qPlus-Sensors ohne Spitze liegt bei 32,768 kHz für die verwendeten Stimmgabeln [48, 49]. Durch das Anbringen der Spitze verringert sich die Resonanzfrequenz je nach Gewicht der Spitze und des Klebers. Für die Kraftmessung ist die Steifigkeit oder Federkonstante k des Quarzcantilevers ein entscheidender

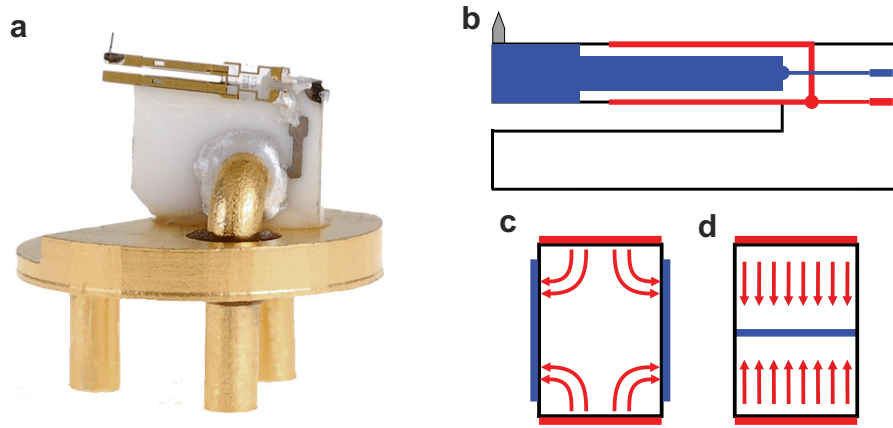


Abbildung 4.1.: (a) qPlus-Sensor auf einer Omicron-Sensorbasis. Die Stimmgabel ist auf ein Keramiksubstrat (weiß) geklebt und die Elektroden sind leitfähig mit den zwei rechten Kontakten der Basis (vergoldet) verbunden. Die Spitze ist mit leitfähigem Kleber mit einer Elektrode verbunden. Der linke Kontakt der Sensorbasis dient zur elektrischen Schirmung. (Bild mit Genehmigung von [44]) (b) Schematische Anordnung der Elektroden auf der freien Zinke. (c) Schematischer Feldverlauf im Querschnitt. (d) Idealisierter Feldverlauf mit plan-parallelen Elektroden.

Parameter. Sie liegt bei $k = 1800 \text{ N/m}$. Dieser Wert ist deutlich höher als die Steifigkeit von z. B. Siliziumcantilevern ($< 100 \text{ N/m}$). Dadurch wird zwar die statische Kraftsensitivität geringer, aber es wird der „jump-to-contact“ bei kleinen Amplituden vermieden, die für eine optimale Messung der chemischen Bindungskräfte mittels FM-AFM erforderlich sind (siehe Abschnitt 2.2.3).

4.1.1. Sensitivität des qPlus-Sensors

Eine wichtige Kenngröße des qPlus-Sensors ist die Sensitivität, also der Konversionsfaktor von der Auslenkungsamplitude zum elektrischen Ausgangssignal. Experimentell kann das piezoelektrische Signal der Stimmgabel mit einem Transimpedanzwandler (Strom-Spannungs-Wandler) gemessen werden. Die Ausgangsspannung V des Transimpedanzwandlers kann in die Auslenkungsamplitude A umgerechnet werden, wenn die Sensitivität S der Quarzstimmgabel bekannt ist:

$$A = S^{-1} \cdot V . \quad (4.1)$$

In dieser Notation hängt die Sensitivität von dem gewählten Vorverstärker ab.

Die theoretische Sensitivität S einer Quarzstimmgabel wurde in Referenz [50] mit Hilfe der Balkentheorie berechnet und ergibt sich zu

$$S = g \cdot 2,8 \mu\text{C/m} \cdot 2\pi f_0 \cdot R \cdot G_{f_0} , \quad (4.2)$$

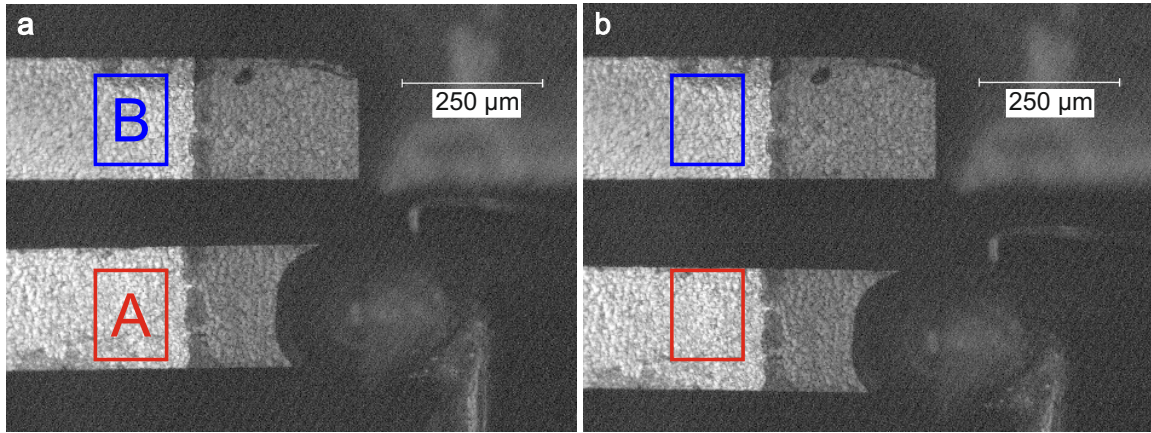


Abbildung 4.2.: Optische Messung der Auslenkung einer Quarzstimmgabelzinke. Oben ist die festgeklebte und unten die frei schwingende Zinke zu sehen. Die frei schwingende Zinke ist in (a) am oberen und in (b) am unteren Umkehrpunkt der Schwingung. Die Verschiebung der Zinke wird durch Kreuzkorrelation der Regionen A in (a) und (b) bestimmt. Die Region B dient als Referenz.

wobei f_0 die Resonanzfrequenz und R der Rückkoppelwiderstand des Transimpedanzwandlers ist. Gleichung (4.2) ist im Vergleich zu der Gleichung in Referenz [50] um die dimensionslosen Faktoren G_{f_0} und g erweitert worden. Der Faktor G_{f_0} berücksichtigt die begrenzte Bandbreite des Transimpedanzwandlers. Der geometrische Faktor g ist unabhängig vom Vorverstärker und beschreibt die Abweichung des realen Feldverlaufs vom idealen Feldverlauf. In Abb. 4.1c und d sind der reale und der idealisierte Feldverlauf schematisch dargestellt.

Zur Bestimmung des geometrischen Faktors g wurde die Sensitivität für vier verschiedene qPlus-Sensoren durch eine unabhängige Messung der Auslenkungsamplitude und des elektrischen Ausgangssignals bestimmt. Zum Messen der Ausgangsspannung wurde ein Transimpedanzwandler mit einem Rückkoppelwiderstand von $1\text{ M}\Omega$ verwendet. Die Bandbreite des Verstärkers liegt über 30 kHz , sodass der Faktor $G_{f_0} = 1$ ist. Die Amplitude der Ausgangsspannung wurde mit einem Lock-in-Verstärker gemessen. Die Auslenkungsamplitude wurde mit einem digitalen optischen Mikroskop bestimmt. Dazu wurden die Umkehrpunkte der Schwingung der Zinke stroboskopisch aufgenommen, wie in Abb. 4.2 gezeigt ist (vgl. Referenz [51]). Die Amplitude wurde durch die Kreuzkorrelation der Regionen A in Abb. 4.2a und b bestimmt. Das Maximum der Kreuzkorrelationsfunktion liefert die Verschiebung der beiden Bereiche zueinander. Die Region B auf der angeklebten Zinke diente als Referenz zur Driftkorrektur. Die erhaltene Verschiebung wurde auf das Ende der Zinke extrapoliert.

In Abb. 4.3a sind die Ausgangsspannungen für vier qPlus-Sensoren mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen gegen die Auslenkungsamplitude aufgetragen. Die

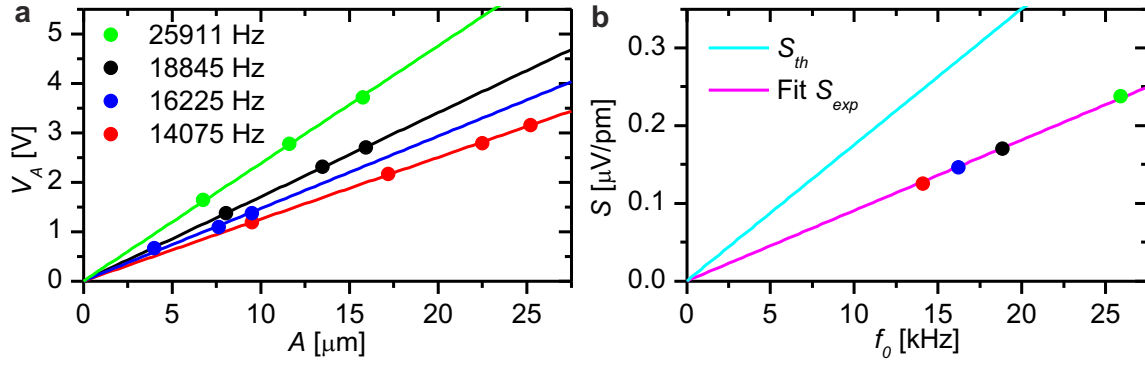


Abbildung 4.3.: Sensitivitätsbestimmung für vier qPlus-Sensoren. In (a) ist die Amplitude der Ausgangsspannung V_A gegen die Auslenkungsamplitude A aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgerade beschreibt die Sensitivität S . Abbildung (b) zeigt die theoretische und experimentelle Sensitivität S_{th} und S_{exp} in Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz f_0 . Aus dem Verhältnis der Steigungen ergibt sich ein geometrischer Faktor von $g = 0,51$.

Sensitivität ergibt sich jeweils aus der Steigung der Ausgleichsgeraden. Abbildung 4.3b zeigt die experimentell bestimmte Sensitivität und die theoretische Sensitivität nach Gl. (4.2) mit $g = 1$ und $G_{f_0} = 1$ in Abhängigkeit von der Frequenz. Da alle Parameter bis auf g bestimmt sind, kann dieser aus dem Verhältnis der Steigungen von experimenteller und theoretischer Sensitivität zu

$$g = \frac{9,07 \frac{\mu\text{V/pm}}{\text{kHz}}}{17,5 \frac{\mu\text{V/pm}}{\text{kHz}}} = 0,518 \quad (4.3)$$

bestimmt werden. Gleichung (4.2) liegt eine idealisierte Elektrodenform zu Grunde, wie sie bei einem qPlus-Sensor mit Microcrystal DS Quarzstimmgabel Typ E152 [48] nicht vorliegt. Die generierte Ladung pro Auslenkung entspricht also nicht dem theoretischen Wert von $2,8 \mu\text{C/m}$, sondern verringert sich auf $1,45 \mu\text{C/m}$.

4.1.2. Anwendung des Äquipartitionstheorems auf Quarzstimmgabeln

Das Äquipartitionstheorem wird auf verschiedene Weisen bei Messungen mit Quarzstimmgabeln angewendet. So kann z. B. die Sensitivität einer Quarzstimmgabel bestimmt werden, indem man das Ausgangssignal einer ausschließlich thermisch angeregten Quarzstimmgabel mit der thermischen Amplitude vergleicht, die man nach dem Äquipartitionstheorem erwartet (siehe unten). Das Äquipartitionstheorem wird in der FM-AFM auch dafür verwendet, die fundamentale Rauschgrenze in der Kraftdetektion auf Grund der thermischen Anregung zu berechnen [52, 53]. Ein Verständnis der

fundamentalen Rauschgrenzen ist sehr wichtig für die Beurteilung und Verbesserung der Leistungsfähigkeit eines Messsystems [24].

Das Äquipartitionstheorem besagt, dass jeder Freiheitsgrad im Mittel eine thermische Energie von $\frac{1}{2} k_B T$ hat, wobei k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur ist. Für einen gekoppelten Oszillator mit einem Freiheitsgrad, wie die Stimmgabel, erhält man:

$$2 \cdot \frac{1}{2} k (A_{\text{th}}^{\text{EqT}})^2 = \frac{1}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad A_{\text{th}}^{\text{EqT}} = \sqrt{\frac{k_B T}{2k}}, \quad (4.4)$$

wobei k die Steifigkeit und $A_{\text{th}}^{\text{EqT}}$ die thermische Auslenkungsamplitude einer einzelnen Zinke ist.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Auslenkungsamplitude wurde eine gekapselte Quarzstimmgabel mit einer Resonanzfrequenz von $f_0 = 32768$ Hz, einer Güte von $Q = 30 \cdot 10^3$ und einer Federkonstante von $k = 1800$ N/m verwendet. Die Quarzstimmgabel wurde in einer Bohrung in einem Metallblock befestigt, der als thermische Masse diente. Der Metallblock wurde zusammen mit der Quarzstimmgabel in flüssigen Stickstoff (LN_2) getaucht, bis dieser aufhörte zu kochen. Anschließend wurde der auf LN_2 -Temperatur thermalisierte Metallblock in eine Polystyrol-Isolierung eingesetzt. Während sich der Metallblock langsam erwärmte, wurde das Signal der Quarzstimmgabel kontinuierlich gemessen. Der erzeugte Strom wurde mit einem Transimpedanzwandler, der aus einem Operationsverstärker¹ mit einem 100 M Ω Rückkoppelwiderstand bestand, in eine Spannung gewandelt. Der Operationsverstärker und der Rückkoppelwiderstand waren beide auf Raumtemperatur. Die Transimpedanzverstärkung von 100 mV/nA wurde durch die begrenzte Bandbreite von 3 kHz des Transimpedanzwandlers um den Faktor $G_{f_0} = 0,063$ reduziert. Das Ausgangssignal des Transimpedanzwandlers wurde in einen Spektrumanalysator² geführt, der die spektrale Leistungsdichte $n_V^2(f)$ aufnahm.

In Abb. 4.4 sind die spektralen Leistungsdichten für zwei unterschiedliche Temperaturen gezeigt. Die Temperatur T in Kelvin von jedem aufgenommenen Spektrum wird durch die Verschiebung der aktuellen Resonanzfrequenz f zur Resonanzfrequenz f_0 bei Raumtemperatur bestimmt [48]:

$$T = 298,15\text{K} \pm 5345\text{K} \sqrt{-\Delta f / f_0}. \quad (4.5)$$

Dabei ist die temperaturbedingte Frequenzverschiebung $\Delta f = f - f_0$ immer negativ. Diese Abhängigkeit wurde bereits in Referenz [54] im Temperaturbereich von 150 K bis 300 K für eine Quarzstimmgabel verifiziert.

¹Analog Device AD 823

²Stanford Research Systems SR760 Spectrum Analyzer

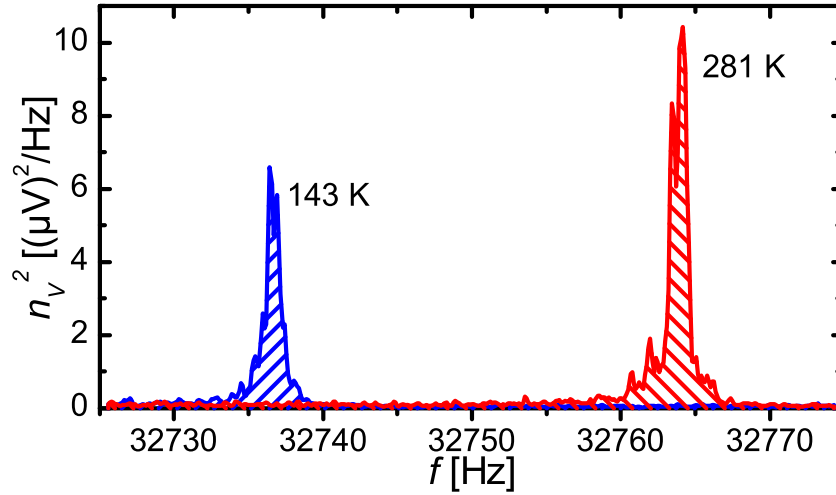


Abbildung 4.4.: Spektrale Leistungsdichte n_V^2 einer Quarzstimmgabel bei 143 K (blau) und 281 K (rot) auf Grund der intrinsischen thermischen Anregung. Die Flächen unter den Kurven entsprechen den quadrierten Ausgangsspannungen.

Die spektrale Leistungsdichte $n_V^2(f)$ setzt sich aus den zwei Komponenten n_{th}^2 und n_{el}^2 zusammen. Die Dichte n_{th} ist der Beitrag der thermischen Energie zur Auslenkung der Quarzstimmgabel, wohingegen n_{el} die elektrische Rauschdichte des Transimpedanzwandlers ist. Das relevante Signal ist die Fläche unter der Resonanzkurve n_{th}^2 ohne den Beitrag der elektrischen Rauschdichte n_{el}^2 . Dabei liefert nur die Grundschiwingung einen signifikanten Beitrag zum Ausgangssignal [55]. Deshalb kann die quadrierte Ausgangsspannung der thermisch angeregten Quarzstimmgabel ausgedrückt werden durch:

$$V_{th}^2 = \int_{f_0-B/2}^{f_0+B/2} n_{th}^2(f) df = \int_{f_0-B/2}^{f_0+B/2} (n_V^2(f) - n_{el}^2) df . \quad (4.6)$$

Dabei wird die elektrische Rauschdichte n_{el} als konstant über die Bandbreite B angenommen. Die Bandbreite B ist gegeben durch den lokalen Frequenzbereich um die Resonanzkurve herum, der im Spektrumanalysator eingestellt wird. Im Experiment wurde eine Bandbreite von 48,75 Hz und eine Mittenfrequenz von 32750 Hz für alle Messungen verwendet, wie in Abb. 4.4 zu sehen ist. Die elektrische Rauschdichte n_{el} entspricht der Basislinie der Dichte n_V . Sie kann durch Mittelung entfernt von der Resonanzkurve genähert werden, wo die Stimmgabel keinen signifikanten Beitrag mehr zu n_V leistet. Dies führt zu einer elektrischen Rauschdichte von $n_{el} \approx 300 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$. Die elektrische Rauschdichte ist kleiner als das Johnson-Rauschen des Rückkoppelwiderstands $1,3 \mu V/\sqrt{\text{Hz}}$, da auch das Johnson-Rauschen durch die begrenzte Bandbreite gedämpft wird.

Abbildung 4.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der quadrierten Ausgangsspannung. Die thermischen Auslenkungsamplituden wurden aus den temperaturabhängigen

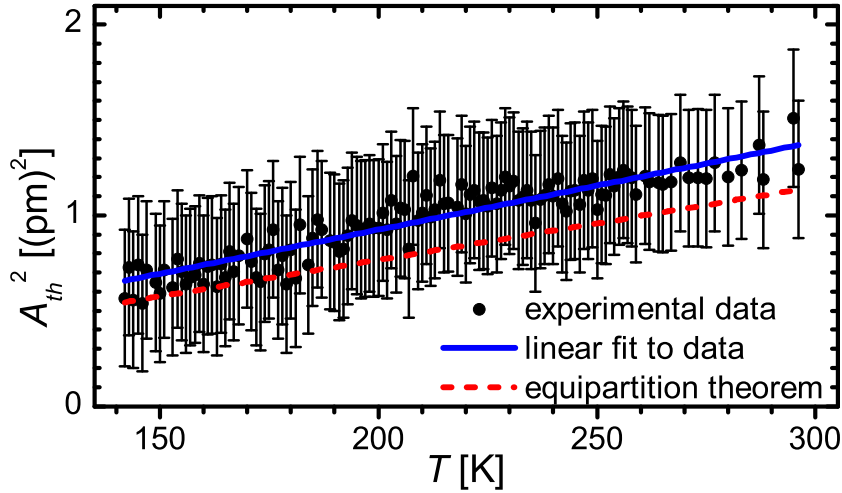


Abbildung 4.5.: Temperaturabhängigkeit der thermischen Auslenkungsamplitude A_{th} einer Quarzstimmgabel. Die blaue Ausgleichsgerade zeigt das lineare Verhalten von A_{th}^2 mit der Temperatur. Die rote, gestrichelte Linie zeigt den theoretischen Verlauf nach dem Äquipartitionstheorem entsprechend Gl. (4.4) ohne freie Parameter.

spektralen Leistungsdichten $n_V^2(f)$ mit Hilfe von Gl. (4.1), (4.2) und (4.6) bestimmt. Allerdings verdoppelt sich die Sensitivität S nach Gl. (4.2), da es sich hier um eine schwingende Stimmgabel und nicht um eine einzelne Zinke handelt. Die Messungen wurden in einem Intervall von 1 K gemittelt; die Fehlerbalken zeigen die maximale Standardabweichung aller Messungen. Die gestrichelte rote Linie zeigt die erwartete thermische Auslenkungsamplitude entsprechend dem Äquipartitionstheorem nach Gl. (4.4). Es ist zu beachten, dass weder in der Messung von A_{th}^{Exp} noch in Berechnung von A_{th}^{EqT} freie Parameter zum Anpassen verwendet wurden. Die experimentellen Daten spiegeln die erwartete lineare Temperaturabhängigkeit von A_{th}^2 wider, wie anhand der blauen angepassten Ursprungsgeraden in Abb. 4.5 gezeigt ist.

Es gibt jedoch eine kleine Abweichung in den Steigungen zwischen der Anpassungsgerade und der theoretischen Temperaturabhängigkeit. Dieser Unterschied kann erklärt werden durch eine Ungenauigkeit in der Sensitivität. Die Sensitivität nach Gl. (4.2) ergibt für den verwendeten Aufbau $S = 3,74 \mu\text{V}/\text{pm}$ bei der Resonanzfrequenz f_0 . Wenn die Sensitivität als freier Parameter angenommen würde, ergäbe sich eine optimale Übereinstimmung zwischen den Messdaten und dem Äquipartitionstheorem bei $S^{EqT} = 4,09 \mu\text{V}/\text{pm}$, was eine Änderung von 9 % bedeuten würde. Die Änderung der Sensitivität auf Grund der temperaturabhängigen Verschiebung der Resonanzfrequenz kann dabei vernachlässigt werden, da sich die Resonanzfrequenz unter 0,1 % verändert. Insgesamt beweist die qualitative und quantitative Übereinstimmung innerhalb der Messgenauigkeit, dass die Verwendung des Äquipartitionstheorems für thermisch angeregte Quarzstimmgabeln gerechtfertigt ist.

4.1.3. Anwendung des Äquipartitionstheorems auf qPlus-Sensoren bei kryogenen Temperaturen

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass das Äquipartitionstheorem genutzt werden kann um die Amplitude einer Quarzstimmgabeln bei gegebener Temperatur zu bestimmen. Dies gilt allerdings nur dann, wenn die Quarzstimmgabel ausschließlich durch thermische Energie angeregt wird bzw. andere Anregungsquellen gegenüber der thermischen Anregung zu vernachlässigen sind. Es muss also sichergestellt sein, dass es keine mechanische Anregung z. B. durch Vibrationen gibt, die in der Größenordnung der thermischen Anregung sind. Um das mechanische Rauschen mit dem thermischen Rauschen zu vergleichen kann die äquivalente weiße Anregungsrauschdichte (engl. equivalent white noise drive) [53]

$$\alpha_{\text{th}} = \sqrt{2k_{\text{B}}T/(\pi f_0 k Q)} \quad (4.7)$$

verwendet werden. Die Anregungsrauschdichte α_{th} in der Einheit $\text{m}/\sqrt{\text{Hz}}$ beschreibt eine äquivalente mechanische Anregung eines harmonischen Oszillator in Übereinstimmung mit dem Äquipartitionstheorem.

Im Allgemeinen sind Quarzstimmgabeln sehr robust gegenüber Vibrationen der Basis, da die Vibrationen zu einer symmetrischen Anregung der Zinken führen, wohingegen die Quarzstimmgabel bevorzugt in der antisymmetrischen Mode schwingt. In der antisymmetrischen Schwingungsmode bleibt der Schwerpunkt der Quarzstimmgabel in Ruhe, was zu einer geringeren Dissipation in der Basis führt. Außerdem löschen sich die generierten Ladungen in der symmetrischen Mode auf Grund der asymmetrischen Elektrodenkonfiguration gegenseitig aus, wodurch die symmetrische Mode kein messbares Signal erzeugt.

In der FM-AFM wird oft die qPlus-Konfiguration [43] verwendet, bei der eine Zinke auf ein massives Substrat geklebt wird, da die Symmetrie bereits durch die angeklebte Spitze gebrochen ist [56]. Diese Konfiguration hat einige Vorteile: so sind z. B. durch die Verringerung der internen Verluste höhere Güten möglich [43]. Ein Nachteil ist allerdings, dass der Sensor empfindlicher auf Vibrationen der Basis reagiert. Dies spielt besonders bei kryogenen Temperaturen eine wichtige Rolle. Bei Temperaturen von flüssigen Helium kann die Güte Q des qPlus-Sensors auf bis zu $5 \cdot 10^5$ ansteigen. Dadurch können aber bereits sehr kleine Vibrationen der Basis den qPlus-Sensor deutlich anregen. Zum Beispiel ist bei 4,4 K die theoretische thermische Auslenkungsamplitude $A_{\text{th}}^{\text{EqT}} = 184 \text{ fm}$, was einer Anregungsrauschdichte von $\alpha_{\text{th}} = 2,56 \text{ am}/\sqrt{\text{Hz}}$ entspricht. Bei einer Güte von $Q = 1 \cdot 10^5$ würde jede Vibration größer als 1,84 am (!) zu einer größeren Auslenkungsamplitude als die thermische Auslenkungsamplitude führen.

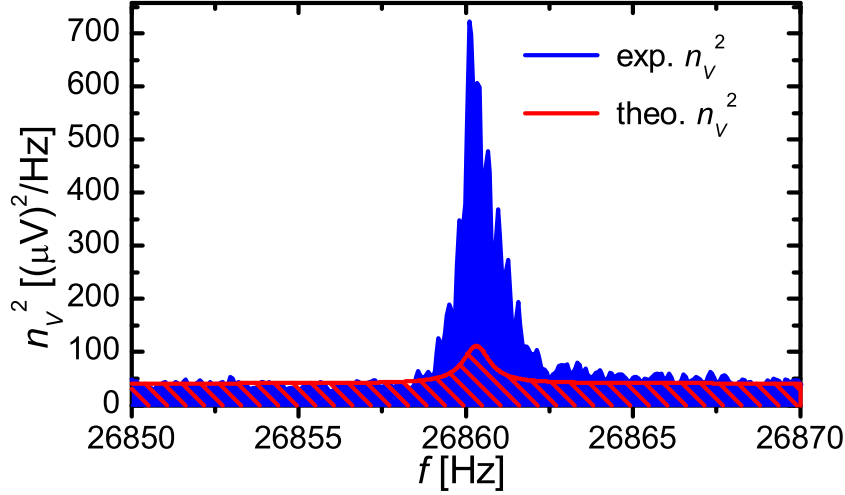


Abbildung 4.6.: Experimentelle und theoretische spektrale Leistungsdichten für einen qPlus-Sensor bei einer Mikroskoptemperatur von 4,4 K. Die theoretische spektrale Leistungsdichte wurde mit einer Lorentzfunktion modelliert und der Rauschuntergrund aufaddiert. Auf Grund von mechanischen Rauschen ergibt sich eine effektive Temperatur von 32,5 K.

Wenn der qPlus-Sensor auf einem Schüttelpiezo für die mechanische Anregung montiert ist, können Vibrationen durch Rauschen auf der Anregungsspannung entstehen. Die Anregungsrauschdichte α_{th} kann mit der elektrischen Rauschdichte verglichen werden, wenn die Sensitivität des Schüttelpiezoes bekannt ist. Für das in dieser Arbeit verwendete Omicron Tieftemperatur qPlus AFM/STM (siehe Abschnitt 4.2) entspricht eine Anregungsrauschdichte von $\alpha_{\text{th}} = 2,56 \text{ am}/\sqrt{\text{Hz}}$ einer elektrischen Rauschdichte von $n_{\text{el}}^{\text{Piezo}} = 1,94 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$. In diesem System müsste das Rauschen auf der Anregungsspannung besser als $0,2 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ sein, um das Äquipartitionstheorem gerechtfertigt für die Bestimmung der thermischen Auslenkungsamplitude bei 4,4 K benutzen zu können.

Im Gegenzug kann, falls diese Stabilität nicht gewährleistet ist, das Äquipartitionstheorem benutzt werden um dem qPlus-Sensor eine effektive Temperatur T_{eff} zuzuordnen:

$$T_{\text{eff}} = \frac{k}{k_{\text{B}}} \left(A_{\text{noise}}^{\text{Exp}} \right)^2 . \quad (4.8)$$

Die Amplitude $A_{\text{noise}}^{\text{Exp}}$ wird wie die thermische Amplitude $A_{\text{th}}^{\text{Exp}}$ aus der spektralen Leistungsdichte $n_v^2(f)$ ohne aktive Anregung unter Verwendung von Gl. (4.1) und (4.6) bestimmt. Diese effektive Temperatur kann deutlich höher liegen als die Temperatur des thermischen Reservoirs. Abbildung 4.6 zeigt die spektrale Leistungsdichte eines qPlus-Sensors im Omicron Tieftemperatur qPlus AFM/STM bei 4,4 K ohne aktive Anregung, wobei alle Piezoelektroden auf Masse gelegt sind. Zusätzlich ist

die theoretische spektrale Leistungsdichte dargestellt, die durch eine Lorentzfunktion modelliert ist. Die Sensitivität des Sensors $S = 56,7 \mu\text{V}/\text{pm}$ wurde *in situ* über die Regelung auf den Tunnelstrom bestimmt, wie in Referenz [57] beschrieben ist. Für die Auslenkungsamplitude ergibt sich $A_{\text{noise}}^{\text{Exp}} = 499 \text{ fm}$, was einer effektiven Temperatur von $T_{\text{eff}} = 32,5 \text{ K}$ entspricht. Dadurch erhöht sich auch entsprechend das „thermische“ Frequenzrauschen [52]:

$$\frac{\delta f_{\text{th}}}{f_0} = \sqrt{\frac{k_B T_{\text{eff}} B}{\pi k A^2 f_0 Q}}. \quad (4.9)$$

Um zumindest den Einfluss des Rauschen auf den Piezospannungen im verwendeten Mikroskop zu minimieren, werden diese Spannungen mit einem Tiefpass gefiltert (siehe Abschnitt 4.2).

4.2. Omicron Tieftemperatur qPlus AFM/STM

Die Messungen, die in dieser Arbeit präsentiert werden, wurden an einem Omicron Tieftemperatur qPlus AFM/STM [42] durchgeführt. Das Mikroskop kombiniert AFM und STM mit Hilfe des qPlus-Sensors und arbeitet im Ultrahochvakuum (UHV) bei kryogenen Temperaturen. Die Steuerung des Mikroskops, die Datenaufnahme und die Regelung erfolgt mit einer volldigitalen Nanonis Elektronik [58].

Das Gerät besteht aus einer Analyse- und einer Präparationskammer (siehe Abb. 4.7), die durch ein Schieberventil verbunden sind. Beide Kammern werden separat durch eine Kombination aus Ionengetterpumpe und Titansublimationspumpe auf einem Basisdruck von ca. $1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ gehalten. An der Präparationskammer gibt es zusätzlich eine Turbomolekularpumpe mit einer Vorvakuumpumpe, die über ein pneumatisches Schieberventil von der Präparationskammer getrennt ist. Die Turbomolekularpumpe dient zum Erreichen des Hochvakuums und zum Abpumpen von Gasen, die in die Kammern eingelassen wurden.

4.2.1. Präparationskammer

In der Präparationskammer können die Proben direkt und indirekt geheizt werden. Die Direktstromheizung eignet sich für Proben mit geringer Leitfähigkeit, wie z. B. Silizium (vgl. Abschnitt 6.2.1). Die indirekte Strahlungsheizung wird für Proben mit hoher Leitfähigkeit, wie z. B. Kupfer (vgl. Abschnitt 5.2.1) benötigt. Zur weiteren Probenpräparation ist eine Sputter-Ionenquelle installiert, in die ein Dosierventil zum Einlassen des Sputtergases integriert ist. Das Dosierventil kann auch zum Einlassen anderer Gase benutzt werden. Auf die Verwendung der Sputter-Ionenquelle

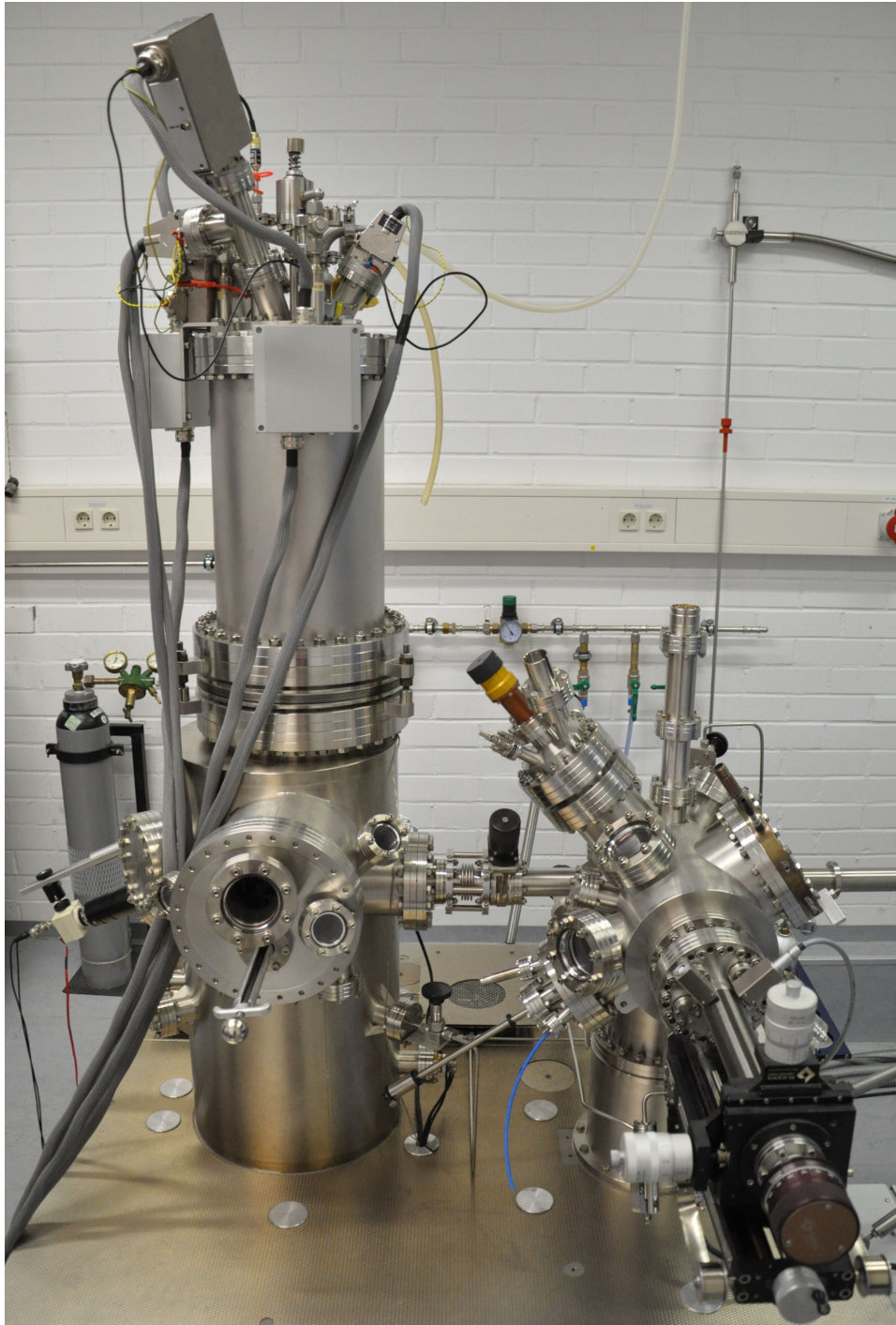


Abbildung 4.7.: Omicron Tieftemperatur qPlus AFM/STM. Auf der linken Seite befindet sich die Analysekammer mit Mikroskopkopf und Kryostaten. Auf der rechten Seite ist die Präparationskammer mit dem Feldionenmikroskop.

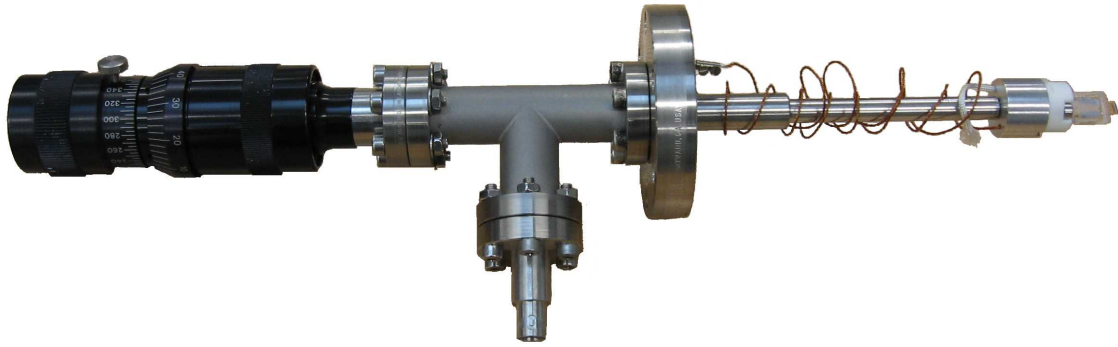


Abbildung 4.8.: Wolframfilament zur Elektronenstoß-Heizung. Das Filament befindet sich auf einer Linear-Rotations-Durchführung mit BNC-Durchführung für den Anschluss des Filaments an eine Spannungsversorgung.

zur Probenpräparation wird in Abschnitt 5.2.1 eingegangen. Zur Überprüfung der Präparation der Probe enthält die Kammer ein Augerelektronenspektrometer (AES), mit dem geringste Verunreinigungen auf der Probe nachgewiesen werden können.

Die Vorrichtungen zur Spitzenpräparation wurden nachgerüstet. Es wurde ein Wolfram-Filament zur Elektronenstoß-Heizung der Sensorspitzen eingebaut (siehe Abb. 4.8). Außerdem wurde die Kammer um ein Feldionenmikroskop (FIM) zur Reinigung und Charakterisierung der Sensorspitzen erweitert. Der Aufbau des FIMs ist detailliert im Abschnitt 4.3 beschrieben. Für das FIM wurde ein zusätzliches Dosierventil an die Präparationskammer angebracht, sodass zwei Gase gleichzeitig eindosiert werden können.

4.2.2. Mikroskop und Analysekammer

In der Analysekammer befinden sich der Kryostat mit dem Mikroskopkopf und zwei Probenkarusselle mit jeweils sechs Plätzen zum Lagern der Proben unter UHV Bedingungen. Der Mikroskopkopf besteht aus einer Probenaufnahme, dem Scan-Piezo mit einer Aufnahme für die qPlus-Sensoren und einem Piezo-Motor. Der Piezo-Motor dient zur Grobannäherung in z -Richtung und zur Grobpositionierung in xy -Richtung. Der Mikroskopkopf hängt an einer Federdämpfung mit Wirbelstromdämpfung innerhalb des zweistufigen Kryostaten. Der äußere Kryostat wird mit flüssigen Stickstoff (LN_2) und der innere Kryostat mit flüssigen Helium (LHe) gefüllt. Die Mikroskoptemperatur liegt im eingekühlten Zustand bei ca. 4,3 K. Zwei Schilde schützen den Mikroskopkopf vor thermischer Strahlung. Zum Proben- und Sensortransfer können die Schilde geöffnet werden.

Im Mikroskop wurde die Verkabelung geändert um das Übersprechen zwischen

STM- und AFM-Signal zu minimieren [59]. In der ursprünglichen Konfiguration wurde die Tunnelspannung über eine Elektrode der Stimmgabel an die Spitze angelegt und auch der Tunnelstrom über die Spitze gemessen. Der qPlus-Vorverstärker, der auf die Tunnelspannung referenziert arbeitet, ist an die andere Elektrode der Stimmgabel angeschlossen. Die Probe liegt dabei auf Masse-Potenzial.

In der neuen Verkabelung wird die Spitze über die Elektrode der Stimmgabel auf Masse gelegt. Damit kann auch der qPlus-Vorverstärker auf Masse referenziert werden. Der Tunnelstrom wird über die Probe gemessen, über die auch die Tunnelspannung angelegt wird. Dadurch ist eine Entkopplung der beiden Kanäle möglich.

Im Frequenzbereich unter 20 kHz ist der größte Rauschanteil im Ausgangssignal des kommerziellen qPlus-Vorverstärkers ein $1/f$ Rauschen. Um dieses Rauschen zu unterdrücken wird das Ausgangssignal mit einem passiven Hochpass mit einer Grenzfrequenz von 9,9 kHz gefiltert. Diese Grenzfrequenz ist weit genug von den üblichen Resonanzfrequenzen der qPlus-Sensoren von über 20 kHz entfernt, sodass der Filter das qPlus-Signal nicht abschwächt.

Wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, liegt die Güte eines qPlus-Sensors bei tiefen Temperatur im Bereich von 10^5 , sodass kleinste mechanische Vibrationen den Sensor merklich anregen können. Im verwendeten System wurde beobachtet, dass das Rauschen auf der Piezo-Spannung zu einer höheren Auslenkungsrauschdichte führt. Um diesen Effekt zu minimieren wird die Piezo-Spannung nach dem Hochspannungsverstärker noch einmal zusätzlich mit einem Tiefpass mit einer Grenzfrequenz von 3 kHz gefiltert.

4.3. Feldionenmikroskop

Das Feldionenmikroskop (FIM) war das erste Mikroskop, mit dem es möglich war atomare Strukturen im Ortsraum abzubilden. Es wurde 1951 von Müller entwickelt [60]. Das Feldionenmikroskop nutzt dabei die Überhöhung der elektrischen Feldstärke F an spitzen Objekten aus. Bei einer Spitze mit Krümmungsradius R ergibt sich eine Feldstärke von

$$F = \frac{V}{K \cdot R} , \quad (4.10)$$

wobei V die angelegte Spannung und K ein Korrekturfaktor für die Geometrie ist. Für übliche Parameter mit einem Spitzenradius von $R = 100 \text{ nm}$, einer Spannung von 10 kV und einem Korrekturfaktor $K = 5$ erhält man eine Feldstärke von 2 V/\AA . Diese Feldstärke ist ausreichend für den Prozess der Feldionisation, der bei der Feldionenmikroskopie genutzt wird. Im Folgenden wird eine kurze Zusammenfassung

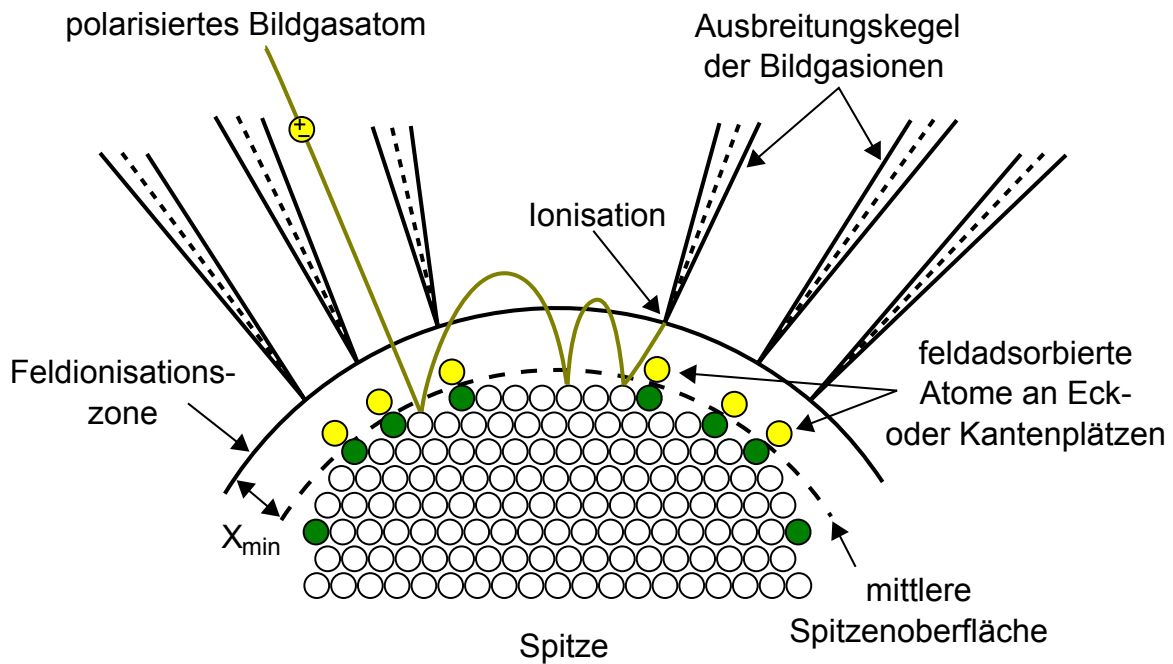


Abbildung 4.9.: Schematische Darstellung der Bildformation im FIM im Bereich der hohen Feldstärke über einer sphärischen Spitze. Die Eck- und Kantenplätze sind grün und Bildgasatome gelb dargestellt. Beschreibung siehe Text.

der wichtigsten Eigenschaften des FIMs gegeben. Für eine ausführliche Darstellung sei auf das Buch von Tsong [61] verwiesen.

4.3.1. Grundlagen der Bildformation

In Abb. 4.9 ist schematisch der Prozess der Bildformation im FIM dargestellt. Die Spitze befindet sich in einer UHV-Kammer, in die nach der Evakuierung ein sogenanntes Bildgas, z. B. Helium, bis zu einem Druck von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar eindosiert wird. An die Spitze wird eine hohe positive Spannung V im Bereich von einigen kV bis zu 20 kV angelegt. Im inhomogenen Feld vor der Spitze werden die Bildgasatome polarisiert und zur Spitze hingezogen. Auf der Spitzenoberfläche erfolgt nach einigen Sprüngen die Thermalisierung des Bildgasatoms auf die Spitzentemperatur und anschließend die Feldadsorption an der Spitzenoberfläche. Es existiert eine Feldionisationszone in einem kritischen Abstand X_{\min} zur Oberfläche, in der an bestimmten Stellen die Feldstärke ausreicht um die Bildgasatome durch einen Tunnelprozess zu ionisieren (Feldionisation). Dies geschieht an den Stellen, die die größte lokale Krümmung aufweisen, wie z. B. an den Eck- und Kantenplätzen der Kristallebenen. Sobald das Bildgasatom ionisiert ist, wird es entlang der Feldlinien in einem Ausbreitungskegel beschleunigt. Die Kathode ist ein ortssensitiver Ionendetektor, der im einfachsten Fall nur aus einem Phosphorschirm besteht.

Das FIM erzeugt eine Punktprojektion der Eck- und Kantenatome der Spitze. Die Vergrößerung M kann näherungsweise angegeben werden durch (siehe Abb. 4.10a):

$$M = \frac{L}{\beta R}, \quad (4.11)$$

wobei L der Abstand zum Ionendetektor und R der Radius der Spitze ist. Wegen der Abweichung von einer Zentralprojektion wird ein Korrekturfaktor $\beta = 1,5 \dots 1,8$ eingeführt. Für übliche Abmessungen von L im Bereich weniger cm und $R < 100$ nm ergibt sich eine Vergrößerung von $M \approx 10^6$.

Die Auflösung des FIMs wird in erster Linie durch die tangentielle Geschwindigkeitskomponente der ionisierten Bildgasatome bestimmt, wie in Abb. 4.10b dargestellt ist. Unter der gerechtfertigten Annahme, dass hauptsächlich die thermische Energie der ionisierten Bildgasatome für die tangentielle Geschwindigkeitskomponente³ verantwortlich ist, erhält man als Aufweitung des Bildpunktes δ [61]:

$$\delta = 4\beta R \sqrt{\frac{k_B T}{eV}}, \quad (4.12)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur der Spitze, e die Elementarladung und V die Beschleunigungsspannung ist. Die maximale Auflösung liegt im Bereich von 200 pm bis 300 pm. Die optimale Auflösung erhält man durch drei Parameter: ein kleiner Spitzenradius R , eine niedrige Temperatur T und eine hohe Spannung V .

Der Spitzenradius ist durch die Herstellung der Spitze durch elektrochemisches Ätzen bestimmt. Den größten Einfluss hat die Temperatur auf die Auflösung. Eine Kühlung auf 77 K bringt eine ca. 50 % bessere Auflösung. Dies kann durch eine Kühlung der Spitze mit flüssigen Stickstoff (LN_2) erreicht werden.

Die Spannung ist durch die Evaporationsfeldstärke des Spitzenmaterials beschränkt. Ab einer bestimmten Spannung ist das Feld an der Spitze so groß, dass die Spitzenatome selber ionisiert werden und vom Spitzenkörper weg beschleunigt werden. Bei diesem thermisch aktivierten Prozess ist es für ein Spitzenatom energetisch günstiger, den Spitzenkörper als geladenes Ionen zu verlassen als gebunden zu bleiben. Dieser Prozess der Feldevaporation ist sehr nützlich zum Reinigen der Spitze, da auf diese Weise auch Adsorbate entfernt werden. Die Feldevaporation führt aber auch zu einer Verrundung der Spitze, da sie so lange einsetzt bis die Feldstärke auf Grund des größer werdenden

³Weitere Faktoren wie die Nullpunktsenergie der Ionen durch die Heisenbergsche Unschärfe und der Ionisationsdurchmesser δ_0 spielen eine untergeordnete Rolle. Die vollständige Gleichung lautet [61]:

$$\delta = \sqrt{16 \frac{\beta^2 R^2 k_B T}{eV} + 4 \sqrt{\frac{\beta^2 R^2 \hbar^2}{2M eV}} + \delta_0^2}$$

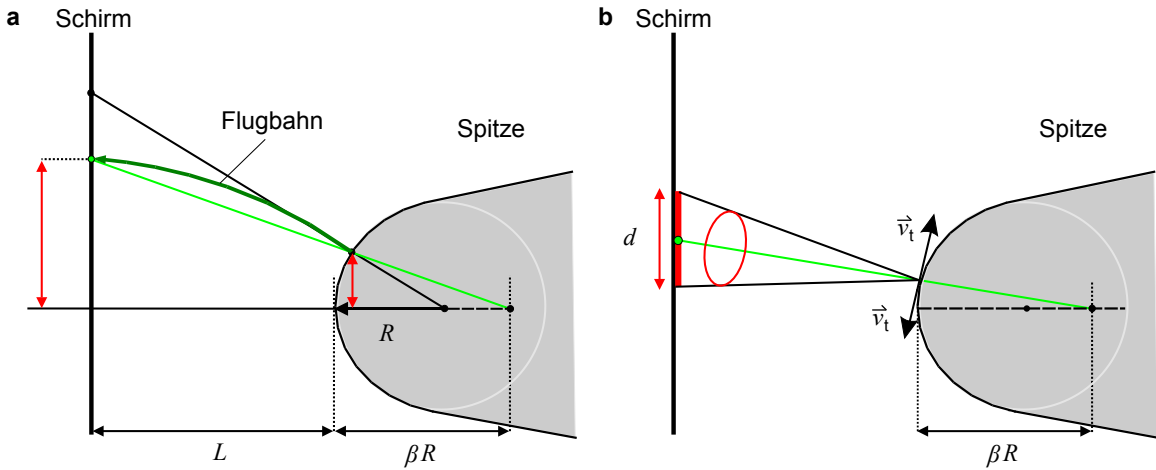


Abbildung 4.10.: Vergrößerung und Auflösung im FIM. (a) Die vergrößernde Abbildung im FIM kann als eine Projektion betrachtet werden. Der Korrekturfaktor β verschiebt den Projektionspunkt. Für $\beta = 2$ erhält man die stereographische Projektion. (b) Die Aufweitung δ der Trajektorien der Bildgasionen hängt hauptsächlich von der tangentialen Geschwindigkeit v_t bei der Ionisation der Bildgasatome ab.

Spitzenradius nicht mehr ausreicht um die Spitzenatome zu ionisieren. Im Allgemeinen ist eine Reinigung durch Feldevaporation notwendig bevor eine stabile Abbildung im FIM möglich ist.

Abhängig vom Spitzenmaterial kann ein optimales Bildgas gewählt werden, um eine möglichst hohe Abbildungsspannung zu erreichen. Jedes Bildgas hat ein empirisch bestimmtes sogenanntes best imaging field (BIF) [61], also eine Feldstärke bei der die Abbildung optimal ist. Dieses BIF sollte so hoch wie möglich, aber unterhalb der Evaporationsfeldstärke des Spitzenmaterials liegen. Da das Bildgas inert gegenüber dem Spitzenmaterial sein muss, werden hierfür Edelgase verwendet. In Tab. 4.1 sind die Parameter für die üblichen Bildgase Wasserstoff, Argon Neon und Helium angegeben. Wolfram hat eine hohe Evaporationsfeldstärke von $5,7 \text{ V/\AA}$. Eine optimale Abbildung erhält man nach Tab. 4.1 mit Helium. Beryllium hat dagegen ein niedrige Evaporationsfeldstärke von $3,4 \text{ V/\AA}$, sodass nur mit Wasserstoff oder Argon eine optimale Abbildung erreicht werden kann.

4.3.2. Aufbau

Das Omicron Tieftemperatur qPlus AFM/STM ist um ein FIM in der Präparationskammer erweitert worden. Das FIM besteht aus zwei Komponenten: dem Sensormanipulator mit Kühlung und dem Ionendetektor.

In Abb. 4.11a ist eine technische Zeichnung des Sensormanipulators mit LN_2 -Kühlung und Hochspannungsdurchführung gezeigt. Auf einem Basisflansch ist ein

Bildgas	BIF [V/Å]	Spitzenmaterial	F_E [V/Å]
Wasserstoff	2,2	Beryllium	3,4
Argon	2,2	Eisen	3,5
Neon	3,75	Iridium	5,3
Helium	4,4	Wolfram	5,7

Tabelle 4.1.: Beste Abbildungsfeldstärke (BIF) für die üblichen Bildgase und Evaporationsfeldstärken F_E für bestimmte Spitzenmaterialien. Die Daten sind eine kleine Auswahl aus Referenz [61].

Linear/Rotations-Manipulator⁴ mit einem Verfahrensweg von 20 cm zusammen mit den Durchführungen für die Hochspannung, das Thermoelement und den flüssigen Stickstoff montiert (siehe Abb. 4.11b). Am Ende des Manipulators ist der LN₂-Verdampfer⁵ angebracht, der über zwei spiralförmige Metallleitungen mit den Flüssigkeitsdurchführungen verbunden ist. Außerdem befindet sich ein Typ K Thermoelement am LN₂-Verdampfer. Die magnetische Sensoraufnahme ist über eine Hochspannungsleitung mit der Durchführung verbunden. Die Zuleitung der Hochspannung ist bis 15 kV spezifiziert. Ein Saphierstab dient als Verbindung zwischen der Sensoraufnahme und dem LN₂-Verdampfer. Dadurch erreicht man eine gute thermische Ankopplung bei gleichzeitiger elektrischer Isolation.

Abbildung 4.12 zeigt den Aufbau zum Kühlen des Sensors. Gasförmiger Stickstoff wird in einer Kupferspirale, die in flüssigen Stickstoff getaucht ist, kondensiert und in den LN₂-Verdampfer gedrückt. Die Kondensatorspirale wird in dem Polystyrol-Dewar so nah wie möglich bei den LN₂-Durchführungen platziert. Mit einem Schlauch wird das geschwungene Ende der Spirale mit dem Druckminderer der N₂-Gasflasche verbunden. Das gerade Ende der Spirale wird mit einem kurzen Schlauch an eine der beiden Flüssigkeitsdurchführungen angeschlossen und mit einer Schaumstoffummantlung so weit wie möglich isoliert. An die zweite Flüssigkeitsdurchführung wird ein Stück Schlauch angeschlossen, das zum Wegleiten des LN₂-Dampfes dient.

Der Ionendetektor besteht aus einer Mikrokanalplatte und einem Phosphorschirm vor einem faseroptischen Fenster und ist vollständig in einen Vakuumflansch integriert. Die Mikrokanalplatte (engl. micro channel plate, MCP) besteht aus vielen Glaskapillaren, die jede für sich wie ein Sekundärelektronenvervielfacher mit einer kontinuierlichen Dynode funktioniert. Dafür sind die Vorder- und Hinterseite der MCP mit einer leitfähigen Schicht bedampft. Die Innenwand jeder Glaskapillare ist so beschichtet, dass man beim Anlegen einer Spannung einen Spannungsabfall über die

⁴Ferrovac MD40-200 Linear/Rotary Feedthrough

⁵VG Scienta Liquid Nitrogen Cooling Module ZLN mit Accessory Kit ZLNHX

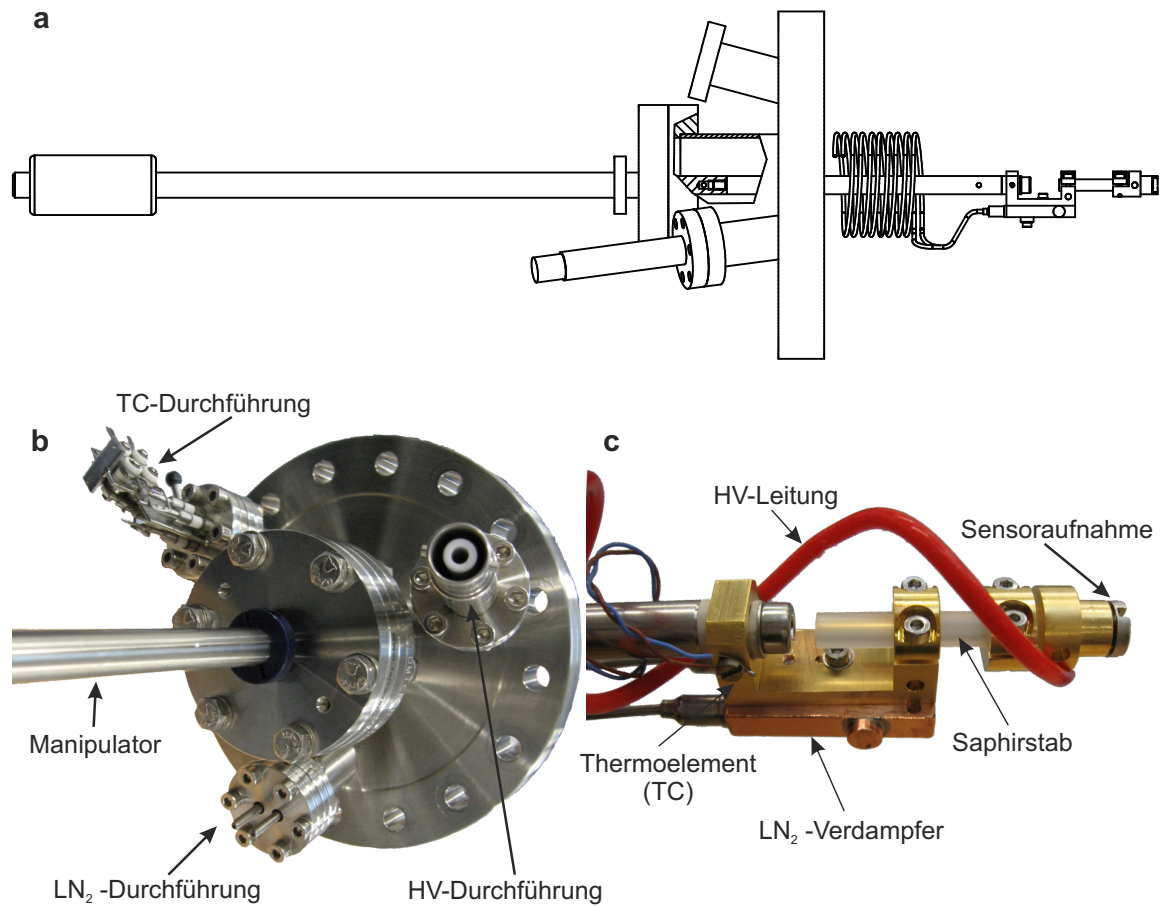


Abbildung 4.11.: Aufbau des Sensormanipulators mit Kühlung. In (a) ist die technische Zeichnung des Sensormanipulators dargestellt. (b) zeigt ein Foto des Basisflansches mit dem Linear/Rotations-Manipulator und den Durchführungen. In (c) ist ein Foto des LN₂-Verdampfers mit Anschlüssen und die Sensoraufnahme am Saphirstab zu sehen.

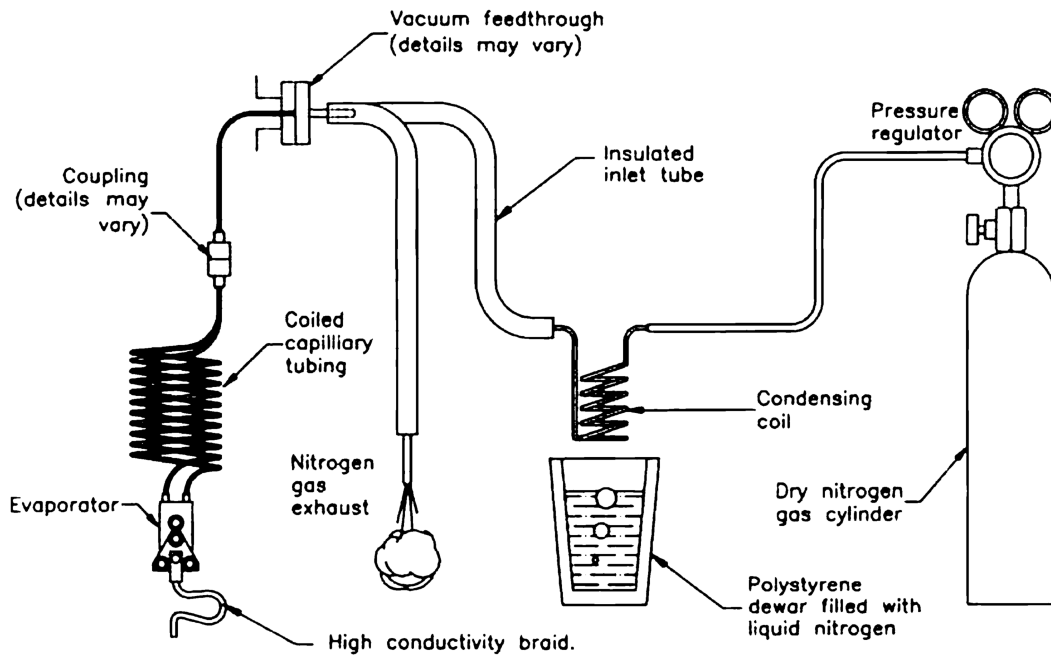


Abbildung 4.12.: Aufbau der LN₂ Kühlung für den Sensormanipulator (aus [62]).

Länge der Kapillaren erhält. Ein einfallendes Bildgasion erzeugt bei einer angelegten Spannung von ca. 1 kV etwa 10^3 bis 10^4 Elektronen [63]. Diese Elektronen werden hinter der MCP weiter auf den Phosphorschirm mit 4 kV beschleunigt. Das Bild auf dem Phosphorschirm wird über das faseroptische Fenster aus der Vakuumkammer ausgekoppelt.

Der verwendete Detektor⁶ hat einen abbildenden Durchmesser von 75 mm und eine Dicke von 1,2 mm. Die Kapillaren haben eine Porendurchmesser von $20 \mu\text{m}$ und einen Mittelpunktsabstand von $32 \mu\text{m}$. Für die Verstärkung von 10^4 bei 1,2 kV ist das Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Kapillaren $L/D = 60$ entscheidend. Damit die Ionen bei senkrechten Einfall in jedem Fall die Wände der Kapillaren treffen, sind die Kapillaren um 8° zum Einfallslot geneigt.

Abbildung 4.13a zeigt ein Foto des verwendeten Detektors mit den Anschlüssen für die Hochspannungen. In Abb. 4.13b ist die Beschaltung des MCP-Detektors und der Spitze mit den Hochspannungen gezeigt. An die Spitze wird eine positive Spannung V_S im Bereich von einigen kV bis 15 kV angelegt. Die Vorderseite der MCP wird auf $V_i = -1 \text{ kV}$ und die Rückseite auf $V_o = 0 \text{ V}$ gelegt, um die positiv geladenen Bildgasionen zur MCP hin zu beschleunigen. Der Phosphorschirm liegt auf der Spannung $V_a = 4 \text{ kV}$, um die Sekundärelektronen auf den Schirm zu beschleunigen. Die benötigten

⁶Photonis Advanced Performance Detector APD 1 PS 75/32/25/8 I 60:1 NR 8"FM P43

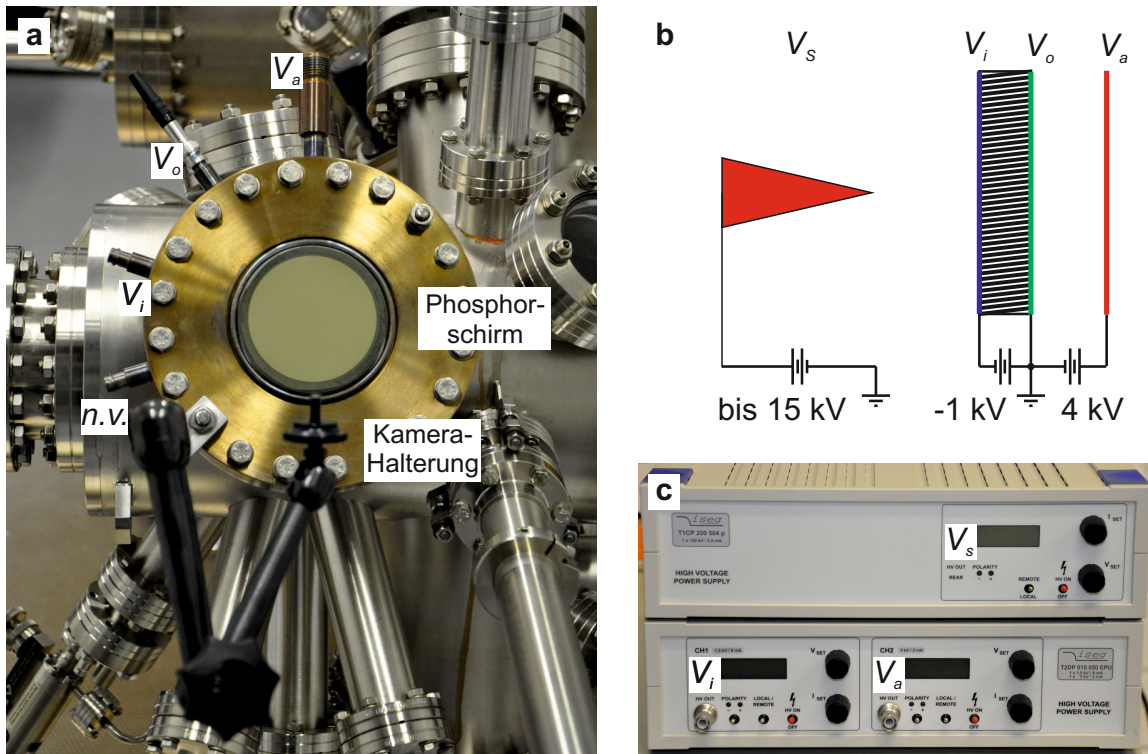


Abbildung 4.13.: MCP-Detektor und HV-Versorgung. (a) Das Foto zeigt den MCP-Detektor mit den Anschlüssen für die HV-Spannungen: V_i Eingangsseite der MCP, V_o Ausgangsseite der MCP mit Kurzschlussstecker und V_a Phosphorschirm. In der Mitte ist der Phosphorschirm zu sehen, dessen Bild über ein faseroptisches Fenster aus der Vakuumkammer ausgekoppelt wird. Davor befindet sich die Halterung für die Kamera. (b) Verschaltung der Hochspannungen mit den Hochspannungsnetzgeräten in (c).

Hochspannungen werden durch zwei Hochspannungsnetzgeräte⁷ bereitgestellt (siehe Abb. 4.13c). Das Hochspannungsnetzgerät, das die Spitze mit der Spannung V_S versorgt, liefert bis zu +20 kV bei einem Strom von 0,5 mA. Die Hochspannungen für die MCP und den Phosphorschirm stammen aus einem Hochspannungsnetzgerät mit zwei getrennten Kanälen. Der erste Kanal für die MCP liefert bis zu $\pm 1,5$ kV bei 8 mA und der zweite Kanal für den Phosphorschirm ± 5 kV bei 2 mA.

4.3.3. Aufnahme eines Feldionenmikroskop-Bildes

Zunächst wird der Sensor auf die Sensoraufnahme am FIM-Manipulator gesetzt und einige Zentimeter vor dem MCP-Detektor platziert. Über das Dosierventil wird das Bildgas bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar eingelassen. Anschließend können die Spannungen an der MCP und dem Phosphorschirm schrittweise hochgefahren werden. Es ist darauf zu achten, dass die Druckmessröhre in der Präparationskammer ausgeschaltet ist, da diese die Abbildung auf dem MCP-Detektor stört. Um eine gute Aufnahme des FIM-Bildes zu erhalten muss der Raum abgedunkelt werden.

Nachdem die MCP und der Phosphorschirm die Betriebsspannung erreicht haben, kann die Spannung an der Spitze langsam hochgefahren werden. Ab einer gewissen Spannung (ca. 4 kV) werden Punkte auf dem Phosphorschirm sichtbar. Es empfiehlt sich die Spitze zuerst durch Feldevaporation zu reinigen. Dafür wird die Spannung an der Spitze bis maximal 15 kV weiter erhöht bis eine deutliche Bewegung im Bild festzustellen ist. Sobald eine ringartige Struktur erkennbar ist, kann mit der Feldevaporation aufgehört und die Spannung reduziert werden, bis man ein scharfes Bild erhält.

Um die Auflösung des Bildes weiter zu Erhöhen kann die Spitze mit Hilfe des Aufbaus aus Abb. 4.12 eingekühlt werden. Um Kondensation in den Leitungen zu verhindern, wird die Kühlung zuerst mit Stickstoffgas gespült. Anschließend kann der Polystyrol-Dewar mit LN_2 bis 25 mm über der Kondensatorspirale gefüllt werden. Zum Starten des Einkühlens wird der Druckminderer der Stickstoff-Gasflasche auf 2 bar eingestellt. Nach wenigen Minuten kommen LN_2 -Tropfen aus der offenen Flüssigkeitsdurchführung. Der Druck kann soweit vermindert werden bis nur noch gelegentlich Tropfen aus der Flüssigkeitsdurchführung kommen. Die Temperatur wird über das Thermoelement überwacht.

Durch die Kühlung kondensieren vermehrt Adsorbate an dem Sensor. Durch die angelegte Spannung ist das Feld an der Spitze aber so groß, dass dort Adsorbate sofort wieder feldesorbiert werden. Um die Spitze möglichst von Adsorbaten frei zu halten,

⁷iseg T1CP200 504 p und iseg T2DP 015 050 EPU

muss der Sensor wieder erwärmt werden bevor die Hochspannung ausgeschaltet wird. Zum Aufwärmen sollte der Stickstoffgasfluss nicht abgestellt werden, um Kondensation in der Stickstoffleitung zu vermeiden. Um den Aufwärmprozess zu beschleunigen kann das LN₂ im Polystyrol-Dewar durch heißes Wasser ersetzt werden. Nach der Abbildung werden die Spannungen am MCP-Detektor wieder langsam heruntergefahren und das Bildgas abgepumpt.

4.3.4. Charakterisierung der atomaren Struktur einer Spitze

Um Rückschlüsse auf die Struktur einer Spitze aus einem FIM-Bild zu ziehen, sollte die Kristallstruktur bekannt sein. Wie bereits erwähnt werden in einem FIM-Bild die Atome an ausgezeichneten Positionen mit großem Krümmungsradius wie z.B an den Kanten der Kristallebenen abgebildet. Diese Atome werden in guter Näherung durch eine stereographische Projektion auf dem Phosphorschirm abgebildet. Durch einen Vergleich der stereographischen Projektion der Kristallstruktur des Spitzenmaterials mit dem FIM-Bild kann auf die Orientierung der Spitze geschlossen werden. In Abb. 4.14a ist ein atomar aufgelöstes FIM-Bild einer Wolframspitze in Richtung des kristallographischen (110)-Pols zu sehen. Die entsprechende stereographische Projektion der bcc-Kristallstruktur ist in Abb. 4.14b gezeigt. In dem FIM-Bild sind deutlich die (110)-Ebene in der Mitte und die (211)-, (121)-, (21 $\bar{1}$)- und die (12 $\bar{1}$)-Ebene zu sehen.

Aus dem FIM-Bild lässt sich auf den mittleren Radius R der Spitze zurück schließen. Dafür kann die sogenannte Ring-Zähl-Methode [61] angewendet werden. Die geometrischen Überlegungen für diese Methode sind in Abb. 4.15a dargestellt. Jeder Ring um eine Kristallebene entspricht einer Stufe mit dem Kristallebenenabstand s . Der Abstand in Richtung des Hauptpols (hkl) zwischen dem Hauptpol und einem weiteren Pol ($h'k'l'$) ist $n \cdot s$, wobei n die Anzahl der Ringe von Zentrum zu Zentrum ist. Der Winkel α zwischen den Polen ergibt sich aus dem Skalarprodukt:

$$\cos(\alpha) = \frac{hh' + kk' + ll'}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \sqrt{h'^2 + k'^2 + l'^2}} \quad (4.13)$$

Damit berechnet sich der mittlere Radius zwischen den beiden Polen zu:

$$R = \frac{ns}{1 - \cos(\alpha)} \quad (4.14)$$

Der (110)-Pol schließt mit dem (211)-, (121)-, (21 $\bar{1}$)- und (12 $\bar{1}$)-Pol einen Winkel von $\alpha = 30^\circ$ und mit den (111)- und (11 $\bar{1}$)-Pol von $\alpha = 35,3^\circ$ ein. Der Kristallebenen-

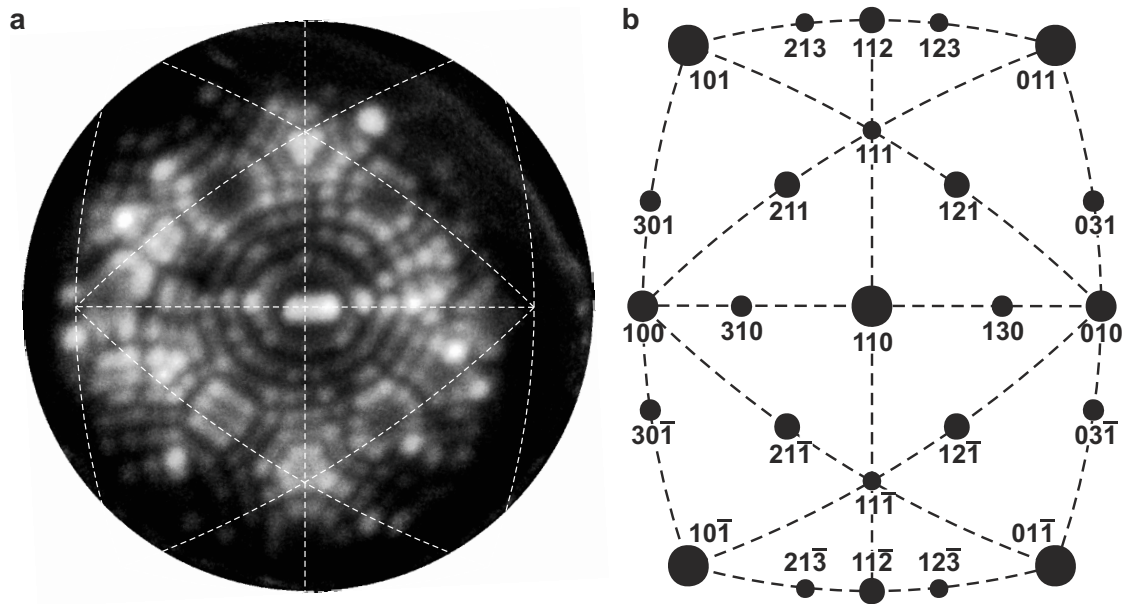


Abbildung 4.14.: FIM-Bild einer Wolframspitze. (a) zeigt das FIM-Bild einer Wolframspitze in $[110]$ -Richtung. Die konzentrischen Ringe in der Mitte sind die Randatome der (110) -Kristallebenen. Die Zuordnung der kristallographischen Pole erfolgt anhand der stereographischen Projektionskarte der bcc-Kristallstruktur, die in (b) dargestellt ist. Die gestrichelten Linien dienen zur Orientierung.

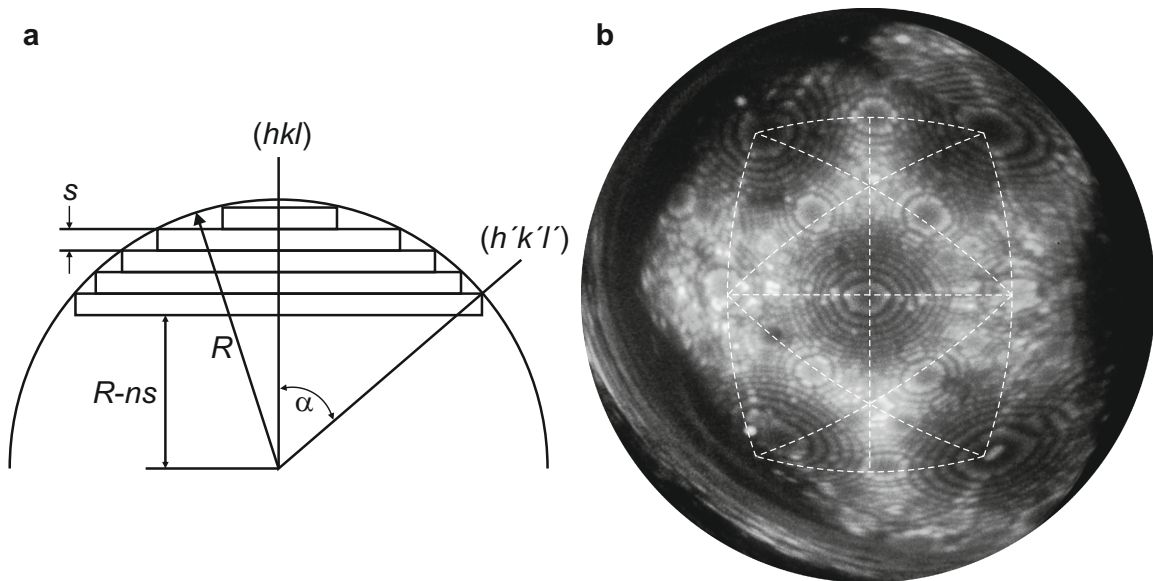


Abbildung 4.15.: (a) Darstellung der Ring-Zähl-Methode zur Radiusbestimmung (nach [61]). Der Winkel zwischen zwei kristallographischen Polen (hkl) und ($h'k'l'$) ist α und der Kristallebenenabstand in die Richtung des Hauptpols (hkl) ist s . Durch Abzählen der Ringe zwischen den Zentren der Pole kann durch einfache geometrische Überlegungen der Radius R berechnet werden. (b) FIM-Bild einer Wolframspitze mit größerem Radius. Im Gegensatz zum FIM-Bild der Spitze in Abb. 4.14a sind auch die Pole (101) , (011) , $(10\bar{1})$ und $(01\bar{1})$ sichtbar.

Pol	(211)	(121)	(21 $\bar{1}$)	(2 $\bar{1}$ 1)	(111)	(11 $\bar{1}$)	Mittelwert
s [pm]	234	234	234	234	234	234	
α	30°	30°	30°	30°	35,3°	35,3°	
n_1	6	4,5	6	5	7	7	
R_1 [nm]	10,5	7,9	10,5	8,7	8,9	8,9	9,2±1,0
n_2	13	13,5	12,5	11,5	17	16	
R_2 [nm]	22,7	23,6	21,8	20,1	21,7	20,4	22,1±1,3

Tabelle 4.2.: Berechnung der Spitzenradien mit der Ring-Zähl-Methode. Bei der Ringanzahl n_i und dem Radius R_i bezieht sich der Index 1 auf die Spitze in Abb. 4.14a und der Index 2 auf die Spitze in Abb. 4.15b.

abstand für die $\{110\}$ -Ebenen beträgt für Wolfram $s = 224$ pm. Damit können die Radien der Spitzen in Abb. 4.14a und Abb. 4.15b berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Die Spitze aus Abb. 4.14a hat einen Radius von $(9,2 \pm 1,0)$ nm und die Spitze aus Abb. 4.15b einen Radius von $(22,1 \pm 1,3)$ nm. Es sei noch angemerkt, dass der berechnete Radius der mittlere lokale Radius zwischen den betrachteten Polen ist. In Abb. 4.15b ist z. B. an der variierenden Vergrößerung am (110)-Pol (mittig) und (101)-Pol (oben links) zu sehen, dass der lokale Radius variiert (vgl. Gl. (4.11)).

5. Winkelabhängigkeit der chemischen Bindung

Die Winkelabhängigkeit der chemischen Bindung bestimmt die Struktur von organischen Molekülen wie auch von Kristallen von der atomaren bis zur makroskopischen Skala. Winkelabhängige Bindungskräfte wurden mit dem AFM zuerst als subatomare Strukturen auf einer Si-Oberfläche beobachtet [9]. Die Daten konnten durch die gerichteten kovalenten Bindungen zwischen einer Si-Spitze und einem Si-Adatom auf der Probenoberfläche erklärt werden. Eine Berechnung der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe mit dem Stiling-Weber-Potenzial¹ und zwei Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen in Referenzen [64] und [65] bestätigten diese Annahme. Es gab aber auch die Meinung [66], dass die Winkelabhängigkeit der Daten durch ein Regelartefakt verursacht wurde. In Referenz [67] wurde die Möglichkeit diskutiert, dass kontaminierte Spitzen „subatomare“ Strukturen als Artefakt erzeugen können.

Simultane STM und AFM Experimente auf einer Graphitprobe mit einer Wolframspitze zeigten über den C-Atomen ein Strommaximum und mehrere Maxima im Kraftsignal² im Radius eines W-Atoms [10]. In diesem Experiment erzeugten die leichten, kleinen C-Atome sich wiederholende Bilder der elektronischen Valenzzustände des W-Atoms. Eine DFT-Rechnung bestätigte, dass die elektronische Struktur einer Wolframspitze diese Ladungsverteilung aufweist [69]. Eine quantitative Bestimmung der Kräfte war in diesen frühen Experimenten nicht möglich, da keine abstandsabhängigen Daten zur Verfügung standen.

Um die Entwicklung der winkelabhängigen Bindungskraft quantitativ zu untersuchen, ist die abstandsabhängige Messung der Wechselwirkung zwischen zwei wohldefinierten Bindungspartnern wünschenswert. Deshalb wird in diesem Kapitel die Wechselwirkung zwischen einem einzelnen CO-Molekül, das auf einer Cu(111)-Oberfläche adsorbiert ist, und dem W-Apexatom einer Spitze mittels dreidimensionaler Tunnel- und Kraftspektroskopie untersucht. Es wird zunächst das CO/Cu(111)-Probensystem beschrieben. Nach der Erläuterung der experimentellen Details werden die Ergebnisse

¹Das Stiling-Weber-Potenzial ist ein klassisches Modellpotenzial für Materialien mit Diamantkristallstruktur.

²Das Kraftsignal setzte sich aus der Summe der Amplituden aller höheren harmonischen Schwingungen des Cantilevers zusammen (siehe Referenzen [10, 68]).

vorgestellt, die die Winkelabhängigkeit der kurzreichweitigen Kraft zwischen dem CO-Molekül und dem W-Spitzenatom zeigen. In der Diskussion wird auf die Zuordnung der Spitzensymmetrien eingegangen und ein semi-empirisches Modell vorgestellt, das die beobachtete Winkelabhängigkeit gut beschreiben kann. Außerdem wird der Einfluss der lateralen Kräfte auf das Tunnelstrombild untersucht.

5.1. Eigenschaften des Probensystems CO auf Cu(111)

Kupfer hat eine fcc-Kristallstruktur mit einer Gitterkonstante von 361 pm. Die Atome der Cu(111)-Oberfläche sind daher hexagonal angeordnet mit einem Atomabstand von 255 pm. An der Cu(111)-Oberfläche existiert ein elektronischer Oberflächenzustand. Die $4p_z$ Anteile des Oberflächenzustandes dominieren die lokale Zustandsdichte (engl. local density of states, LDOS) nahe an der Fermi-Energie [70]. Die Elektronen in diesem Oberflächenzustand verhalten sich annähernd wie ein freies zweidimensionales Elektronengas [71]. Das geregelte Tunnelstrombild in Abb. 5.1 zeigt eine Cu(111)-Oberfläche mit drei adsorbierten CO-Molekülen. Die wellenartige Struktur folgt aus der Streuung des zweidimensionalen Elektronengases an den CO-Molekülen [71].

Kohlenstoffmonoxid bindet auf einer Cu(111)-Oberfläche mit dem C-Atom an das Cu-Atom (engl. on top position). Die Molekülachse steht dabei senkrecht auf der Cu(111)-Oberfläche und das Sauerstoffatom zeigt nach oben (siehe Abb. 5.1) [72, 73]. Das CO-Molekül erscheint in Tunnelstrombildern bei kleinen Tunnelspannungen als Senke im Strom [74], wie in Abb. 5.1 zu sehen ist. Der Kontrast resultiert aus einem komplexen Wechselspiel zwischen der elektronischen Struktur des CO-Moleküls und der Cu-Oberfläche sowie aus der elektronischen Wechselwirkung der Spitze mit der Cu-Oberfläche durch das CO-Molekül. Berechnungen der Elektronenstreuung haben gezeigt [70], dass bei der Adsorption des CO-Moleküls auf der Cu(111)-Oberfläche eine starke Wechselwirkung des höchsten besetzten Molekülorbitals (engl. highest occupied molecular orbital, HOMO), dem 5σ HOMO, mit dem $4p_z$ -Oberflächenzustand entsteht, wobei bindende und antibindende Zustände erzeugt werden. Diese starke Bindung verringert die LDOS an der Oberfläche und damit den Tunnelstrom (vgl. Gl. (2.3)) an der Stelle, wo das CO-Molekül adsorbiert ist [70].

5.1.1. Laterale Federkonstante von CO auf Cu(111)

Für die Auswertung in Abschnitt 5.4.4 wird die laterale Federkonstante des adsorbierten CO-Moleküls benötigt. Die Vibrationsenergie und das Trägheitsmoment des

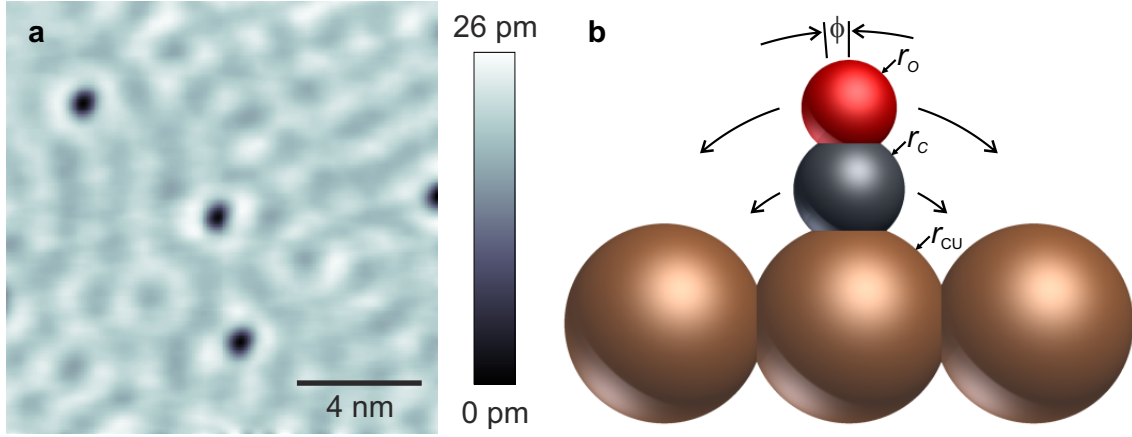


Abbildung 5.1.: CO-Moleküle adsorbiert auf Cu(111). (a) Geregeltes Tunnelstrombild von adsorbierten CO-Molekülen auf einer Cu(111)-Oberfläche. Die CO-Moleküle erscheinen als Senke im Strom und streuen das 2D Elektronengas des Cu(111)-Oberflächenzustands. (b) Das Molekül adsorbiert in „on top“ Position. Angegeben sind die kovalenten Radien r des Cu-Atoms, des C-Atoms (schwarz) und des O-Atoms (rot). Die Vibrationsmode mit der niedrigsten Frequenz ist eine frustrierte Translation, bei der sich das Molekül um das Zentrum des Cu-Atoms um einen Winkel ϕ schwingt.

Moleküls können für eine Abschätzung der lateralen Federkonstante genutzt werden. Die niedrigste Vibrationsmode des CO-Moleküls ist eine frustrierte Translation mit einer Energie von 4 meV, welche u.a. durch Helium-Atom-Streuung [75] und inelastische Tunnelspektroskopie [76] ermittelt wurde. In Abb. 5.1 ist die frustrierte Translation des CO-Moleküls als Rotation um das Cu-Atom dargestellt, an welches das CO-Molekül gebunden ist. Wenn das CO-Molekül um den Winkel ϕ um das Cu-Atom rotiert [77], kann man folgende Bewegungsgleichung aufstellen [78]:

$$[m_C(r_{Cu} + r_C)^2 + m_O(r_{Cu} + 2r_C + r_O)^2]\ddot{\phi} = -D\phi, \quad (5.1)$$

wobei r_{Cu} , r_C , r_O die kovalenten Radien des Cu, C und O (132 pm, 76 pm und 66 pm, [79]) sind und D das Direktionsmoment der Torsionsfeder ist, die versucht das Molekül aufrecht zu halten. Mit $\hbar\omega = 4$ meV und $\phi(t) = \phi_0 \cos(\omega t)$ erhält man das Direktionsmoment $D \approx 152$ zNm. Aus dem Direktionsmoment D kann die laterale Federkonstante k_{CO} abgeschätzt werden durch

$$k_{CO}(r_{eff}) \approx \frac{(r_{Cu} + 2r_C + r_O)}{r_{eff}} \cdot \frac{D}{(r_{Cu} + 2r_C + r_O)^2}, \quad (5.2)$$

wobei r_{eff} den effektiven Hebelarm bezeichnet. In diesem Model wird davon ausgegangen, dass die laterale Kraft nur auf das O-Atom wirkt, sodass Gl. (5.2) nur eine Näherung für die laterale Federkonstante sein kann. Für einen Hebelarm bis zum

5. Winkelabhängigkeit der chemischen Bindung

O-Atom ergibt sich $k_{\text{CO}} (r_{\text{Cu}} + 2r_{\text{C}} + r_{\text{O}}) = 1,2 \text{ N/m}$. Betrachtet man die Verschiebung des C-Atoms auf Grund einer lateralen Kraft, die an das O-Atom ansetzt, erhält man die effektive Federkonstante $k_{\text{CO}} (r_{\text{Cu}} + r_{\text{C}}) = 2,1 \text{ N/m}$.

5.2. Experimentelle Details

5.2.1. Präparation der Probe

Die Cu(111)-Probe wurde durch wiederholte Sputter- und Aufheizzyklen präpariert [80]. Beim Sputtern werden die Verunreinigungen durch Beschuss mit Ar^+ -Ionen abgetragen. Der Ionenbeschuss führt aber auch zu Schäden an der Cu-Oberfläche. Während des Aufheizens kann die Oberfläche wieder ausheilen und atomar flache Terrassen ausbilden. Allerdings können auch neue Verunreinigungen aus den tieferen Schichten des Kristall an die Oberfläche diffundieren. Neue Kristalle habe noch vermehrt Verunreinigungen in den oberen Schichten, sodass einige Zyklen notwendig sind, bis eine saubere Oberfläche erreicht wird. Wenn fast keine Verunreinigungen mehr an die Oberfläche diffundieren, reichen zwei Sputter- und Aufheizzyklen aus, um eine saubere Oberfläche zu erhalten.

Ein Zyklus besteht aus 20 min sputtern und anschließend 20 min heizen. Zum Sputtern wurde $6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ Ar in die Präparationskammer eingelassen und die Cu-Probe wurde auf die Sputter-Ionenquelle ausgerichtet. Die Beschleunigungsspannung der Ar^+ -Ionen war 1 kV, und der Emissionsstrom in der Sputter-Ionenquelle betrug 20 mA. Dies führte zu einem Ionenstrom an der Probe von $2 \mu\text{A}$ bis $3 \mu\text{A}$. Die Aufheiztemperaturen, gemessen mit einem Thermoelement an der Probenaufnahme, lagen im Bereich von 550°C bis 580°C . Es ist wichtig beim letzten Aufheizzyklus die Temperatur auf ca. 480°C zu senken, damit möglichst keine Verunreinigungen aus dem Kristall an die Oberfläche diffundieren. Nach der Präparation wurde die Probe direkt in das Mikroskop transferiert und dort auf 4,3 K gehalten.

Zum Aufbringen der CO-Moleküle wurde die Präparationskammer mit bis zu $2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ CO gefüllt. Das Schieberventil zwischen Präparationskammer und Analysekommer war dabei geöffnet. Dadurch stieg der Druck in der Analysekommer auf $2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$, wobei die Schilde des Kryostaten geöffnet blieben. Die Temperatur im Mikroskop erhöhte sich dabei auf ca. 10 K. Nach 10 min hatte man eine ausreichende Bedeckung von CO-Molekülen auf der Oberfläche. Abschließend wurden die Schilde und das Schieberventil geschlossen und das CO mit der Turbomolekularpumpe abgepumpt.

Zusätzlich zu den CO-Molekülen auf der Cu-Oberfläche wurde auch ein Cu-Adatom

auf die Cu-Oberfläche präpariert. Dazu wurde eine W-Spitze stark in die Cu-Probe gestoßen, sodass die Cu-Oberfläche deutlich beschädigt war. Danach wurde die Spitze an einen unbeschädigten Bereich der Cu-Oberfläche angenähert bis es zu einem Kontakt kam. Bei diesem Kontakt wurden im Allgemeinen einige Atome von der Spitze auf die Oberfläche transferiert. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt bis ein einzelnes Atom von der Spitze auf die Probe transferiert wurde.

5.2.2. Präparation der Sensoren

Es wurden zwei qPlus-Sensoren für die Messungen verwendet. Der qPlus-Sensor, der für die Messreihen Spitze 1 bis 3 (siehe unten) benutzt wurde, hatte eine Resonanzfrequenz von $f_0 = 27275,2$ Hz, eine Güte von $Q = 195870$ und eine Federkonstante von $k = 1800$ N/m. Bei der Messreihe Spitze 4 (siehe unten) war die Resonanzfrequenz $f_0 = 28458,6$ Hz und die Güte $Q = 196455$. Die Spitzen der Sensoren wurden aus polykristallinem W-Draht geätzt. Sie wurden *in situ* zunächst durch Elektronenbeschuss und anschließend durch Feldevaporation bei 15 kV im Feldionenmikroskop präpariert. Da die Spitzen im UHV präpariert und direkt in das Mikroskop transferiert wurden, ist nicht von einer Kontamination der Spitzen auszugehen.

Es wurden Messungen mit drei hochsymmetrischen W-Spitzen durchgeführt, die im Folgenden Spitze 1, 2 und 3 genannt werden. Die Zuordnung der Spitzen zu einer bestimmten Symmetrie erfolgte *nach* der Messung und Auswertung der Daten in Abschnitt 5.4.

Die Spitze 1 wurde in die Cu-Oberfläche gestoßen, um die Spitzengeometrie zu verändern. Dies ist eine Standard-Spitzenformungsmethode, von der im Allgemeinen angenommen wird, dass die Spitze danach mit Cu bedeckt ist (siehe Referenzen [74, 76]). In der Analyse der Daten zeigte sich allerdings, dass die Spitze dennoch mit W terminiert war. Spitzen 2 und 3 wurden sehr vorsichtig nach der *in situ* Präparation behandelt. Es wurde immer ein sicherer Abstand zwischen Spitze und Probe gewahrt, sodass die Spitzen wie nach der Präparation immer noch mit W terminiert waren. Der Übergang von Spitze 2 zu Spitze 3 erfolgte durch ein leichtes Stoßereignis (siehe unten). Dies führte neben einer Rekonfiguration des Spitzenapex zum Verlust weniger W-Atome auf die Cu-Oberfläche. Wie man an den langreichweitigen Spektren in Abb. 5.4 erkennt, hat sich der Spitzenradius dadurch nicht verändert.

Durch ein leichtes Stoßereignis kann man von einer Spitzensymmetrie zu einer anderen gelangen ohne dabei die Spitze zu kontaminieren. Ein leichtes Stoßereignis erfolgt folgendermaßen: Zuerst wird die Spitze in einer Höhe von ca. 400 pm über dem Cu bei einer festen lateralen Position gehalten. Dann wird die Spitze ca. 700 pm in

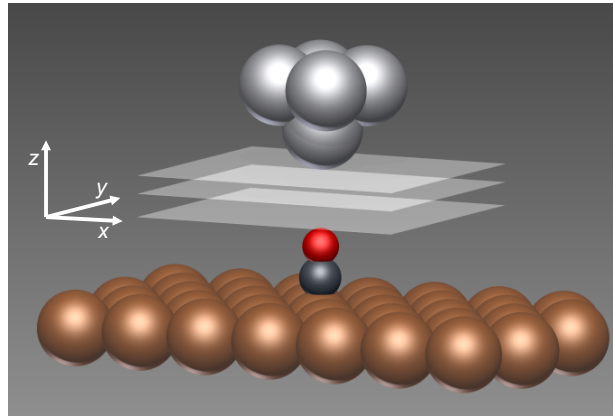


Abbildung 5.2.: Dreidimensionale Kraft und Tunnelspektroskopie: Eine Reihe von Bildern der Frequenzverschiebung und des Tunnelstroms werden in einem Abstand z zur Probe (weiße Ebenen) aufgenommen.

Richtung der Oberfläche angenähert, das heißt sie wird ca. einen Atomdurchmesser in die Oberfläche gedrückt. Anschließend wird eine Tunnelspannung von wenigen Volt angelegt und die Spitze über einige Sekunden langsam zurückgezogen. Dies führt zu einer strukturellen Änderung im Spitzenapex und oft auch zum Ablegen einiger weniger Atome auf die Cu-Oberfläche, wobei die Cu-Oberfläche ansonsten atomar flach bleibt.

Als Gegenprobe zu den W-Spitzen wurde die CO-terminierte Spitze 4 präpariert. Dafür wurde ein Manipulationsmechanismus ähnlich zu Referenz [81] verwendet. Zunächst wird die Spitze über einem CO-Molekül positioniert. Bei einer angelegten Tunnelspannung größer als 2,5 V wurde der Abstand zwischen Spitze und CO-Molekül langsam verringert. Das CO-Molekül adsorbiert dabei entweder an der Spitze oder es springt einen Gitterplatz weiter auf der Cu-Oberfläche, wie an einer abrupten Änderung im Tunnelstrom und in der Frequenzverschiebung zu sehen ist. Es hat sich herausgestellt, dass die Adsorption des CO-Moleküls am zuverlässigsten mit einer Spitze funktioniert, die über einem CO-Molekül ein rotationssymmetrisches attraktives Minimum zeigt (siehe auch Abschnitt 5.4.3). Die erfolgreiche Adsorption des CO-Moleküls wurde anhand des Tunnelstrombildes eines auf der Cu-Oberfläche adsorbierten CO-Moleküls überprüft. Mit einer Metallspitze werden die CO-Moleküle als Vertiefung abgebildet, wohingegen mit einer CO-terminierten Spitze abgebildete CO-Moleküle die Form eines Sombreros haben [81].

5.2.3. Messprozedur und Datenanalyse

Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe wurde mittels dreidimensionaler Kraftspektroskopie [82–84] gemessen. Dafür wurden n Bilder in konstanter Höhe z_n in der (x, y) -Ebene von der Frequenzverschiebung $\Delta f(x, y, z_n)$ und dem gemittelten

	Amplitude [pm]	Anzahl Bilder n	Zeit/Bild [min]	Pixel/Linie	Samplingrate [Pixel/s]
Spitze 1	50	39	12,31	256	178,5
Spitze 2	100	50	10,10	256	217,3
Spitze 3	50	50	10,55	256	208,3
Spitze 4	50	52	13,47	160	63,4

Tabelle 5.1.: Weitere Scan-Parameter für die Messreihen Spitze 1 bis 4.

Strom $\langle I \rangle(x, y, z_n)$ aufgenommen (siehe Abb. 5.2). Die sukzessive aufgenommenen Bilder haben jeweils einen vertikalen Abstand von 10 pm zueinander: $z_n = z_0 + n \cdot 10$ pm. Die Bilder der Messreihen Spitze 1 bis 3 sind $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$ groß bei einer Auflösung von 7,81 pm/Pixel. Bei der Messreihe Spitze 4 ist der Scan-Bereich $1,5 \text{ nm} \times 1,5 \text{ nm}$ und die Auflösung beträgt 9,38 pm/Pixel. Die Aufnahme der Bilder erfolgte automatisiert mit Hilfe eines LabVIEW-Skripts, das in Anhang A.2 erklärt ist. Weitere Scan-Parameter, wie z. B. die Bildanzahl n , sind Tab. 5.1 zu entnehmen.

Zur Analyse wurden die einzelnen $\Delta f(x, y, z_n)$ und $\langle I \rangle(x, y, z_n)$ Bilder mit einem zweidimensionalen Gauß-Filter mit einer räumlichen Abschneidefrequenz von 64 nm^{-1} (Messreihe Spitze 1 bis 3) bzw. 53 nm^{-1} (Messreihe Spitze 4) geglättet. Anschließend wurde die laterale Drift kompensiert. Dazu wurde die Verschiebung zwischen den Bildern per Kreuzkorrelation der Strombilder berechnet. Um die Drift zu korrigieren muss jedes Bild entsprechend der Drift um eine bestimmte Anzahl von Pixeln in x - und y -Richtung verschoben werden. Schließlich wird der Teil der Daten verwendet, der in allen Bildern in xy -Richtung überlappt (siehe auch [84]).

Für die Vergleichbarkeit der Daten der Messreihen Spitze 1 bis 3 braucht man eine absolute Referenz für den Abstand zwischen Spitze und Probe, anstatt der relativen Spitzenposition. Als Höhenreferenz für $z = 0$ wird der sogenannte Punktkontakt zwischen der Spitze und der Cu(111)-Oberfläche am unteren Umkehrpunkt der Schwingung verwendet (vgl. [85]). Beim Punktkontakt stellt sich ein Tunnelwiderstand $R = V_t/I_t$ ein, der dem inversen Leitwertquantum $1/G_0 = 12,906 \text{ k}\Omega$ entspricht. Wegen $G(z) = I_t(z)/V_t$ fällt der Leitwert G wie der Tunnelstrom exponentiell ab. Unter Berücksichtigung der Mittlung durch die Oszillation erhält man (vgl. Gl. (2.4)):

$$\frac{\langle G(z) \rangle}{\exp(-2\kappa_t A) \cdot I_0(2\kappa_t A)} = G_0 \cdot \exp(-2\kappa_t z), \quad (5.3)$$

wobei κ_t die Abklingkonstante des Tunnelstroms und I_0 die modifizierte Besselfunktion erster Art ist. Mit $\langle G(z) \rangle = \langle I_t \rangle / V_t$ kann man z abhängig vom mittleren Tunnelstrom

5. Winkelabhängigkeit der chemischen Bindung

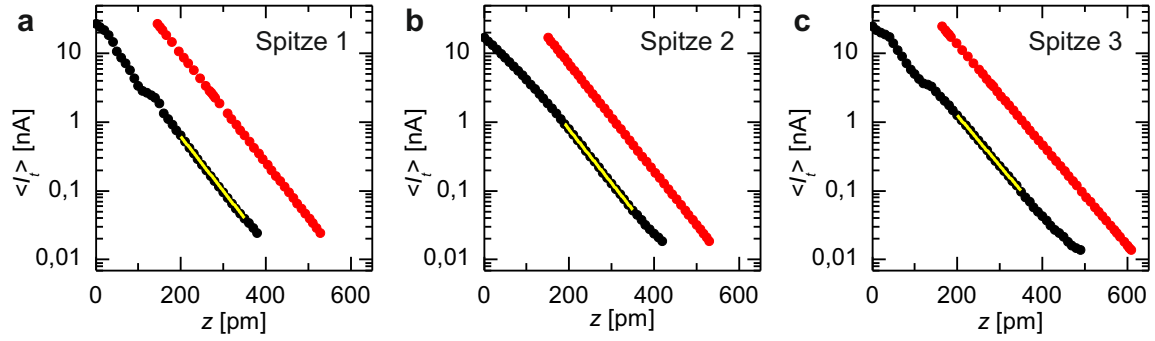


Abbildung 5.3.: Referenzierung der z -Werte auf den Punktkontakt für Spitzen 1, 2 und 3 in (a), (b) und (c). Die schwarze Kurve zeigt den gemittelten Strom über der Cu(111)-Oberfläche aufgetragen gegen die relative Spitzenposition. Die gelbe Linie zeigt eine exponentielle Anpassung zur Bestimmung von κ_t . Die rote Kurve zeigt den gemittelten Strom aufgetragen gegen die nach Gl. (5.4) angepassten z -Werte.

$\langle I_t \rangle$ und der Tunnelspannung V_t berechnen:

$$z = \ln \left(\frac{\langle I \rangle}{V_t \cdot I_0(2\kappa_t A)} \cdot \frac{1}{G_0} \right) \cdot (-2\kappa_t)^{-1} - A. \quad (5.4)$$

Mit Hilfe von Gl. 5.4 kann neben der Referenzierung auf ein festes $z = 0$ auch die z -Drift und Spitzen-Relaxation kompensiert werden. Die Abklingkonstante κ_t kann z. B. aus einer schnellen $I_t(z)$ -Spektroskopie gewonnen werden. Da für die Datensätze der Spitzen 1, 2 und 3 keine schnelle $I_t(z)$ -Spektroskopie zur Verfügung stand, wurde das κ_t aus dem gemittelten Strom über der Cu(111)-Oberfläche in den aufgenommenen Bildern bestimmt. Dafür wurde ein Bereich verwendet, in dem der gemittelte Tunnelstrom einem reinen exponentiellen Abfall folgt. Abbildung 5.3 zeigt die Anpassung der z -Werte. Es ergeben sich die Abklingkonstanten $\kappa_t = 18,2 \text{ nm}^{-1}$, $17,9 \text{ nm}^{-1}$ und $16,8 \text{ nm}^{-1}$ für die Spitzen 1, 2 und 3. Bei der CO-terminierten Spitze 4 sind die Abstände nicht auf die Cu-Oberfläche referenziert, sondern auf den nächsten Punkt der Annäherung $z = 0$, da hier kein Metall-Metall-Punktkontakt vorliegt.

Da für die Untersuchung der chemischen Bindungskraft nur die kurzreichweitigen Kräfte von Interesse sind, wurde vor der Entfaltung der Δf -Daten der langreichweitige Hintergrund Δf_{lr} abgezogen. Dieser ergibt sich für jedes aufgenommene Bild aus der Mittelung der Frequenzverschiebung über der Cu(111)-Oberfläche um das CO-Molekül herum.

In Abb. 5.4a, b und c ist Δf_{lr} für die Spitzen 1, 2 und 3 dargestellt. Die Δf_{lr} -Spektren setzen sich aus dem gemittelten Hintergrund der aufgenommenen Bilder und einer $\Delta f(z)$ -Spektroskopie zusammen. Die Spektroskopie wurde jeweils direkt im Anschluss an das letzte Bild gemacht. Der langreichweitige Hintergrund wird hauptsächlich durch

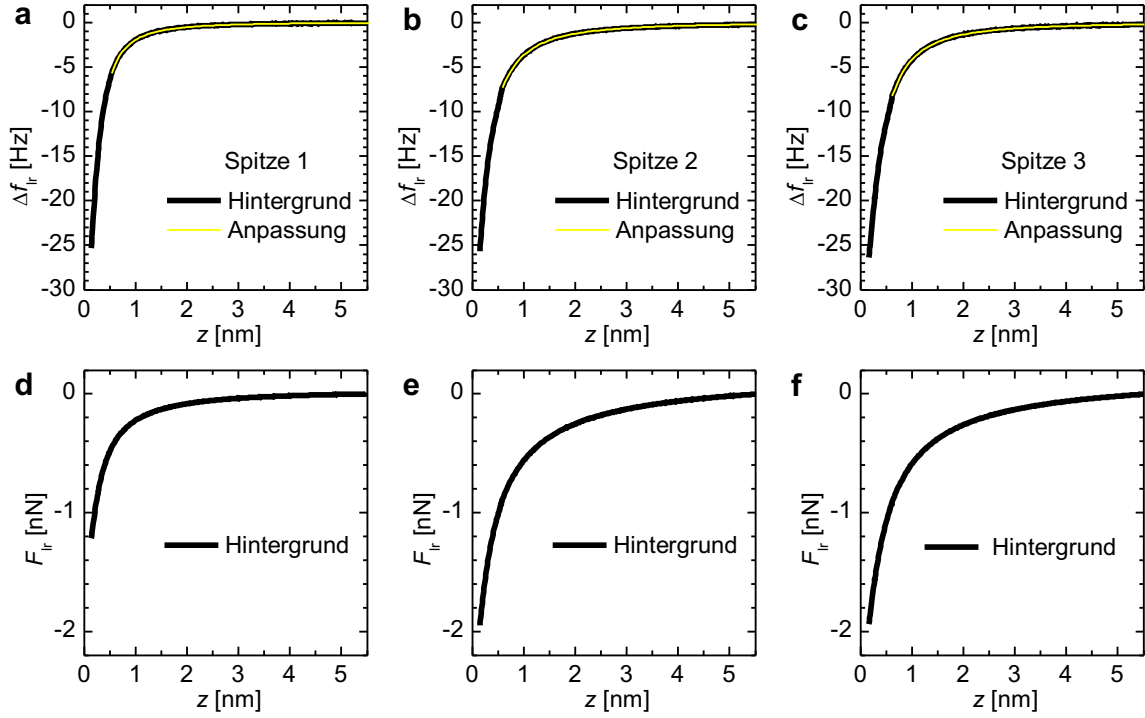


Abbildung 5.4.: Langreichweitige Spektren über der Cu(111)-Oberfläche. (a), (b) und (c) zeigen die langreichweitigen Δf_{lr} -Spektren. Die roten Linien zeigen Anpassungen eines analytischen Hamaker-Modells für eine pyramidale Spitze im hinteren Bereich der Δf_{lr} -Spektren. Es ergeben sich die Öffnungswinkel von 63° für Spitze 1 und von 73° für Spitze 2 und 3. (d), (e) und (f) zeigen die entfaltete Kraft F_{lr} aus den Δf_{lr} -Spektren in (a), (b) und (c).

die vdW-Wechselwirkung verursacht. Es wurde ein analytisches Hamaker-Modell für eine pyramidale Spitze [86] an die $\Delta f(z)$ -Spektroskopie angepasst (siehe Abb. 5.4):

$$\Delta f(z) = -\frac{f_0}{kA^2} \cdot \frac{2A_H \tan^2(\alpha/2)}{3\pi} \cdot \left(1 - \frac{z + \Delta z}{\sqrt{(z + \Delta z)^2 - A^2}} \right). \quad (5.5)$$

Für die Hamaker-Konstante A_H wurde ein typischer Wert für Metalle von 40 zJ angenommen [15]. Man erhält einen halben Öffnungswinkel von 63° für Spitze 1 und von 73° für Spitze 2 und 3. Das Stoßereignis zwischen Spitze 2 und 3 hat die Spitzenform also nicht beeinträchtigt.

Aus den bearbeiteten $\Delta f(x, y, z)$ -Daten wurden die Kraft in z -Richtung $F_z(x, y, z)$ und das Potenzial $V_{\text{ts}}(x, y, z)$ mit Hilfe der Sader-Jarvis-Methode (siehe Abschnitt 3.1.1) entfaltet. Außerdem wurden für die Messreihen Spitze 1 bis 3 die lateralen Kräfte F_x , F_y und der absolute Betrag F_{lat} aus dem Potenzial abgeleitet. In Abb. 5.4d, e und f sind die langreichweitigen Δf_{lr} -Spektren in die langreichweitige Kraft F_{lr} entfaltet. In Anhang A.3 ist exemplarisch das MATLAB-Skript für die Auswertung der Daten für die Spitze 1 gezeigt.

5.3. Ergebnisse

Die Abb. 5.5, 5.6 und 5.7 zeigen jeweils drei tomographische Schnitte in unterschiedlichen Höhen durch die Datensätze für die Spitzen 1, 2 und 3. Die Höhen der Reihen von oben nach unten sind ca. 340 pm, 220 pm und 150 pm. Die unterste Reihe entspricht jeweils dem nächsten Abstand zur Probe, der aufgenommen wurde. Die genauen Höhen sind den einzelnen Beschreibungen zu entnehmen. In der ersten Spalte (a, e, i) ist jeweils der mittlere Tunnelstrom $\langle I_t \rangle$ zu sehen. Die zweite Spalte (b, f, j) zeigt die simultan aufgenommene Frequenzverschiebung Δf . In den Spalten drei und vier sind die entfaltete Kraft in z -Richtung F_z (c, g, k) und das entfaltete Potenzial V_{ts} (d, h, l) dargestellt. Abbildung 5.8 zeigt die Daten für die CO-terminierte Spitze 4 mit dem gleichen Aufbau aber für vier Höhen. In Abb. 5.9 sind schließlich die Lateralkräfte für die Spitzen 1, 2 und 3 dargestellt.

5.3.1. Messreihe Spitze 1

Für Spitze 1 zeigen die Reihen in Abb. 5.5 Bilder in den Höhen 340 pm (a-d), 217 pm (e-h) und 145 pm (i-l). Der Tunnelstrom und die Frequenzverschiebung zeigen ein zentrales Minimum und sind näherungsweise symmetrisch in Bezug auf Rotationen um die z -Achse. Die entfalteten Größen zeigen die gleiche Symmetrie. Das Minimum in der Kraft ist mit einem Durchmesser von 330 pm deutlich enger begrenzt als das Minimum im Tunnelstrom mit 720 pm. Außerdem ist im Kraftbild in Abb. 5.5k der Umriss einer repulsiven Sichel um das attraktive Zentrum zu sehen. Im oberen Bereich des Bildes sind noch attraktive Beiträge von vier Atomen zu sehen, die wahrscheinlich weiter hinten am Spitzenapex gebunden sind. Die attraktive Kraft lässt sich auf die Wechselwirkung mit dem CO-Molekül zurückführen. Die maximal attraktive Kraft in z -Richtung ist -297 pN.

5.3.2. Messreihe Spitze 2

In Abb. 5.6 sind für Spitze 2 die Bilder in den Höhen 342 pm (a-d), 213 pm (e-h) und 151 pm (i-l) zu sehen. Der Tunnelstrom hat wieder ein zentrales Minimum, das näherungsweise rotationssymmetrisch in Bezug auf die z -Achse ist. Die Frequenzverschiebung und die entfalteten Größen weisen eine starke Winkelabhängigkeit mit einer zweifachen Symmetrie auf. Im Abstand von 342 pm zeigt das Kraftsignal ein elliptisches, attraktives Minimum. Bei 213 pm Abstand ist das Kraftsignal bereits in zwei attraktive Minima aufgespalten, getrennt durch ein repulsives Maximum. Beim kürzesten Abstand zur Probe haben sich die beiden Minima weiter vertieft. Das

repulsive Maximum beginnt sich in zwei repulsive Maxima zu teilen (siehe Abb. 5.6k). Die maximale attraktive Kraft liegt bei -103 pN und die maximal repulsive Kraft bei 137 pN.

5.3.3. Messreihe Spitze 3

Abbildung 5.7 zeigt den Datensatz für Spitze 3 in den Höhen 342 pm (a-d), 225 pm (e-h) und 165 pm (i-l). Der Tunnelstrom ist erneut näherungsweise rotationssymmetrisch in Bezug auf die z -Achse und zeigt ein zentrales Minimum. Die Frequenzverschiebung und die entfalteten Größen haben eine ausgeprägte dreifache Symmetrie. Bei einem Abstand von 342 pm zeigt das Kraftsignal ein leicht dreieckförmiges attraktives Minimum. Im Abstand von 225 pm hat das Kraftsignal drei attraktive Minima und ein zentrales repulsives Maximum. Am nächsten Abstand zur Probe haben sich die drei Minima weiter vertieft. Das repulsive Maximum hat sich zu einem dreizackigen Stern ausgebildet, wobei das Zentrum des Sterns repulsiver ist als die Ausläufer. Die maximal attraktive Kraft liegt bei -107 pN und die maximal repulsive Kraft bei 143 pN.

5.3.4. Messreihe Spitze 4

Bei der CO-terminierten Spitze 4 sind die Abstände auf den nächsten Punkt der Annäherung $z = 0$ referenziert (siehe oben). Die Reihen in Abb. 5.5 zeigen Bilder in den Höhen 200 pm (a-d), 140 pm (e-h), 70 pm (i-l) und 0 pm (m-p). Der Tunnelstrom ist über dem Cu-Adatom maximal und näherungsweise symmetrisch in Bezug auf Rotationen um die z -Achse. Der maximale Tunnelstrom der mit der CO-terminierten Spitze gemessen wird, beträgt 3,5 nA bei der nächsten Annäherung über dem Adatom. Die Frequenzverschiebung zeigt bis nahe am Adatom ein zentrales Minimum und ist näherungsweise sphärisch symmetrisch zur z -Achse. Beim Annähern an das Adatom bildet sich zuerst eine repulsive Sichel aus, die sich dann zu einem repulsiven Kreis schließt. Ganz nah am Adatom erscheint zusätzlich ein repulsiver Bereich im Inneren des repulsiven Kreises. Die Energie zeigt nur eine repulsive Sichel und noch keinen geschlossenen Kreis mit zusätzlichem Maximum. Die maximal attraktive Kraft von -28 pN wird im Abstand von 140 pm erreicht (siehe Abb. 5.8g). Die maximal repulsive Kraft in z -Richtung ist 53 pN bei einem Abstand von 0 pm.

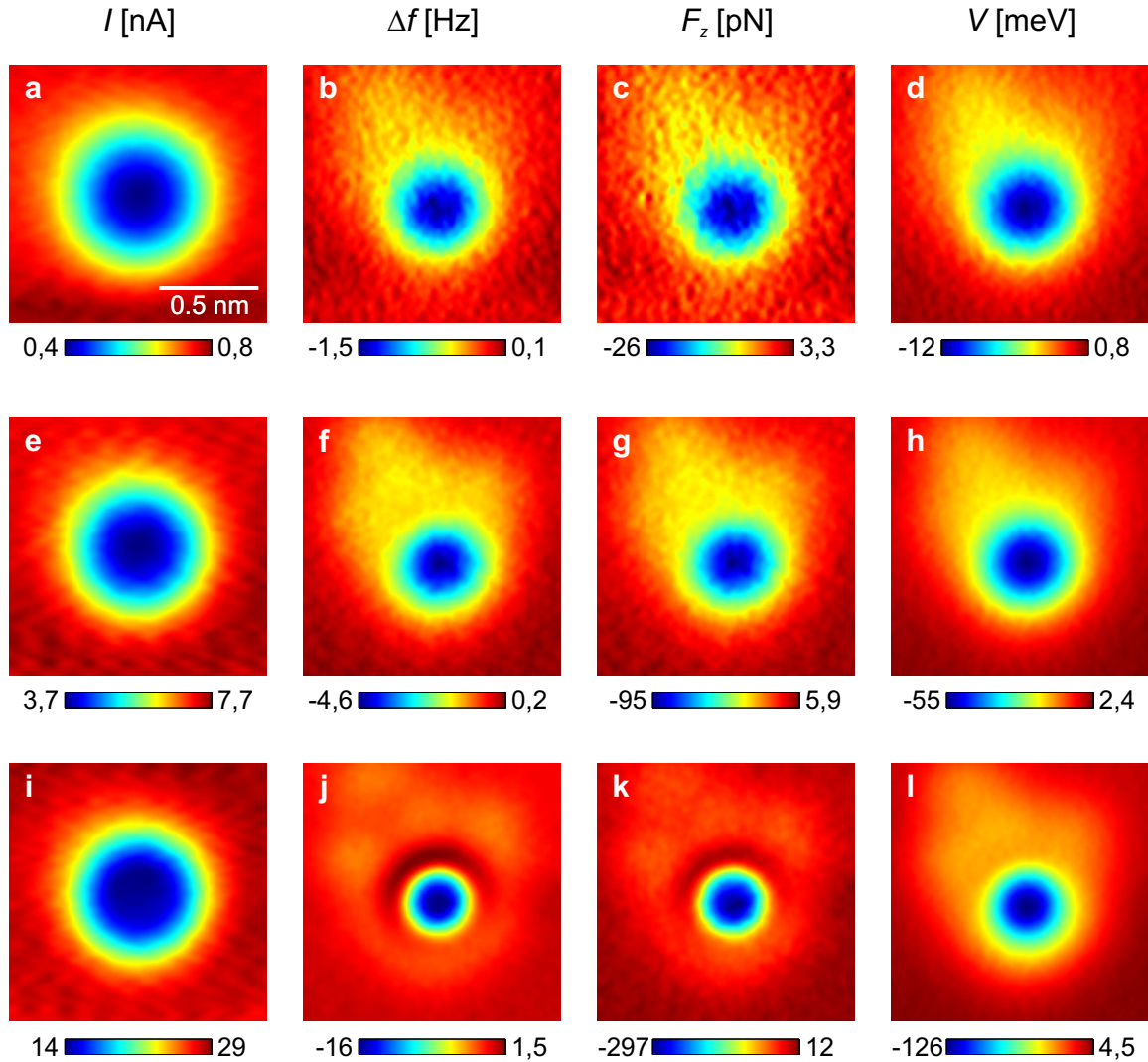


Abbildung 5.5.: Bilder in konstanter Höhe für Spitze 1 über dem CO-Molekül auf Cu(111). Die Spalten zeigen den Strom (a, e, i), die Frequenzverschiebung (b, f, j), die entfaltete Kraft (c, g, k) und das entfaltete Potenzial (d, h, l) für drei verschiedene Höhen: 340 pm (a-d), 217 pm (e-h) und 145 pm (i-l). Vom Kraftsignal ist der langreichweitige Hintergrund abgezogen worden. Der Tunnelstrom und das Kraftsignal sind symmetrisch bezüglich der z -Achse.

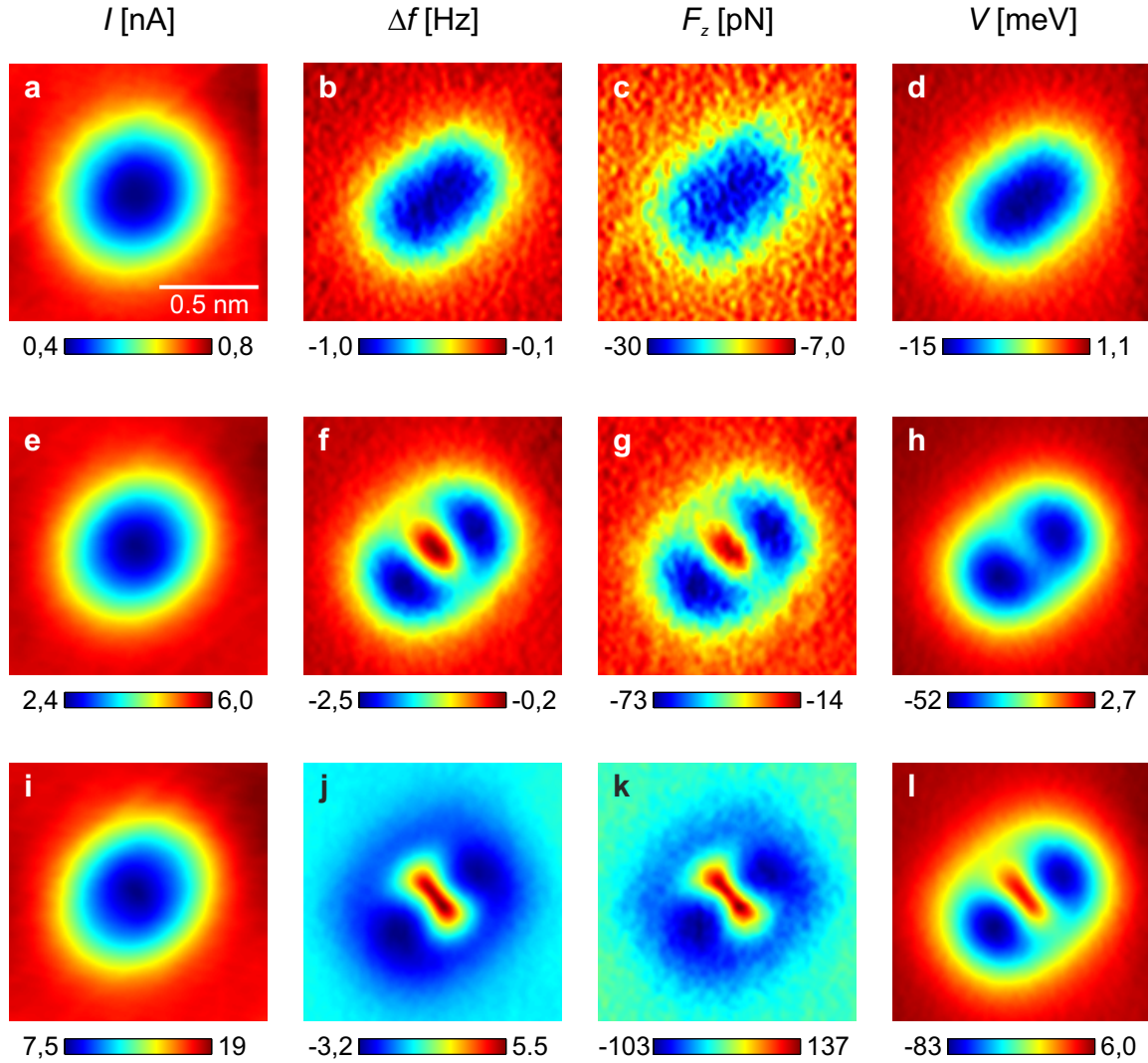


Abbildung 5.6.: Bilder in konstanter Höhe für Spitze 2 über dem CO-Molekül auf Cu(111). Die Spalten zeigen den Strom (a, e, i), die Frequenzverschiebung (b, f, j), die entfaltete Kraft (c, g, k) und das entfaltete Potenzial (d, h, l) für drei verschiedene Höhen: 342 pm (a-d), 213 pm (e-h) und 151 pm (i-l). Vom Kraftsignal ist der langreichweitige Hintergrund abgezogen worden. Der Tunnelstrom ist annähernd symmetrisch bezüglich der z -Achse. Das Kraftsignal zeigt eine zweifache Symmetrie bezüglich der z -Achse.

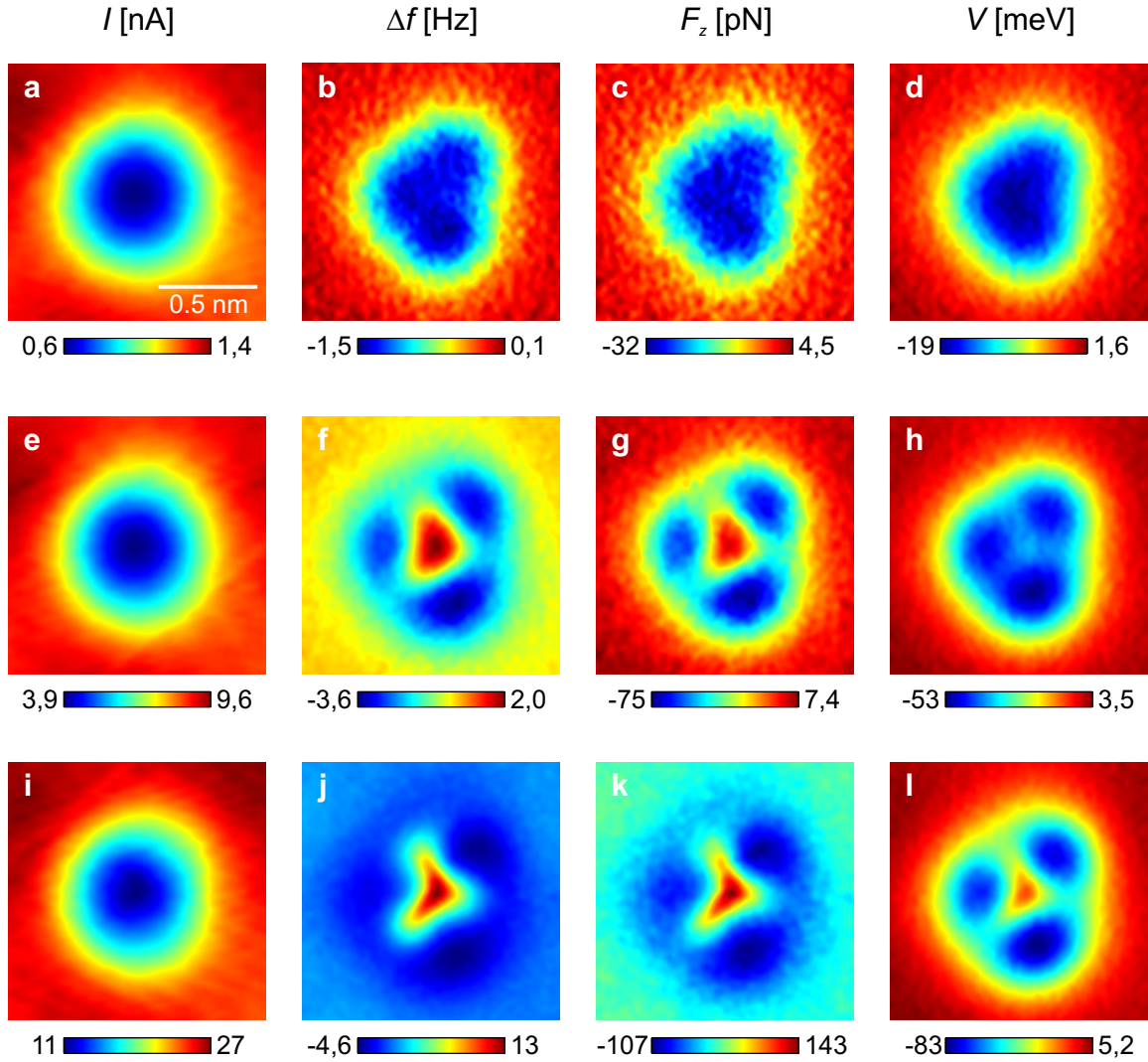


Abbildung 5.7.: Bilder in konstanter Höhe für Spitze 3 über dem CO-Molekül auf Cu(111). Die Spalten zeigen den Strom (a, e, i), die Frequenzverschiebung (b, f, j), die entfaltete Kraft (c, g, k) und das entfaltete Potenzial (d, h, l) für drei verschiedene Höhen: 342 pm (a-d), 225 pm (e-h) und 165 pm (i-l). Vom Kraftsignal ist der langreichweitige Hintergrund abgezogen worden. Der Tunnelstrom ist annähernd symmetrisch bezüglich der z -Achse. Das Kraftsignal zeigt eine dreifache Symmetrie bezüglich der z -Achse.

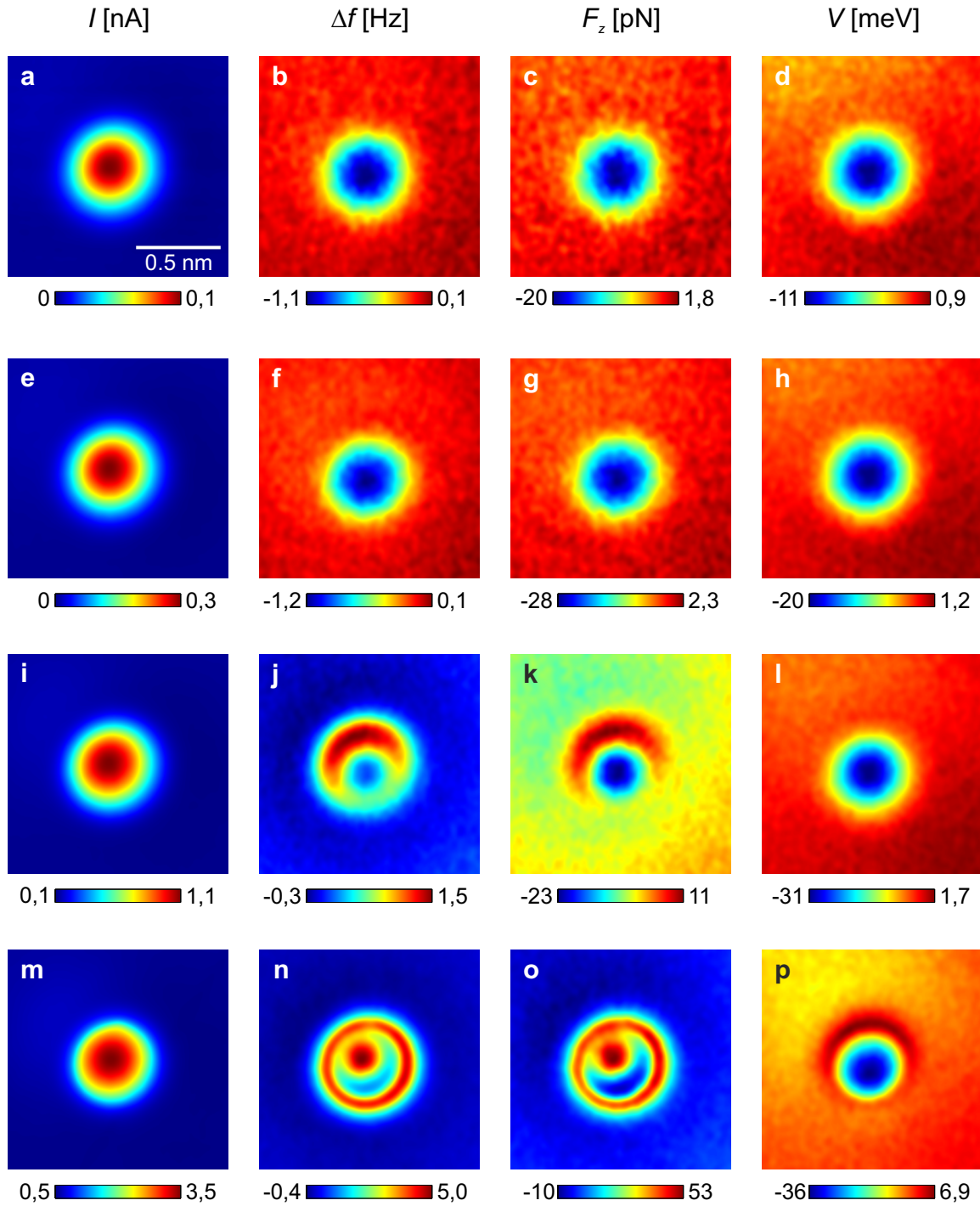


Abbildung 5.8.: Bilder in konstanter Höhe für Spitze 4 über dem Adatom auf Cu(111). Die Spalten zeigen den Strom (a, e, i, m), die Frequenzverschiebung (b, f, j, n), die entfaltete Kraft (c, g, k, o) und das entfaltete Potenzial (d, h, l, p) für vier verschiedene Höhen: 200 pm (a-d), 140 pm (e-h), 70 pm (i-l) und 0 pm (m-p). Vom Kraftsignal ist der langreichweitige Hintergrund abgezogen worden. Der Tunnelstrom und das Kraftsignal sind symmetrisch bezüglich der z -Achse. In der Höhe 140 pm (e-h) herrscht die stärkste Anziehung zwischen CO und Adatom. Bei 0 pm (m-p) ist ein zusätzlicher repulsiver Bereich innerhalb des repulsiven Rings zu sehen.

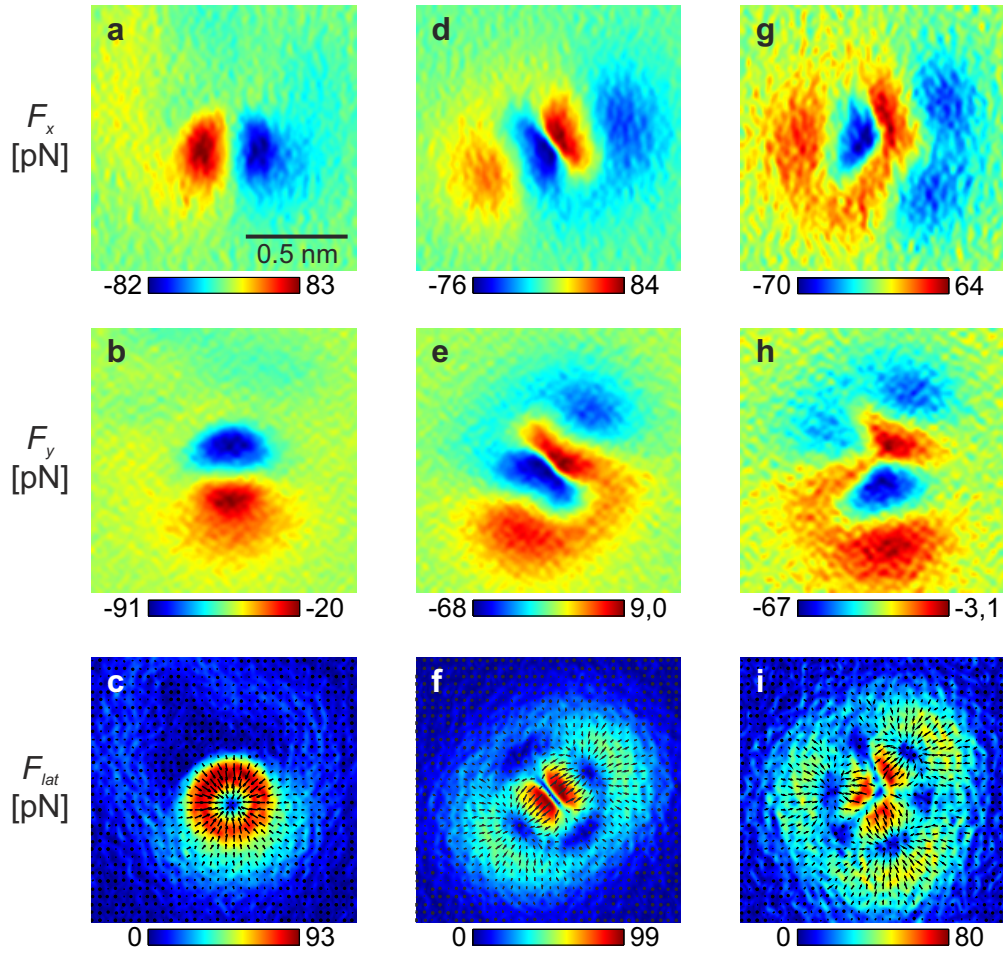


Abbildung 5.9.: Laterale Kräfte für die Spitze 1 (a, b, c), 2 (d, e, f) und 3 (g, h, i). Die erste Reihe (a, d, g) zeigt die Lateralkraft F_x in x -Richtung. Die zweite Reihe zeigt die Lateralkraft F_y in y -Richtung. Die dritte Reihe zeigt den Absolutbetrag (Farbkodierung) und die Richtung (Pfeile) der Lateralkraft.

5.3.5. Laterale Kraft für Spitze 1 bis 3

Die Abb. 5.9 zeigt die lateralen Kräfte für die Spitzen 1, 2 und 3 im Abstand der nächsten Annäherung. In Abb. 5.9a, d, g und 5.9b, e, h sind die lateralen Kräfte in x - bzw. y -Richtung dargestellt, die nach Gl. (3.13) und (3.14) aus dem Potenzial abgeleitet wurden (siehe rechte Spalte in Abb. 5.5, 5.6 und 5.7). Die Abb. 5.9c, f und i zeigen den Absolutbetrag der lateralen Kraft F_{lat} nach Gl. (3.18) in der Farbkodierung und die Richtung durch die Pfeile.

Die lateralen Kräfte bleiben für die Spitzen 1 bis 3 unter 100 pN. Spitze 1 zeigt ein zentrales, stabiles Minimum, zu welchem mit einer maximal attraktiven Lateralkraft von 93 pN hingezogen wird. Bei der Spitze 2 bleibt die zweifache Symmetrie erhalten. Es gibt ein instabiles Minimum der lateralen Kraft im Zentrum und zwei stabile Minima. Ein instabiles Minimum zeichnet sich dadurch aus, dass eine kleine Abweichung von

der Position des instabilen Minimums dazu führt, dass die Spitze zu einem der stabilen Minima gezogen wird. Bei der Spitze 3 gibt es entsprechend drei stabile Minima und ein instabiles Minimum im Zentrum.

5.4. Diskussion

5.4.1. Spitzen mit definierter Symmetrie

Es gibt drei hochsymmetrische Spitzenkonfigurationen für eine Wolframspitze mit bcc-Kristallstruktur. Diese lassen sich anhand der Wigner-Seitz-Zelle unterscheiden. Die Wigner-Seitz-Zelle ist das kleinste eingeschlossene Volumen, dass man erhält, indem man die Verbindungsstrecken von einem Atom zu allen anderen Atomen mit Normalebenen halbiert. Die bcc Wigner-Seitz-Zelle hat eine vierfache Symmetrie in die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, eine zweifache Symmetrie in die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen und eine dreifache Symmetrie in die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen, wie in Abb. 5.10a, b und c gezeigt ist. Die bcc Wigner-Seitz-Zelle besteht aus Hexagonen, die in die Richtung der nächsten Nachbarn zeigen, und Quadraten, die in die Richtung der übernächsten Nachbarn zeigen.

Die vorgestellten Daten der Spitzen 1 bis 3 entsprechen der Symmetrie der bcc Wigner-Seitz-Zelle unter der Annahme, dass man in die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen der übernächsten Nachbarn attraktiven Kontrast und in die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen der nächsten Nachbarn repulsiven Kontrast erhält. In Abb. 5.10d, e und f sind die unterschiedlichen Mess-Situationen für Spitze 1, 2 und 3 veranschaulicht. Abbildung 5.10d zeigt die Spitze 1, die in die $[001]$ -Richtung orientiert ist. Es muss dabei berücksichtigt werden, dass die vier repulsiven Bereiche in die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen um das attraktive Minimum in $[001]$ -Richtung zu einem repulsiven Ring entarten. Durch die leichte Neigung der Spitze ist nur ein Bereich des repulsiven Rings zu sehen. Abbildung 5.10e zeigt Spitze 2, die in $[011]$ -Richtung mit einer zweifachen Symmetrie bezüglich der z -Achse orientiert ist. In Abb. 5.10f ist die Spitze 3 zu sehen, die in $[111]$ -Richtung mit einer dreifachen Symmetrie bezüglich der z -Achse orientiert ist.

Es wurde eine Statistik von 144 leichten Stoßereignissen über die erhaltenen Symmetrien nach jedem Stoßereignis von Hofmann aufgenommen und ausgewertet [87]. Die Statistik zeigt, dass die Wahrscheinlichkeit eine Spitze mit einem einzelnen Apexatom zu bekommen ca. 52 % ist, wobei 25 % der Spitzen ähnlich zu Spitze 1, 17 % ähnlich zu Spitze 2 und 10 % ähnlich zu Spitze 3 sind. Es resultieren 31 % in einer Mehrfachspitze, das heißt zwei oder mehr Atome sind annähernd auf gleicher Höhe am Spitzenapex; 17 % der Spitzen konnten keiner der Kategorien zugeordnet werden.

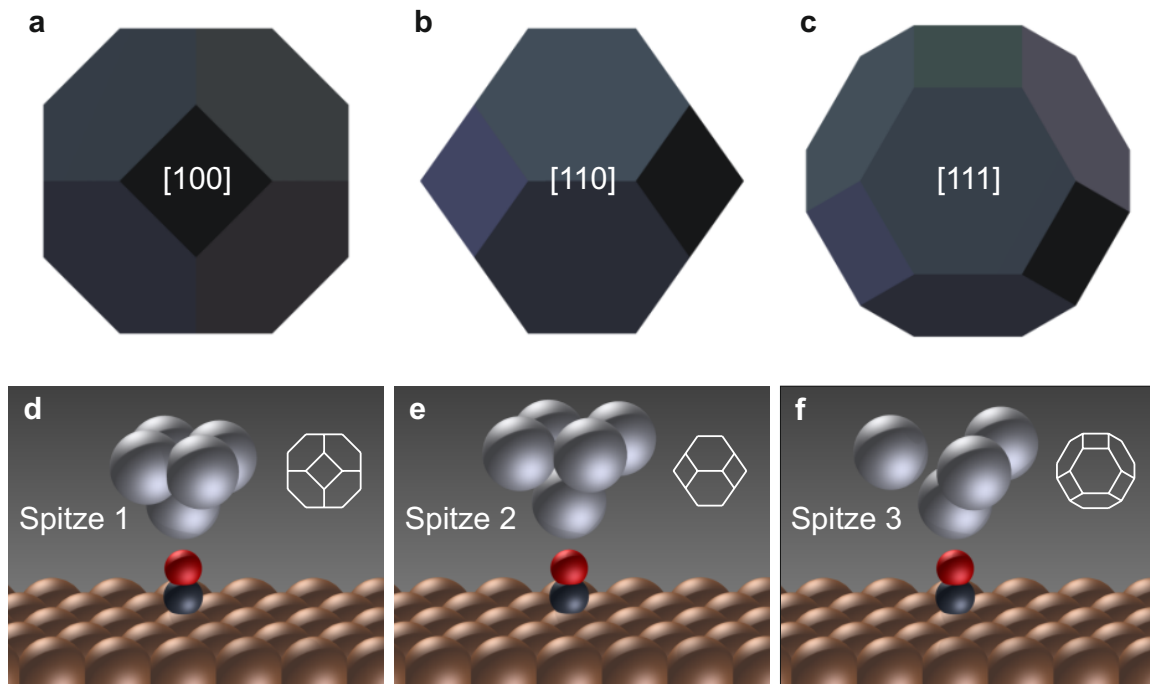


Abbildung 5.10.: Wigner-Seitz-Zelle für ein bcc-Kristallgitter und die resultierenden Spitzenorientierungen. Die bcc Wigner-Seitz-Zelle hat drei hochsymmetrische Richtungen in die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen (a), die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen (b) und die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen. In (d), (e) und (f) sind die entsprechenden Mess-Situationen für die drei hochsymmetrischen W-Spitzen 1, 2 und 3 über dem CO-Molekül auf einer Cu(111)-Oberfläche dargestellt.

Durch die Gegenprobe mit der CO-terminierten Spitze 4 über dem Cu-Adatom ist ersichtlich, dass es sich im Besonderen bei der Spitze 1 nicht um eine Cu-terminierte Spitze handelt. Unter der Annahme, dass die chemische Bindungskraft nur von den direkten Bindungspartnern abhängt, sollte die Kraft für eine CO-terminierte Spitze, die ein Cu-Adatom abbildet, die gleiche sein wie für eine Cu-terminierte Spitze, die ein adsorbiertes CO-Molekül abbildet. Wie in Abb. 5.8 zu sehen ist, sind die Kräfte quantitativ und qualitativ für Spitze 1 und Spitze 4 unterschiedlich. Die maximal attraktive Kraft bei Spitze 4 ist mit 28 pN weniger als 10% des Wertes für Spitze 1. Der zusätzliche repulsive Bereich im Inneren des repulsiven Rings zeigt, dass die geringe attraktive Kraft nicht auf einen größeren Abstand zwischen CO-Spitze und Cu-Adatom zurückzuführen ist.

5.4.2. Semi-empirische Modellierung

Die ausgeprägte Winkelabhängigkeit im Kraftsignal steht im starken Kontrast zu den symmetrischen Profilen, die in anderen Veröffentlichungen gefunden wurden: Metalladatom auf Pt(111) mit Metallspitze [83], CO auf Cu(111) mit Metallspitze [83,

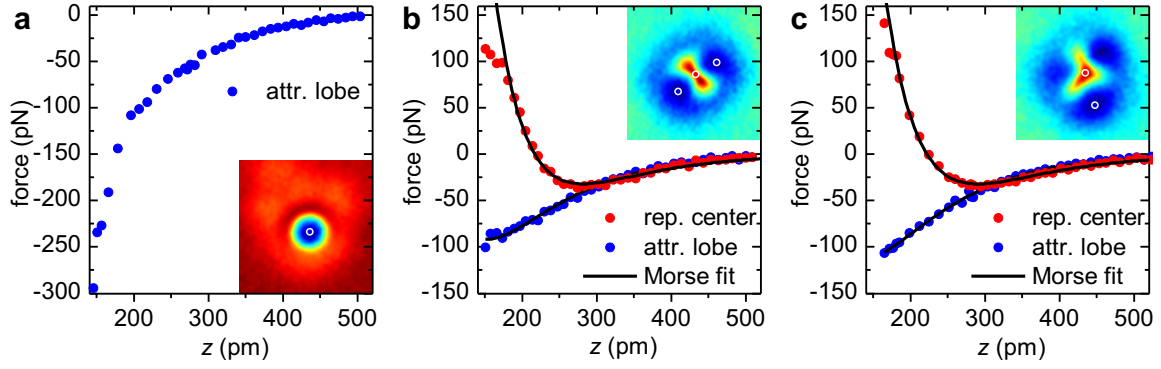


Abbildung 5.11.: Kraftspektroskopie- und Anpassungs-Kurven für Spitze 1 (a), Spitze 2 (b) und Spitze 3 (c). Für Spitzen 2 und 3 wurde ein Morse-Kraftgesetz an die Kraftkurven in den repulsiven Zentren (rot) und den attraktiven Minima (blau) angepasst.

88] und CO auf Cu(111) mit CO-terminierter Metallspitze [88]. Im Folgenden wird dargestellt, wie die Winkelabhängigkeit auf die gerichteten Bindungen des W-Atoms zurückgeführt werden kann.

Abbildung 5.11a zeigt das Kraftspektrum für Spitze 1 am Punkt mit der stärksten attraktiven Kraft bei der nächsten Annäherung. Die attraktive Kraft wird stärker mit abnehmenden Abstand und hat den größten Wert bei einem Abstand von 145 pm. Im Abstandsbereich von 500 pm bis 200 pm folgt die Kraft einem exponentiellen Abfall. Für Abstände $z < 200$ pm nimmt die Kraft noch schneller mit einer kleineren Abklinglänge ab.

In Abb. 5.11b sind die Kraftspektren über dem repulsiven Zentrum (rot) und den attraktiven Minima (blau) für Spitze 2 zu sehen. Wegen der hohen Symmetrie wird für die Minima nur das gemittelte Kraftspektrum dargestellt. Das Kraftspektrum über dem repulsiven Zentrum kann gut durch ein Morse-Kraftgesetz Gl. (2.10) mit den Parametern $E_{\text{bond}} = 5,95 \text{ zJ}$, $\sigma = 217 \text{ pm}$ und $\lambda = 93 \text{ pm}$ genähert werden. An den Stellen der attraktiven Minima wurde der Umkehrpunkt, das heißt das absolute Kraftminimum, noch nicht erreicht. Die Differenz zwischen der Kurve über dem repulsiven Zentrum und dem attraktiven Minimum kann durch eine Exponentialfunktion mit einer Abklinglänge von 40 pm genähert werden.

Abbildung 5.11c zeigt die Kraftspektren für Spitze 3. Das Kraftspektrum über dem Zentrum (rot) kann wieder mit einem Morse-Kraftgesetz mit den Parametern $E_{\text{bond}} = 6,30 \text{ zJ}$, $\sigma = 222 \text{ pm}$ und $\lambda = 99 \text{ pm}$ beschrieben werden. Das Kraftspektrum über dem unteren attraktiven Minimum (blau) zeigt wieder keinen Umkehrpunkt und die Differenz zwischen dem attraktiven und dem repulsiven Kraftspektrum kann ebenfalls mit einem exponentiellen Abfall mit einer Abklinglänge von 40 pm genähert werden.

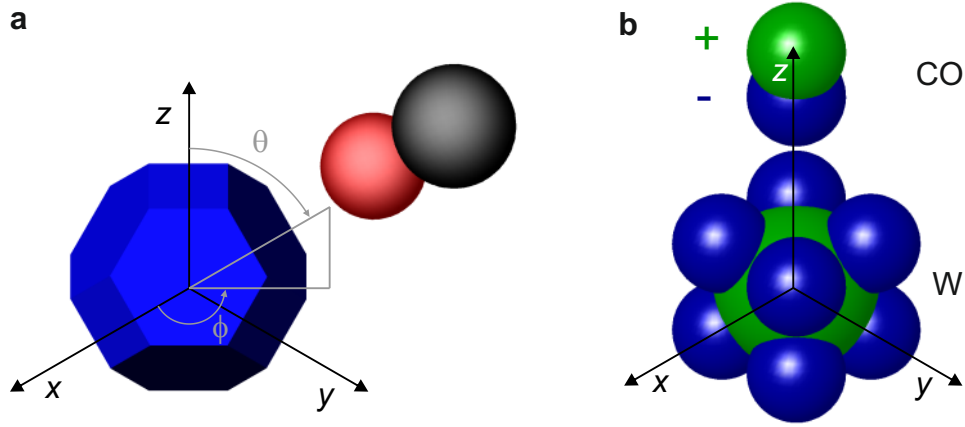


Abbildung 5.12.: (a) Darstellung des W-Spitzenatoms als bcc Wigner-Seitz-Zelle. Das CO-Molekül ist in $[111]$ -Richtung mit Azimutwinkel ϕ und Polarwinkel θ orientiert. (b) Elektrostatistisches Modell für die winkelabhängige Wechselwirkung. Das W-Atom ist modelliert als Multipol mit einer zentralen Ladung $8q_{\text{bond}}$ (grün), die von acht negativen Ladungen $-q_{\text{bond}}$ (blau) umgeben ist. Das CO-Molekül ist in $[001]$ -Richtung orientiert und wird als elektrischer Dipol mit einer negativen Ladung auf dem O-Atom und einer positiven auf dem C-Atom modelliert.

Wenn die Kraft zwischen Spitze und Probe vollständig durch ein Morse-Potenzial beschreibbar wäre, dann würden die Kraftbilder ein einzelnes attraktives Minimum zeigen. Entsprechend der Abhängigkeit der Kraftkurven als Funktion der Kristallrichtung kann man ein semi-empirisches Potenzial $V_{\text{W-CO/Cu}(111)}$ aufstellen. Eine gute Übereinstimmung für alle Spitzensymmetrien erhält man, indem man $V_{\text{W-CO/Cu}(111)}$ durch ein Morse-Potenzial und eine zusätzliche sehr kurzreichweitige Komponente beschreibt, die in die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen zeigt.

Im Folgenden wird angenommen, dass die Kraftsymmetrie aus der Kristallsymmetrie des Spitzenmaterials folgt. Abbildung 5.12a zeigt die bcc Wigner-Seitz-Zelle von W mit einem CO-Molekül in einem Koordinatensystem. Unter der Annahme, dass die Winkelabhängigkeit durch eine starke Bindungsenergie entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen hervorgerufen wird, können die Daten aus den Abb. 5.5, 5.6 und 5.7 für alle drei Spitzenorientierungen erklärt werden. Eine mathematische Funktion, die diese Symmetrie widerspiegelt, ist gegeben durch [78]:

$$\alpha_n\left(\frac{x'}{r'}, \frac{y'}{r'}, \frac{z'}{r'}\right) = \frac{1}{1 - 3^{1-n}} \left(\frac{x'^{2n}}{r'^{2n}} + \frac{y'^{2n}}{r'^{2n}} + \frac{z'^{2n}}{r'^{2n}} - \frac{1}{3^{n-1}} \right) \quad (5.6)$$

mit $r' = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}$ und einem ganzzahligen $n \geq 2$ ($n = 1$ entspricht einer trivialen kugelsymmetrischen Lösung). Die Winkelfunktion α_n kann auch in Kugelkoordinaten mit dem Azimutwinkel ϕ und dem Polarwinkel θ (siehe Abb. 5.12a)

	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
$(\pm 1, 0, 0)$		$\left(\pm \sqrt{\frac{1}{2}}, \pm \sqrt{\frac{1}{2}}, 0 \right)$	$\left(\pm \sqrt{\frac{1}{3}}, \pm \sqrt{\frac{1}{3}}, \pm \sqrt{\frac{1}{3}} \right)$
$\left(\frac{x'}{r'}, \frac{y'}{r'}, \frac{z'}{r'} \right)$	$(0, \pm 1, 0)$	$\left(\pm \sqrt{\frac{1}{2}}, 0, \pm \sqrt{\frac{1}{2}} \right)$	
	$(0, 0, \pm 1)$	$\left(0, \pm \sqrt{\frac{1}{2}}, \pm \sqrt{\frac{1}{2}} \right)$	
(ϕ, θ)	$(0^\circ, \pm 90^\circ)$ $(p \cdot 90^\circ, 0^\circ)$	$(0^\circ, (2p+1) \cdot 45^\circ)$ $(p \cdot 90^\circ, \pm 45^\circ)$	$((2p+1) \cdot 45^\circ, \pm 54.73^\circ)$
α_n	1	$(1.5^{n-1} - 1)/(3^{n-1} - 1)$	0

Tabelle 5.2.: Werte der winkelabhängigen Funktion α_n für kartesische und polare Koordinaten entlang der Symmetrierichtungen. Für die polaren Koordinaten läuft p von 0 bis 3.

ausgedrückt werden [78]:

$$\alpha_n^{\text{spheric}}(\phi, \theta) = \frac{1}{1 - 3^{1-n}} \left(\cos^{2n} \phi \sin^{2n} \theta + \sin^{2n} \phi \sin^{2n} \theta + \cos^{2n} \theta - \frac{1}{3^{n-1}} \right). \quad (5.7)$$

Diese Funktion erfüllt $\alpha_n = 1$ für $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, $\alpha_n = 0$ für alle $\langle 111 \rangle$ -Richtungen und $\alpha_n = (1.5^{n-1} - 1)/(3^{n-1} - 1)$ für die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen (z. B. $\alpha_2 = 1/4$, $\alpha_3 = 5/64$). Die entsprechenden Koordinaten der Symmetrierichtungen sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

In Anlehnung an das Stillinger-Weber-Potenzial [89] kann man ein winkelabhängiges Modellpotenzial aus der Summe eines Morse-Potenzials und eines Anteils mit der Winkelabhängigkeit der Funktion α_n aufstellen. Eine Näherung für die Abstandsabhängigkeit des winkelabhängigen Kraftbeitrags erhält man, indem man die Differenz der roten und der blauen Kurve in Abb. 5.11b und c betrachtet (siehe Abb. 5.13b). Es zeigt sich, dass der zusätzliche winkelabhängige Anteil näherungsweise exponentiell abfällt. Daher wird das gesamte Potenzial modelliert durch [78]:

$$V_{\text{W-CO/Cu(111)}}(x', y', z') = V_{\text{M}}(r') - \alpha_n \left(\frac{x'}{r'}, \frac{y'}{r'}, \frac{z'}{r'} \right) \cdot E_{\text{ang}} \cdot \exp \left(\frac{\sigma_{\text{ang}}}{\lambda_{\text{ang}}} - \frac{(r'^8 + \sigma_{\text{ang}}^8)^{1/8}}{\lambda_{\text{ang}}} \right). \quad (5.8)$$

Der winkelabhängige Anteil des Potenzials ist unabhängig von dem Morse-Anteil durch die Bindungsenergie E_{ang} , die Abklinglänge λ_{ang} und den Abstand σ_{ang} charakterisiert. Die Abstandsabhängigkeit des winkelabhängigen Potenzials ist so konstruiert, dass das Potenzial näherungsweise konstant wird für $r' < \sigma_{\text{ang}}$ und exponentiell abfällt für Abstände $r' > \sigma_{\text{ang}}$.

5. Winkelabhängigkeit der chemischen Bindung

Die Gestalt des Modellpotenzials nach Gl. (5.8) wird durch die Physik der chemischen Bindung gestützt. Der winkelunabhängige Teil, der durch das Morse-Potenzial beschrieben wird, wurde von Morse 1929 [19] eingeführt, um die Energiezustände eines zweiatomigen Moleküls exakt aus der Schrödinger-Gleichung berechnen zu können. Später wurde dieses Potenzial erfolgreich auf weitere Systeme ausgedehnt. So erfüllt es z. B. die Kriterien, die zu einer stabilen Struktur in Metallen mit kubischer Kristallstruktur führen [90]. Für die hier gemachten Beobachtungen reicht das Morsepotenzial aber nicht aus.

In seiner Veröffentlichung *Forces in molecules* [91] legt Feynman dar, dass die Kräfte in Molekülen (und daher auch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe) im Rahmen der klassischen Elektrostatik berechnet werden können, sobald die Wellenfunktion und dadurch die Ladungsverteilung durch Lösen der Schrödinger-Gleichung bestimmt wurde. Dies ist auch als Elektrostatik-Theorem bekannt, das als Spezialfall aus dem Hellmann-Feynman-Theorem hervorgeht.

Da die Valenzelektronen des CO-Moleküls nichtbindende Elektronenpaare (engl. lone pairs) bilden, entwickelt das CO-Molekül keine starke elektronische Überlappung mit dem W-Spitzenatom. Im Festkörperverbund formen die W-Atome Bindungen zu ihren nächsten Nachbarn in die acht $\langle 111 \rangle$ -Richtungen bzw. in die Ecken der kubischen Einheitszelle durch die Hexagone der Wigner-Seitz-Zelle in Abb. 5.12a. Auch die W-Atome an einer Oberfläche und sogar in einem Spitzencluster haben Maxima in der Valenz-Ladungsdichte in die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen, wie in den Referenzen [69, 92, 93] berechnet wurde. Jedes W-Atom kann also als elektrischer Multipol mit einem positiv geladenen Zentrum und acht negativen Ladungen in den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen gesehen werden, wie in Abb. 5.12b skizziert ist.

Da die nichtbindenden Elektronenpaare des CO-Moleküls kein Molekülorbital mit den Elektronen des W-Atoms bilden können, wird nur die Wechselwirkung zwischen dem elektrostatischen Dipol des CO-Moleküls und den Multipolen des W-Atoms betrachtet. Wenn der Dipol des CO-Moleküls eine negative Ladung auf dem O-Atom hat, erfolgt die Anziehung entlang die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen wie in Abb. 5.12b dargestellt ist, und Abstoßung in die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen. Der exponentielle Abfall dieser stark gerichteten Kraft kann ebenfalls durch die Elektrostatik motiviert werden. Das elektrostatische Feld an der Oberfläche einer periodischen Anordnung von Ladungen mit einer Gitterkonstante a fällt proportional zu $\exp(-2\pi z/a)$ ab (Gl. 2.13) [22]. Der Abstand der nächsten Nachbarn von W ist 273 pm und die entsprechende Abklinglänge ist $\lambda_W = 273 \text{ pm}/(2\pi) = 43 \text{ pm}$.

Die Koordinaten des Modellpotenzial sind in gestrichenen Koordinaten angegeben, da sie nicht identisch mit den experimentellen Koordinaten der Spitze in den Messreihen

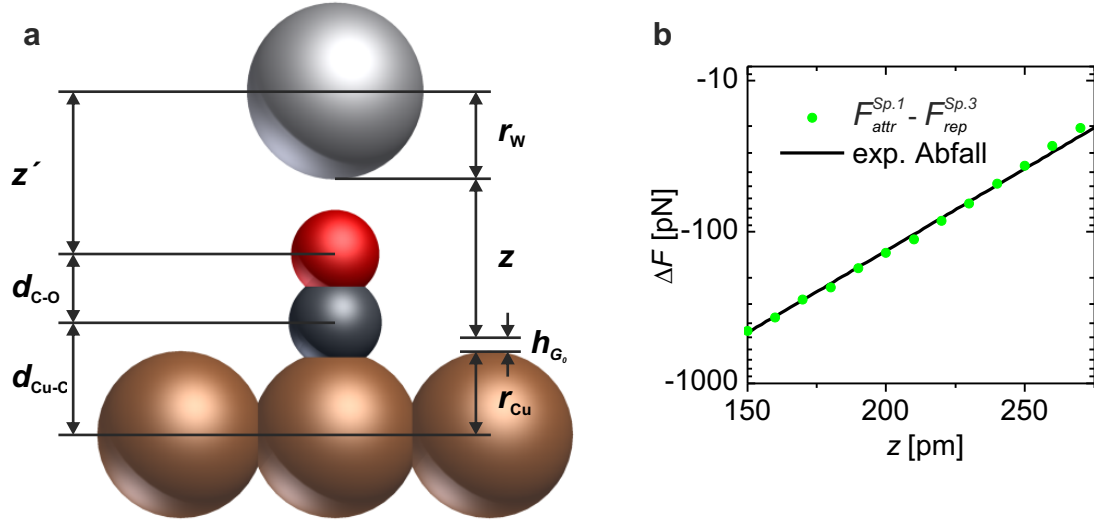


Abbildung 5.13.: (a) Zusammenhang zwischen den Koordinatensystemen z' und z . Dabei ist z' der Kernabstand zwischen W-Atom und O-Atom und z die experimentelle Höhe der Spitze bezogen auf das Erreichen des Leitwertsquantum G_0 . Die Bindungslängen zwischen Cu- und C-Atom bzw. C- und O-Atom werden mit $d_{\text{Cu-C}}$ bzw. $d_{\text{C-O}}$ bezeichnet. Der Abstand zwischen dem kovalenten Radius r_{Cu} und $z = 0$ ist h_{G_0} . Der kovalente Radius des W-Atoms ist r_{W} . (b) Differenz zwischen dem attraktiven Kraftspektrum der Spitze 1 ([001]-Richtung) und dem repulsiven Kraftspektrum der Spitze 3 ([111]-Richtung). Die schwarze Linie zeigt einen exponentiellen Abfall mit einer Abklinglänge von $\lambda_{\text{ang}} = 40$ pm.

sind. Die Koordinate z' gibt den Höhenunterschied zwischen den Zentren des O-Atoms des CO-Moleküls und des W-Atoms an. Die experimentelle Höhe der Spitzen z wird dagegen durch den Leitwert des Tunnelkontakts über der Cu(111)-Oberfläche bestimmt, das heißt bei $z = 0$ entspricht der Leitwert des Tunnelstroms am unteren Umkehrpunkt der Schwingung dem Leitwertsquantum $G_0 = (12,9 \text{ k}\Omega)^{-1}$. Aus Abb. 5.13 kann man den Zusammengang zwischen z' und z ablesen:

$$z' = r_{\text{W}} + z + h_{G_0} + r_{\text{Cu}} - d_{\text{Cu-C}} - d_{\text{C-O}} , \quad (5.9)$$

wobei $r_{\text{Cu/W}}$ der kovalente Radius des Cu- bzw. W-Atoms ist, und $d_{\text{Cu-C}}$ und $d_{\text{C-O}}$ die Bindungslängen zwischen Cu und C bzw. C und O sind. Die Höhe der Spitze, die zum Leitwert G_0 führt, wird mit h_{G_0} bezeichnet. Aus der Anpassung des Modellpotenzials $V_{\text{W-CO/Cu(111)}}$ an die experimentellen Daten hat sich $h_{G_0} \approx 50$ pm als passend herausgestellt, das heißt das W- und das Cu-Atom sind beim Erreichen des Leitwerts G_0 noch 50 pm davon entfernt, dass sich ihre kovalenten Radien überlappen würden.

5. Winkelabhängigkeit der chemischen Bindung

Das Potenzial $V_{\text{W-CO/Cu(111)}}$ aus Gl. (5.8) hat sieben Parameter. Eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Kraftspektren und den Kraftbildern erhält man für $E_{\text{bond}} = 6,30 \text{ zJ}$, $E_{\text{ang}} = 110 \text{ zJ}$, $\sigma = 272 \text{ pm}$, $\lambda = 99 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{ang}} = 140 \text{ pm}$, $\lambda_{\text{ang}} = 40 \text{ pm}$ und $n = 3$. Die Parameter für den Morse-Anteil orientieren sich an den Morse-Anpassungen aus Abb. 5.11b und c. Nach dem Modell kann die Abklinglänge λ_{ang} aus der Differenz der Kraftspektren in $\langle 100 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ -Richtung bestimmt werden. Abbildung 5.13b zeigt die Differenz zwischen dem Kraftspektrum von Spitze 1 und dem repulsiven Kraftspektrum von Spitze 3 (interpoliert auf denselben Punktabstand). Die schwarze Linie zeigt einen exponentiellen Abfall mit einer Abklinglänge von $\lambda_{\text{ang}} = 40 \text{ pm}$. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem Wert für $\lambda_{\text{W}} = 43 \text{ pm}$ (siehe oben).

Die grünen Linien in Abb. 5.14a-c zeigen die Kraftkurven, die aus Gl. (5.8) abgeleitet werden können. Die Abb. 5.14g-i zeigen berechnete Kraftbilder in konstanter Höhe, die man aus dem Modellpotenzial erhält. Die Kernmerkmale und die Größe der experimentellen Kräfte in Abb. 5.14d-f werden realistisch reproduziert. Sogar feinere Merkmale in $V_{\text{W-CO/Cu(111)}}$ wie der repulsive Ring um das attraktive Zentrum in Abb. 5.14g werden auch im Experiment beobachtet. Die Minima sind in der Berechnung mit dem Modellpotenzial $V_{\text{W-CO/Cu(111)}}$ näher am Zentrum als in den experimentellen Daten. Dies kann unter Umständen durch die laterale Verbiegung des CO-Moleküls, welche in Abschnitt 5.4.4 diskutiert wird, hervorgerufen werden.

Das Modellpotenzial beschreibt die Größe der Kräfte und die geometrischen Details der Kraftbilder mit einem Parametersatz für die Spitzen 1, 2 und 3. Dies unterstützt die Aussage, dass die Spitzen 1, 2 und 3 mit W terminiert sind und in die $[001]$ -, $[011]$ - bzw. $[111]$ -Richtung zeigen. Das Modellpotenzial liefert sogar eine gute Übereinstimmung für Spitzen, die nicht direkt in die hochsymmetrischen Richtungen zeigen. Abbildung 5.15 zeigt die experimentellen Daten und die aus dem das Modellpotenzial berechnete Frequenzverschiebung für solche unsymmetrischen W-Spitzen. Die Spitze in Abb. 5.15a und b ist etwas aus der $[001]$ -Richtung geneigt und man erhält eine vernünftige Übereinstimmung für $\theta = 16,4^\circ$, wie in Abb. 5.15c gezeigt ist. Die Spitze in Abb. 5.15d zeigt fast in die $[011]$ -Richtung. Die beste Anpassung aus dem Modellpotenzial erzielt man mit $\theta = 60^\circ$ anstelle von 45° für eine perfekte $[011]$ -Spitze.

5.4.3. Manipulation

Es ist bekannt, dass CO-Moleküle auf Cu-Oberflächen lateral und vertikal manipuliert werden können [74, 81, 94]. In Referenz [83] wurde der Zusammenhang zwischen der lateralen Kraft und der lateralen Manipulation eines CO-Moleküls auf einer Cu(111)-Oberfläche für ein rotationssymmetrisches Kraftfeld in Bezug auf die z -Achse untersucht.

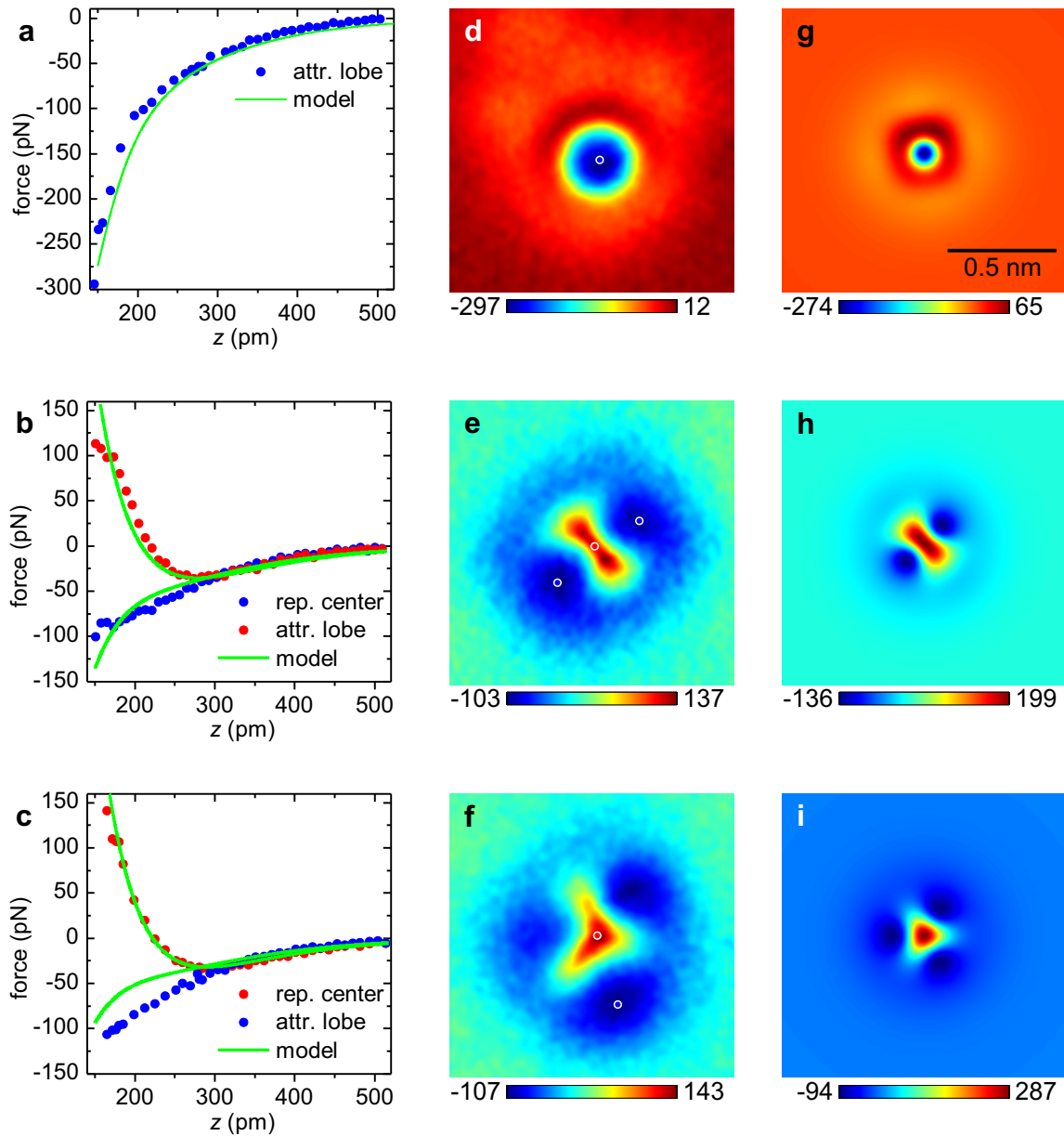


Abbildung 5.14.: Kraftspektroskopie-Kurven und Anpassungen für Spitze 1 (a), Spitze 2 (b) und Spitze 3 (c). Es wurde ein Kraftgesetz aus dem Modellpotenzial Gl. (5.8) abgeleitet und an die Kraftkurve im repulsiven Zentrum (rot) und den attraktiven Minima (blau) angepasst. Die Positionen sind in den experimentellen Kraftbildern (d), (e) und (f) gezeigt. Die Kraftbilder abgeleitet aus dem Modellpotenzial in einer z -Höhe von 150 pm sind für eine Spitzenorientierung nahezu in $[001]$ -Richtung mit $\theta = 5^\circ$ und $\phi = 10^\circ$ in (g), in $[011]$ -Richtung mit $\theta = 45^\circ$ und $\phi = 0^\circ$ in (h) und in $[111]$ -Richtung mit $\theta \approx 54,73^\circ$ und $\phi = 45^\circ$ in (i) gezeigt.

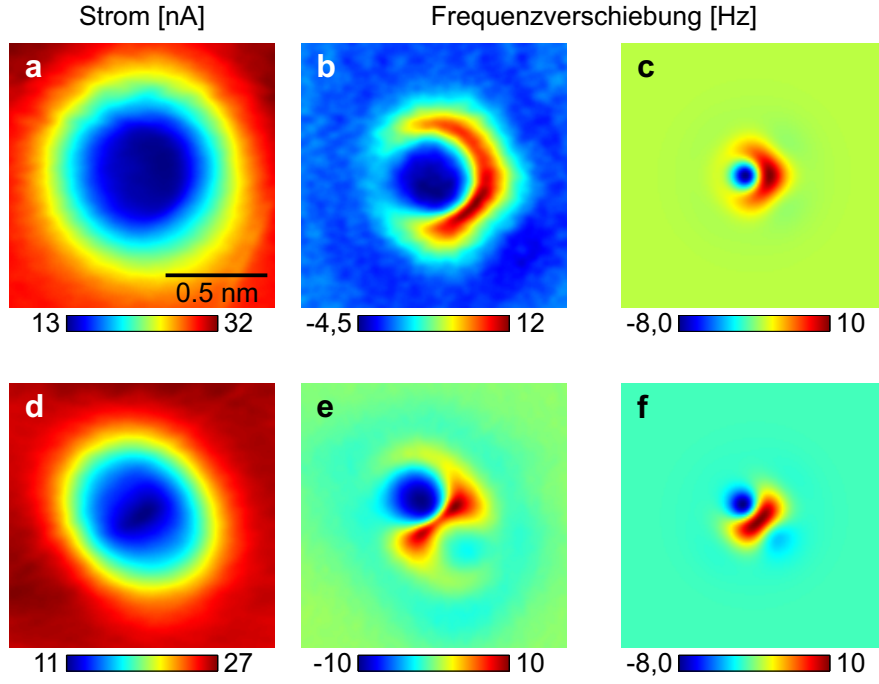


Abbildung 5.15.: Tunnelstrom- und Frequenzverschiebungsbilder über einem CO-Molekül mit nicht hochsymmetrischen Spitzen. Auch diese Spitzen können mit dem Modellpotenzial Gl. (5.8) beschrieben werden. In (a) und (b) sind Tunnelstrom- und Frequenzverschiebungsbild einer aus der [001]-Richtung geneigten Spitze gezeigt. (c) Simulation mit den Parametern $z = 210$ pm, $\theta = 16,4^\circ$ und $\phi = 45^\circ$. In (d) und (e) sind Tunnelstrom- und Frequenzverschiebungsbild einer aus der [011]-Richtung geneigten Spitze gezeigt. (f) Simulation mit den Parametern $z = 210$ pm, $\theta = 60^\circ$ und $\phi = 0^\circ$.

Die Abb. 5.5(j-l), 5.6(j-l) und 5.7(j-l) zeigen die Kraftdaten bei der nächsten Annäherung. Eine weitere Annäherung um 10 pm hätte in allen Fällen zu einer lateralen Verschiebung der CO-Moleküle geführt. In Abb. 5.9 sind die lateralen Kräfte dargestellt. Diese bleiben für die Spitze 1 unter 93 pN, für Spitze 2 unter 99 pN und für Spitze 3 unter 80 pN, was in Übereinstimmung mit der Untersuchung in Referenz [83] ist, dass die Kraftschwelle um ein CO-Molekül auf Cu(111) zu bewegen bei 160 pN liegt.

Spitze 1 zeigt ein rotationssymmetrisches Kraftfeld in Bezug auf die z -Achse und übte die größte Anziehung von $F_z = -300$ pN im Abstand von 145 pm auf das CO-Molekül aus. Das laterale Kraftfeld zeigt hauptsächlich in Richtung des zentralen attraktiven Minimums. Spitzen dieser Art eigneten sich im Versuch zuverlässig zur lateralen und vertikalen Manipulation des CO-Moleküls. Spitzen vom Typ 2 und 3 erzeugten keine ausreichend große attraktive Kraft, um das CO-Molekül lateral über die Oberfläche zu ziehen. Diese Spitzen neigten dazu das CO-Molekül in unkontrollierter Weise wegzudrücken. Bei vertikaler Manipulation adsorbierte das CO-Molekül bevorzugt

seitlich am Spitzenapex, was oft in einer Metall-CO-Doppelspitze resultierte. Für die Bildaufnahme hängt der Abstand der nächsten Annäherung, ohne das CO-Molekül lateral zu manipulieren, von der Ausrichtung der langsamen Scanrichtung zum Kraftfeld ab. Für eine Spitze in [011]-Richtung kann man bei einem 45° Winkel der Achse durch die Minima zur langsamen Scanrichtung deutlich näher an das CO-Molekül annähern, ohne es zu bewegen.

Durch die Charakterisierung der Spitze mit einem CO-Molekül kann man demnach die Effektivität der Spitze für die Manipulation bewerten. Es kann direkt überprüft werden, ob durch ein Stoßereignis eine für die Manipulation geeignete Spitze geformt wurde.

5.4.4. Differentielle Tunnelstromauswertung

Es hat zunächst den Anschein, dass die Strombilder in den Abb. 5.5, 5.6 und 5.7 symmetrisch bezüglich Rotationen um die z -Achse sind. Binnig [95] schlug eine Methode vor, wie man nach einer potenziellen Winkelabhängigkeit im Tunnelstrom in einem normalisierten Differenzbild suchen kann. Dafür werden die Strombilder so normalisiert, dass in jedem Bild der maximale Tunnelstrom über dem Cu auf 1 und der minimale Strom über dem CO auf 0 gesetzt wird. Nach der Normalisierung werden die ersten fünf Bilder und die Bilder 20 bis 24 gemittelt. So erhält man zwei normalisierte Strombilder:

- Ein Bild \hat{I}_{nah} für den Bereich mit winkelabhängigen Δf Kontrast nahe an der Probe,
- ein Bild \hat{I}_{fern} für den Bereich ohne winkelabhängigen Δf Kontrast entfernt von der Probe.

Abschließend wird die Differenz $\hat{I}_{\text{nah}} - \hat{I}_{\text{fern}}$ gebildet. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abb. 5.16a, b und c für die Spitzen 1, 2 und 3 zu sehen. Die Differenzbilder zeigen eine Winkelabhängigkeit, die die Rotationssymmetrie der Kraftbilder widerspiegelt. Die lokalen Extrema liegen im differenziellen Strombild aber dichter am Zentrum als im Kraftbild. Demnach scheint auch der Strom eine Winkelabhängigkeit zu haben.

Diese Winkelabhängigkeit lässt sich mit einem einfachen Modell erklären, wenn man die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe berücksichtigt. Ein Einfluss der atomaren Kräfte auf die Stromdaten wurde bereits als Phänomen der „gigantischen Korrugation“ auf weichen Proben [96] und Korrugationserhöhung auf metallischen Oberflächen [97] beobachtet.

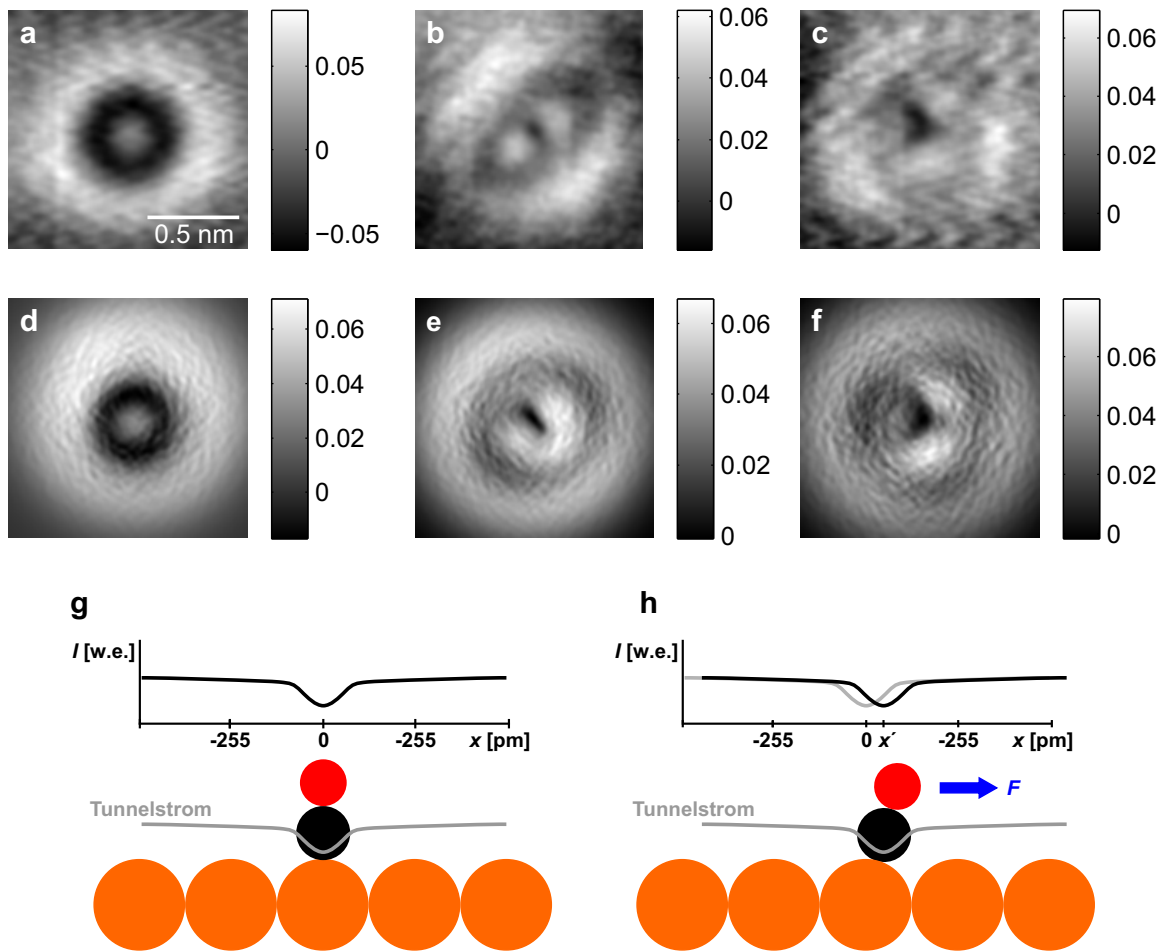


Abbildung 5.16.: Experimentelle und simulierte differentielle Bilder des normierten Tunnelstroms. Im normierten Tunnelstrombild ist der maximale Strom über dem Kupfer auf 1 und der minimale Strom über dem CO-Molekül auf 0 gesetzt. Die Bilder (a), (b) und (c) zeigen die Differenz $\hat{I}_{\text{nah}} - \hat{I}_{\text{fern}}$ der experimentellen normierten Tunnelstrom Bilder nahe an und entfernt von der Probe für Spitzen 1, 2 und 3. Die Bilder (d), (e) und (f) zeigen simulierte differentielle Bilder des normierten Tunnelstroms. In (g) und (h) wird der Einfluss der Biegung des CO-Moleküls auf der Cu-Oberfläche auf den Tunnelstrom verdeutlicht. (g) Das Molekül steht aufrecht und verursacht eine Stromsenke im Stromprofil. (h) Unter einer lateralen Kraft, die an das O-Atom angreift, biegt sich das CO-Molekül, und damit verschiebt sich die Stromsenke.

In der Ruhelage ist das CO-Molekül perfekt aufrecht an ein Cu-Oberflächenatom gebunden. Unter dem Einfluss einer externen Kraft kann das CO-Molekül lateral gebogen werden [88]. Abbildung 5.16g zeigt das adsorbierte CO-Molekül aufrecht auf dem Cu-Atom ohne externe Kraft und den Effekt auf den Tunnelstrom. Das Tunnelstrombild zeigt an der Stelle des CO-Moleküls eine Senke. Abbildung 5.16h verdeutlicht den Effekt einer lateralen Kraft: das CO-Molekül wird gebogen und die Senke im Tunnelstrom verschiebt sich lateral. Man kann eine effektive laterale Federkonstante definieren, die die laterale Verschiebung $(\Delta x, \Delta y)$ der Stromsenke und die laterale Kraft verbindet:

$$(\Delta x, \Delta y) = \left(\frac{F_x}{k_{\text{CO}}}, \frac{F_y}{k_{\text{CO}}} \right), \quad (5.10)$$

wobei die laterale Federkonstante k_{CO} als isotrop in der xy -Ebene angenommen wird. Eine Näherung für die laterale Federkonstante wurde in Abschnitt 5.1.1 beschrieben. Wenn man annimmt, dass die Senke im Strom am C-Atom lokalisiert ist, dann erhält man $k_{\text{CO}} = 2,1 \text{ N/m}$.

Für jede Position (x, y) in einer konstanten Höhe kann mit Gl. (5.10) und dem lateralen Kraftfeld (F_x, F_y) aus Abschnitt 5.3.5 die Verbiegung des CO-Moleküls berechnet werden. Die normierten Tunnelstromsenken über dem CO-Molekül können gut durch zweidimensionale Gauß-Kurven als Funktionen der Spitzenposition (x, y) simuliert werden:

$$\hat{I}_{\text{fern}}^{\text{sim}}(x, y) = 1 - \exp \left(-\frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}{\rho_{\text{fern}}^2} \right) \quad \text{und} \quad (5.11)$$

$$\hat{I}_{\text{nah}}^{\text{sim}}(x, y) = 1 - \exp \left(-\frac{(x - (x_0 + \Delta x))^2 + (y - (y_0 + \Delta y))^2}{\rho_{\text{nah}}^2} \right), \quad (5.12)$$

wobei (x_0, y_0) die Ruheposition des CO-Moleküls ist und $\rho_{\text{fern/nah}}$ die Breiten der Kurven sind. Die Breite der Gauß-Kurve entfernt von der Probe wird aus einer Anpassung an die experimentellen Daten \hat{I}_{fern} gewonnen und resultiert in $\rho_{\text{fern}} = 387 \text{ pm}$, 401 pm und 431 pm für Spitzen 1, 2 und 3. Die Breite nahe an der Probe ρ_{nah} ist 9 % kleiner angenommen als ρ_{fern} , um die Simulation an die Daten anzupassen. Die simulierten normierten Tunnelstrombilder können nun wie die experimentellen normierten Tunnelstrombilder gemittelt und deren Differenz berechnet werden.

Abbildung 5.16d, e und f zeigen die simulierten differenziellen Tunnelstrombilder. Die Simulation liefert eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Bildern. Die Symmetrien und die Positionen der lokalen Extrema werden richtig wiedergegeben. Die Winkelabhängigkeit im Tunnelstrom kann demnach eher auf eine positionsabhängige Verschiebung des CO-Moleküls zurückgeführt werden, die den Tunnelstrom moduliert,

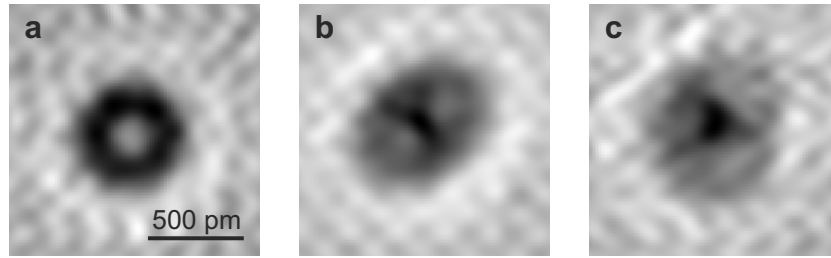


Abbildung 5.17.: Strombilder am Punkt der nächsten Annäherung nach Laplace-Filterung für Spitze 1 (a), Spitze 2 (b) und Spitze 3 (c).

als auf eine direkte Winkelabhängigkeit des Tunnelstroms. Die angenommene Federkonstante stellt in der Simulation die größte Unsicherheit dar (siehe Abschnitt 5.1.1). Daher ist es wichtig festzuhalten, dass die simulierten Tunnelstrombilder nicht stark von k_{CO} abhängen. Selbst eine Variation von k_{CO} um 50 % ändert den Kontrast in den simulierten differentiellen Tunnelstrombildern kaum.

Dieser Effekt kann auch ausgenutzt werden um die Symmetrie der Spitze im reinen STM-Modus zu bestimmen. Zur Analyse reicht es in diesem Fall einen Laplace-Filter auf das Strombild nahe über dem CO-Molekül anzuwenden, wie in Abb. 5.17 gezeigt ist.

5.4.5. Auflösung

Die vorgehende Untersuchung hat gezeigt, dass das Kraft- und das Tunnelstromsignal sehr unterschiedlich sein können. Stoll hat in Referenz [98] einen Zusammenhang zwischen der Größe der Abklinglänge des Tunnelstroms und der Ortsauflösung des STM hergestellt. Je kleiner die Abklinglänge ist, desto besser kann die Ortsauflösung werden. Der winkelabhängige Anteil des Wechselwirkungspotenzials hat eine Abklinglänge von nur 40 pm, wohingegen die Abklinglänge des Tunnelstroms zwischen 55 pm und 60 pm liegt.

Abbildung 5.18a zeigt eine schematische Darstellung der elektronischen Zustände, die für die atomare Auflösung in STM und AFM verantwortlich sind. Im STM tragen Zustände bei, die in der Spitze besetzt und in der Probe unbesetzt sind (oder umgekehrt). Im AFM sind alle Zustände relevant, wenn der Abstand zwischen Probe und Spitze klein genug wird (siehe Abb. 5.18b). Im Besonderen ist das AFM sensitiv für energetisch niedrigere Valenzzustände, die bei Wolfram im Festkörperverbund, an der Oberfläche und sogar im Spitzencluster einen kovalenten Charakter haben. Abbildung 5.18c zeigt, dass je größer die Bindungsenergie eines Zustandes ist, desto größer ist auch die Lokalisation. Dies sieht man z. B. an der Abklinglänge eines eindimensionalen Elektronenzustandes in einem Kastenpotenzial mit Energie E : $\lambda = h/\sqrt{-2m_e E}$, wobei

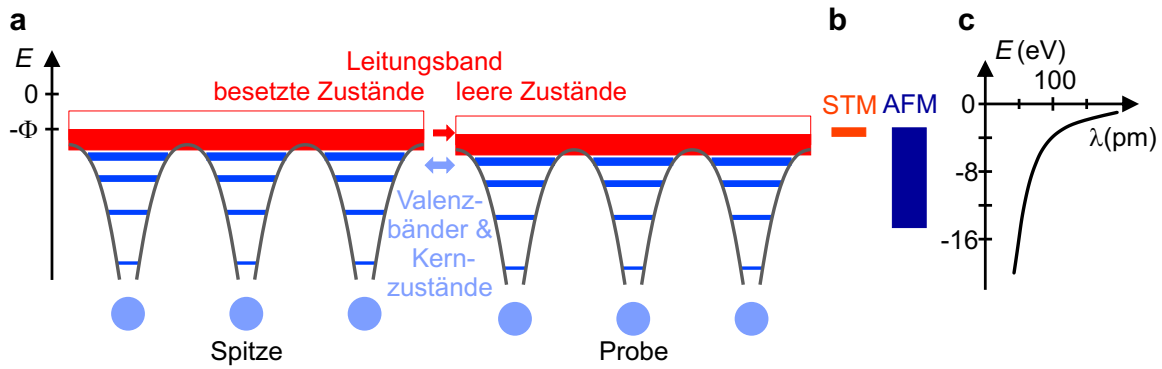


Abbildung 5.18.: (a) Qualitatives Modell der elektronischen Zustände, die zu dem Tunnelstrom und der Kraft zwischen Spitze und Probe beitragen. Hier fließt der Tunnelstrom von den besetzten Zuständen der Spitze im Leitungsband in die freien Zustände der Probe. (b) Der Energiebereich der Zustände, die zum Tunnelstrom im STM und zur Kraft im AFM beitragen. (c) Die Abklinglänge λ eines elektronischen Zustandes wird kleiner mit der Bindungsenergie.

m_e die Elektronenmasse ist. Da das AFM auch die Wechselwirkung mit Zuständen messen kann, die stärker als die Elektronen im Leitungsband gebunden sind, kann das AFM stärker lokalisierte Zustände abbilden.

Durch die Ausnutzung der kurzreichweitigen repulsiven Wechselwirkung sehr nahe an der Probe, wurde auch die Abbildung von Pentacene von der molekularen zur atomaren Auflösung verbessert [99]. Eine DFT-Studie [100] hat gezeigt, dass der submolekulare Kontrast durch die Pauli-Abstoßung mit einer sehr kleinen Abklinglänge hervorgerufen wurde.

6. Einfluss der Spitze und der lokalen Umgebung auf die Kraftspektroskopie

Das Rasterkraftmikroskop wird zunehmend in der Oberflächenchemie als analytisches Werkzeug eingesetzt [101]. Ein Fokus liegt auf der Identifikation unterschiedlicher Atomarten bis hin zur Unterscheidung gleicher Atome mit unterschiedlichen lokalen Umgebungen. Sugimoto et al. [102] haben gezeigt, dass FM-AFM unterschiedliche Atomarten in einer Monolage auf einem Si(111)-Substrat identifizieren kann. Dabei war die lokale Umgebung für alle Atome gleich. Die Atome konnten nach einer Normalisierung durch den Vergleich der maximal attraktiven, kurzreichweitigen Kraft unterschieden werden.

Der Unterschied zwischen derselben Atomsorte mit unterschiedlicher lokaler Umgebung ist meist weniger stark ausgeprägt und erfordert daher ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis des AFMs. Im Jahr 2001 berichteten Lantz et al. [103] über einen chemischen Kontrast zwischen zwei unterschiedlichen Bindungsplätzen auf der Si(111)- 7×7 -Oberfläche, die wegen der komplizierten Oberflächenrekonstruktion eine inäquivalente lokale Umgebung haben. Eine Unterscheidung aller inäquivalenten Bindungsplätze konnte nicht gezeigt werden.

Die Si(111)- 7×7 -Oberfläche nimmt in der Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie eine besondere Rolle ein. Mit dem Rastertunnelmikroskop war es zum ersten Mal möglich die komplizierte Oberflächenrekonstruktion im Realraum abzubilden und die Theorie über die Struktur experimentell zu bestätigen. Für die Rasterkraftmikroskopie war die atomar aufgelöste Abbildung der reaktiven Si(111)- 7×7 -Oberfläche ein Durchbruch [7].

In der Folge wurde über Unterschiede beim Abbilden der Atome auf den beiden Hälften der Einheitszelle berichtet [104–106]. Diese Untersuchungen deuteten darauf hin, dass die Wechselwirkungsstärke über den inäquivalenten Bindungsplätzen auf Grund von Unterschieden in der chemischen und elektrostatischen Wechselwirkung variiert. Eine theoretische Studie der Wechselwirkung zwischen einer Si-Spitze und einer

Si(111)-(5×5)-Oberfläche wurde von Perez et al. in Referenz [107] vorgestellt. In dieser Arbeit wiesen die Autoren darauf hin, dass nur die chemische Bindungskraft stark genug ist, um atomaren Kontrast zu liefern. Eine Abhängigkeit vom Bindungsplatz wurde in dieser Arbeit für die Si(111)-(5×5)-Oberfläche aber nicht beobachtet.

In diesem Kapitel werden Unterschiede in der kurzreichweitigen Kraft über den vier inäquivalenten Bindungsplätzen auf der Si(111)-7×7-Oberfläche gezeigt. Dazu wird zunächst auf die untersuchte Si(111)-7×7-Rekonstruktion eingegangen. Nach der Erläuterung der experimentellen Details werden die Ergebnisse vorgestellt. Außerdem wird der Einfluss des Spitzenzustands auf die Messung für zwei W-Spitzen und zwei Si-Spitzen vorgestellt. In der Diskussion wird der Einfluss der vdW- und der chemischen Kraft mit den Messergebnissen verglichen.

6.1. Silizium(111) in der 7×7-Rekonstruktion

Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur, da die sp^3 -Hybridisierung der Orbitale des Siliziums energetisch sehr günstig bei der Ausformung der Bindung zu anderen Si-Atomen ist. Silizium geht im Kristall also vier kovalente Bindungen in die tetragonalen Raumrichtungen mit den umgebenden Si-Atomen ein. Wenn man einen Siliziumkristall parallel zu einer (111)-Ebene spaltet, hätte die ideale Spaltfläche eine energetisch ungünstige Konfiguration auf Grund der vielen ungesättigten Bindungen (engl. dangling bonds). Eine Rekonstruktion, also eine Umordnung der Atome, führt hier zu einer Energieminimierung. Es gibt viele Möglichkeiten zur Rekonstruktion, die durch unterschiedliche Präparationswege zugänglich sind. Am stabilsten ist die 7×7-Rekonstruktion [108], die auch in dieser Arbeit untersucht wird. Die Si(111)-Oberfläche hätte 49 ungesättigte Bindungen auf der Fläche der rekonstruierten 7×7-Einheitszelle. Durch die Umordnung der Atome wird nun die Anzahl der ungesättigten Bindungen auf 19 minimiert. Mehr Bindungen zu saturieren würde durch die weitere Verzerrung der sp^3 -Bindungen im Kristall wieder zu einem Energieanstieg führen.

Die Si(111)-7×7-Rekonstruktion hat eine komplexe Struktur, die in Abb. 6.1 gezeigt wird. Die Rekonstruktion wird durch das sogenannte dimer-adatom-stacking-fault (DAS) Modell von Takayanagi [109] beschrieben. Die Einheitszelle der 7×7-Rekonstruktion unterteilt sich in eine Hälfte mit Stapelfehler (engl. faulted half) und eine Hälfte ohne Stapelfehler (engl. unfaulted half). Ein weiteres Merkmal ist Ausbildung von Löchern zwischen den Einheitszellen (engl. corner hole, CH) auf der Oberfläche. Es gibt zwölf Adatome pro Einheitszelle, aber nur vier der Atomplätze sind inäquivalent. In dieser Arbeit werden zur Unterscheidung der Adatome die englischen Bezeichnungen verwendet (siehe Abb. 6.1):

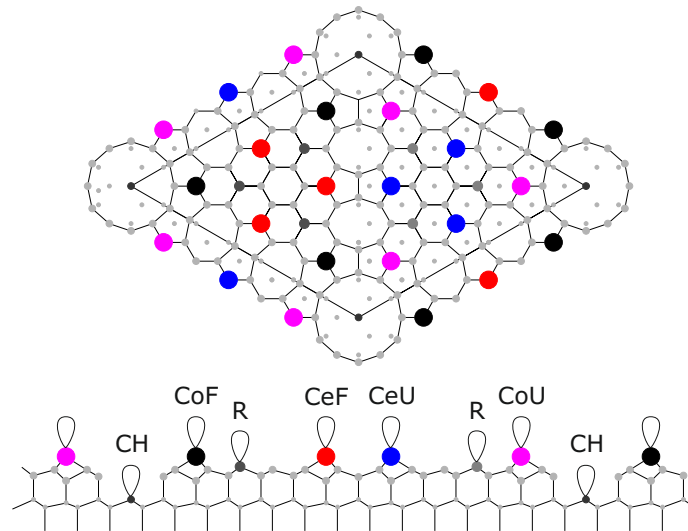


Abbildung 6.1.: Das dimer-adatom-stacking-fault (DAS) Modell [109] der Si(111)- 7×7 Oberfläche. Die oberste Lage besteht aus zwölf Adatomen, die in einer Hälfte der Einheitszelle mit Stapelfehler (F) und in der anderen ohne Stapelfehler (U) angeordnet sind. Die inäquivalenten Adatomplätze sind eingeteilt in die Adatome CoF und CoU, die das Loch (CH) umgeben, und in die mittleren Adatome CeF und CeU. Die unsaturierten Atome der zweiten Lage werden mit R bezeichnet.

- Corner Adatom Faulted Half (CoF) umgibt das CH auf der Hälfte mit Stapelfehler.
- Center Adatom Faulted Half (CeF) sitzt mittig auf der Hälfte mit Stapelfehler.
- Center Adatom Unfaulted Half (CeU) sitzt mittig auf der Hälfte ohne Stapelfehler.
- Corner Adatom Unfaulted Half (CoU) umgibt das CH auf der Hälfte ohne Stapelfehler.

Die unsaturierten Atome in der zweiten Atomlage werden als Restatome (engl. rest atoms, R) bezeichnet. Die Adatome und die Restatome haben jeweils eine ungesättigte Bindung in $[111]$ -Richtung. Die gesättigten Valenzen des sp^3 -Hybridorbitals liegen jeweils in der (111)-Ebene.

Die Rekonstruktion führt zur Relaxation der Atompositionen in den obersten Atomlagen. Besonders deutlich wird dies in den Höhenunterschieden der Adatome, die in Tab. 6.1 aufgeführt sind. Jedes CH ist umgeben von drei CoF und drei CoU. Zwischen den Hälften mit und ohne Stapelfehler bilden die Adatome eine sogenannte Dimerreihe mit einem vergrößerten Adatomabstand. Die Dimerreihen und CHs führen zu einer deutlich variierenden Atomdichte auf der Oberfläche.

Methode	h_{CoF} [pm]	h_{CeF} [pm]	h_{CeU} [pm]	h_{CoU} [pm]
LEED [110]	12	8	0	4
DFT ¹ [111]	13.2	7.1	0.0	1.5

Tabelle 6.1.: Die Adatome der Si(111)-7×7-Rekonstruktion haben unterschiedliche Höhen. In der Tabelle sind die Höhenunterschiede angegeben, die experimentell mit LEED-Messungen [110] und theoretisch mit DFT-Rechnungen [111] ermittelt wurden.
¹ Tabelle I ($n = 8$) in Referenz [111].

6.2. Experimentelle Details

6.2.1. Sensor- und Probenpräparation

Es wurden für die Messungen zwei qPlus-Sensoren verwendet. Der erste qPlus-Sensor hatte eine geätzte W-Spitze bei einer Resonanzfrequenz von $f_0 = 26645,8$ Hz und einer Güte von 422670. Vor der Messung wurde die W-Spitze *in situ* durch Feldevaporation im Feldionenmikroskop gereinigt. Mit diesem Sensor wurden Messungen mit einer W[001]- und W[111]-Spitze durchgeführt. Die Richtungen der Spitzen wurden durch die in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen leichten Stoßereignisse auf der Cu(111)-Probe gezielt erzeugt. Die Charakterisierung an einem auf Cu(111) adsorbierten CO-Molekül erfolgte vor und nach der Messung (siehe Abschnitt 6.3.1). Der zweite qPlus-Sensor hatte eine Resonanzfrequenz von $f_0 = 27045,2$ Hz und eine Güte von 40353. Die W-Spitze des Sensors wurde ebenfalls *in situ* durch Feldevaporation gereinigt. Vor den Messungen wurde die W-Spitze jedoch in die Si(111)-Oberfläche gestoßen um Si-terminierte Spitzen zu erzeugen.

Die Si(111)-Probe war p-dotiert mit Bor und hatte bei Raumtemperatur einem spezifischen Widerstand von $\rho = 0,01 - 0,02 \Omega\text{cm}$. Für die Probenpräparation wurden fünf Zyklen verwendet, wobei jeder Zyklus aus 20 s Pause gefolgt von 5 s Flash auf 1200 °C besteht. Die Länge der Flash-Zyklen wurde so gewählt, dass der Druck in der Präparationskammer nicht über $1 \cdot 10^{-9}$ mbar anstieg. Nach dem letzten Flash wurde die Temperatur kurz auf 900 °C gehalten und anschließend in einer Rampe in 2 min auf eine Temperatur unter 300 °C heruntergefahren. Nach der Präparation wurde die Siliziumprobe direkt in das Mikroskop transferiert und auf der Messtemperatur von 4,3 K gehalten.

6.2.2. Messprozedur und Datenanalyse

Alle Messungen wurden mit einer Amplitude von $A = 50$ pm durchgeführt. Es wurde eine Reihe von Δf -Bildern in konstanter Höhe aufgenommen. Die Bilder haben eine

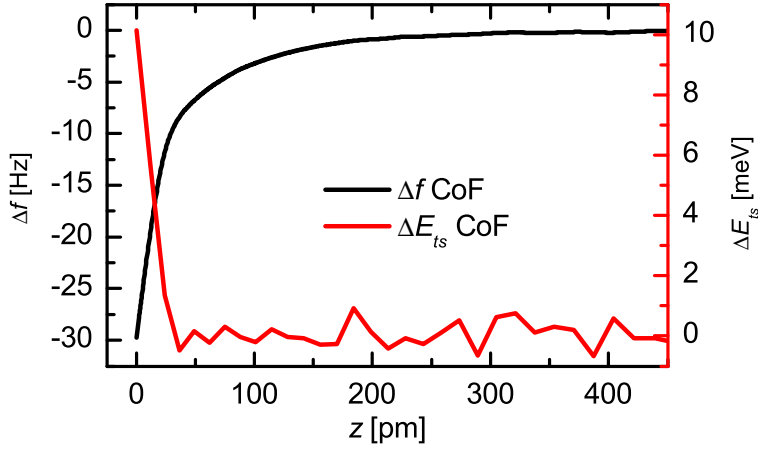


Abbildung 6.2.: Frequenzverschiebung (schwarz) und dissipierte Energie (rot) über einem CoF für die W[001]-Spitze. Die Wechselwirkung ist konservativ bis 30 pm an die Probe heran.

Größe von $7 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ bzw. $8 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ bei einer Auflösung von $62,5 \text{ pm/Pixel}$. Nach jedem Bild wurde der z -Abstand zur Probe um 10 pm erhöht. Insgesamt wurde damit ein Bereich von $z = 0 \text{ pm}$ bis 500 pm mit 51 Bildern abgedeckt.

Der nächste Abstand zur Probe $z = 0$ wurde so gewählt, dass im Anregungssignal V_{exc} des qPlus-Sensors fast keine Merkmale über den Atomen zu sehen sind. Das Anregungssignal V_{exc} ist ein Maß für die dissipierte Energie pro Schwingungszyklus. Der Energieverlust ΔE_{ts} auf Grund einer nichtkonservativen Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe lässt sich berechnen durch [11]:

$$\Delta E_{ts} = 2\pi \frac{0.5kA^2}{Q} \left(\frac{V_{\text{exc}}}{V_{\text{exc}}^{\text{CL}}} - 1 \right), \quad (6.1)$$

wobei $V_{\text{exc}}^{\text{CL}}$ das Anregungssignal des qPlus-Sensors außerhalb des Wechselwirkungsreichs zwischen Spitze und Probe ist. In Abb. 6.2 sind die Spektren der dissipierten Energie und der Frequenzverschiebung exemplarisch über einem CoF für die W[001]-Spitze dargestellt. Bis 30 pm an die Probe heran ist die Wechselwirkung konservativ. Danach steigt die Dissipation deutlich auf bis zu 10 meV an. Es wurde empirisch gefunden, dass die Wahrscheinlichkeit einer signifikanten Änderung der Spitze, z. B. das Aufnehmen von Si-Atomen, ansteigt, sobald die nichtkonservative Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe über den Atomen zunimmt.

Die Bilder wurden bei einer Tunnelspannung von 0 V aufgenommen, sodass kein Tunnelstrom floss. Dadurch wurde der Effekt der Phantomkraft [112] ausgeschlossen. Die Phantomkraft ist eine anscheinend repulsive Kraft, die auftritt, wenn bei Proben mit geringer Leitfähigkeit ein Tunnelstrom fließt. Sie kann sogar den atomaren Kontrast im Δf -Bild dominieren, so dass die Adatome repulsiv erscheinen, obwohl man

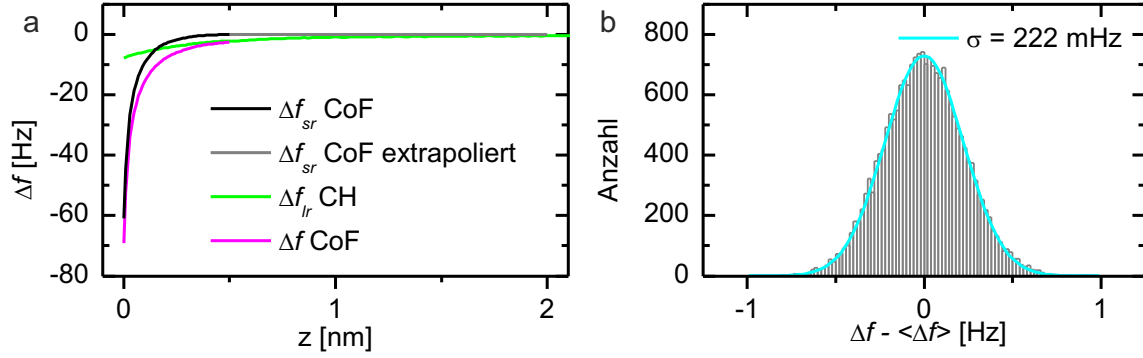


Abbildung 6.3.: Analyse der Δf -Daten. (a) zeigt exemplarisch die Δf -Spektren über dem CoF (magenta) und dem CH (grün). Das kurzreichweitige Δf_{sr} -Spektrum ergibt sich aus der Differenz $\Delta f - \Delta f_{lr}$ und wird exponentiell extrapoliert (grau). (b) zeigt die Verteilung der Δf -Werte mit abgezogenem Mittelwert $\langle \Delta f \rangle$ in einem Abstand zur Probe von 500 pm. Es ergibt sich ein RMS-Wert $\delta \Delta f$ entsprechend der Standardabweichung σ der Gaußverteilung von 222 mHz.

noch nicht im Regime der Pauli-Abstoßung ist. Der Effekt kann mit einem Modell beschrieben werden, das den Widerstand der Probe berücksichtigt [112, 113]. Da der Tunnelstrom sehr lokalisiert ist, kommt es zu einer sehr hohen Stromdichte in der Probe direkt unter dem Spitzenatom. Durch den Tunnelstrom fällt ein Teil der Tunnelspannung über dem lokalen Widerstand der Probe ab. Dies führt wiederum zu einer niedrigeren elektrostatischen Anziehung bzw. zu einer anscheinenden repulsiven Kraft.

Zur Analyse wurden die einzelnen Δf -Bilder mit einem zweidimensionalen Gauß-Filter mit einer räumlichen Abschneidefrequenz von 20 nm^{-1} geglättet. Zusätzlich wurde über Vor- und Rückwärtsscan gemittelt. Die laterale Drift wurde aus der Verschiebung der Maxima über den Atomen durch Kreuzkorrelation zwischen den Bildern bestimmt. Um die Drift zu korrigieren wurde jedes Bild entsprechend der Drift eine bestimmte Anzahl von Pixel in x - und y -Richtung verschoben. Da die Drift kleiner als 1 Pixel pro Bild war, wurde die Pixelanzahl in x - und y -Richtung durch Interpolation jeweils vervierfacht, damit eine gleichförmige Verschiebung der einzelnen Bilder möglich wurde. Schließlich wurde der Teil der Daten verwendet, der in allen Bildern in der xy -Ebene überlappt.

Die $\Delta f(z)$ -Spektren wurden an den Maxima über den inäquivalenten Adatomplätzen im Abstand der nächsten Annäherung genommen. Der langreichweitige vdW und elektrostatische Hintergrund Δf_{lr} wurde über dem CH bestimmt und von den Δf -Spektren über den Adatomen abgezogen, um die kurzreichweitigen Δf_{sr} -Spektren zu erhalten. Dies ist exemplarisch in Abb. 6.3a für ein CoF aus Abb. 6.5c gezeigt.

Im Bereich von 100 pm bis 500 pm folgen die Δf_{sr} -Spektren sehr gut einem ex-

ponentiellen Abfall. Diese Tatsache wurde verwendet, um die $\Delta f_{\text{sr}}(z)$ -Spektren bis $z = 2 \text{ nm}$ zu extrapolieren. Dadurch gehen Δf_{sr} und $d\Delta f_{\text{sr}}/dz$ sehr gut gegen Null, was die Verwendung der Matrix-Entfaltungsmethode ermöglicht (siehe Abschnitt 3.3). Ein ähnlicher Hintergrundabzug wurde auch jeweils auf die Δf -Bilder angewendet, wobei allerdings eine gemittelte Abklingkonstante für die exponentielle Extrapolation verwendet wurde. Die kurzreichweitigen Δf_{sr} -Daten wurden schließlich mit der Matrix-Methode (siehe Abschnitt 3.1.2) entfaltet.

Die untere Grenze für die Unterscheidung der Adatome bildet das Messrauschen δF in der Kraft. Dieses kann in der Gradientennäherung berechnet werden durch [24]:

$$\delta F = 2k \cdot \frac{\delta \Delta f}{f_0} \cdot \lambda, \quad (6.2)$$

wobei $\delta \Delta f$ der quadratische Mittelwert (engl. root-mean-square, RMS) des Rauschens in der Frequenzverschiebung und λ die charakteristische Reichweite der Kraft ist. Im Experiment wurde ein RMS-Rauschen von $\delta \Delta f = 222 \text{ mHz}$ vor der Filterung im Abstand von 500 pm zur Probe gefunden (siehe Abb. 6.3b). Bei einer charakteristischen Reichweite der Kraft von $\lambda = 100 \text{ pm}$ (siehe Abschnitt 6.4.2) ergibt sich ein Rauschen in der Kraft von $\delta F = 3 \text{ pN}$.

6.3. Ergebnisse

6.3.1. Abhängigkeit vom Spitzenzustand

Abbildung 6.4a und e zeigen die Winkelabhängigkeit der Bindungsrichtungen für eine W[001]-Spitze und eine W[111]-Spitze, mit denen nach der CO-Charakterisierung auf Si(111)- 7×7 gemessen wurde. In Abb. 6.4b und f ist jeweils die gemessene Frequenzverschiebung über einem CoF dargestellt. Die Charakterisierung am CO-Molekül wurde nach der Messung auf Si(111)- 7×7 wiederholt, um sicherzustellen, dass man tatsächlich mit der zuvor charakterisierten Spitze gemessen hat. Wie an dem Vorher/-Nachher-Vergleich in Abb. 6.4 zu sehen ist, sind die Spitzen trotz der Probenwechsel stabil. In Abb. 6.4c ist ein zusätzlicher repulsiver Bereich in der unteren rechten Ecke zu sehen. Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um ein an der Spitze seitlich adsorbiertes CO-Molekül, da die Struktur des repulsiven Bereichs der Abbildung eines CO-Moleküls mit einer CO-Spitze entspricht. Das CO-Molekül muss beim Probenwechsel von Cu(111) auf Si(111) an die Spitze durch Adsorption oder Diffusion gelangt sein, da auch in der Messung auf Si(111)- 7×7 die Signatur des CO-Moleküls sichtbar ist (siehe helle Punkte in Abb. 6.5a).

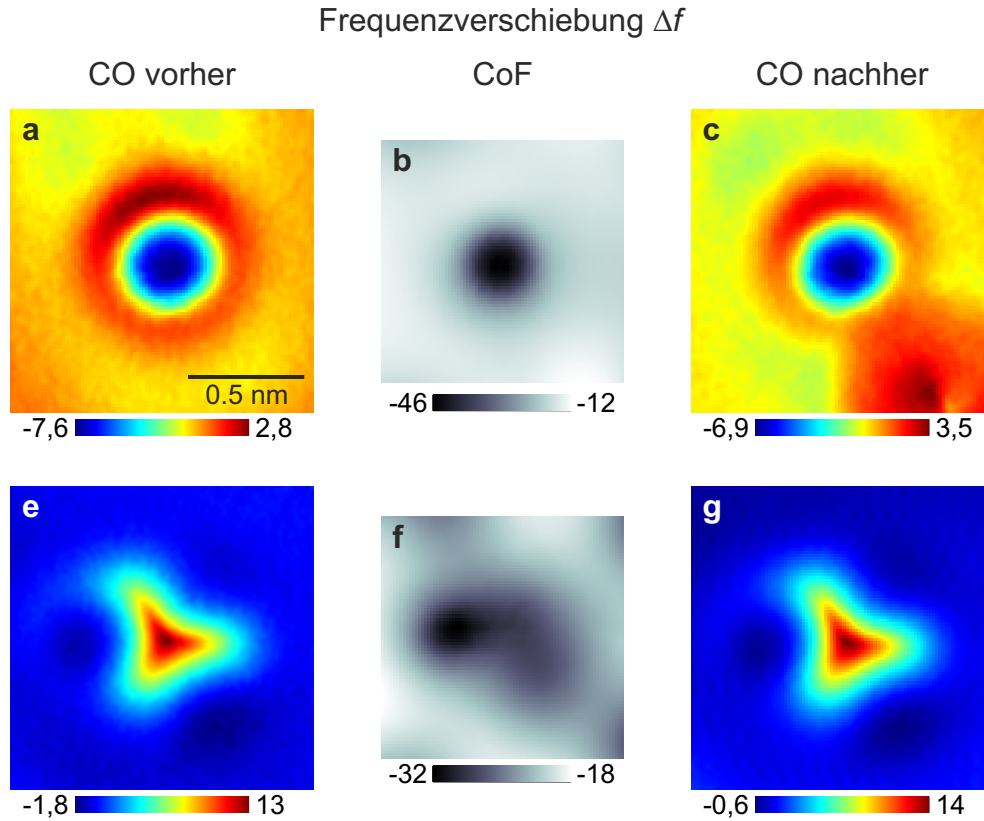


Abbildung 6.4.: CO-Charakterisierung der Spitzen. Die obere Reihe zeigt das Frequenzverschiebungsbild der W[001]-Spitze (a) über dem CO vor der Messung, (b) über dem CoF und (c) über dem CO nach der Messung. Die untere Reihe (e)-(g) zeigt die gleichen Frequenzverschiebungsbilder für die W[111]-Spitze.

Es zeigt sich, dass die Winkelabhängigkeit der Bindungsrichtung über dem CoF vergleichbar mit der Winkelabhängigkeit der attraktiven Bindungsrichtungen über dem CO-Molekül ist. Allerdings ist die beobachtete Wechselwirkung rein attraktiv, das heißt es sind keine repulsiven Anteile wie über dem CO-Molekül erkennbar. Mit einer W[001]-Spitze erhält man demnach ein sphärisch symmetrischen, attraktiven Bereich über CoF. Die W[111]-Spitze führt zu einer Winkelabhängigkeit mit drei attraktiven Bereichen, die allerdings nicht scharf von einander getrennt sind.

Abbildungen 6.5a und b zeigen die Δf -Bilder einer Si(111)- 7×7 Einheitszelle mit allen vier inäquivalenten Adatomen, die mit der W[001]-Spitze und der W[111]-Spitze aufgenommen wurden. Außerdem sind in Abb. 6.5c und d die Δf -Bilder für die Si-Spitzen 1 und 2 gezeigt. Si-Spitze 1 wurde durch leichtes Stoßen einer W-Spitze in die Si(111)- 7×7 Oberfläche präpariert. Si-Spitze 2 ging aus Si-Spitze 1 hervor, indem diese tiefer in die Oberfläche gestoßen wurde. Es wird daher davon ausgegangen, dass Si-Spitze 1 und 2 mit Si-Atomen terminiert sind. Die Annahme, dass beide Spitzen mit Si-Atomen terminiert sind, wird durch die Betrachtung der Kräfte in

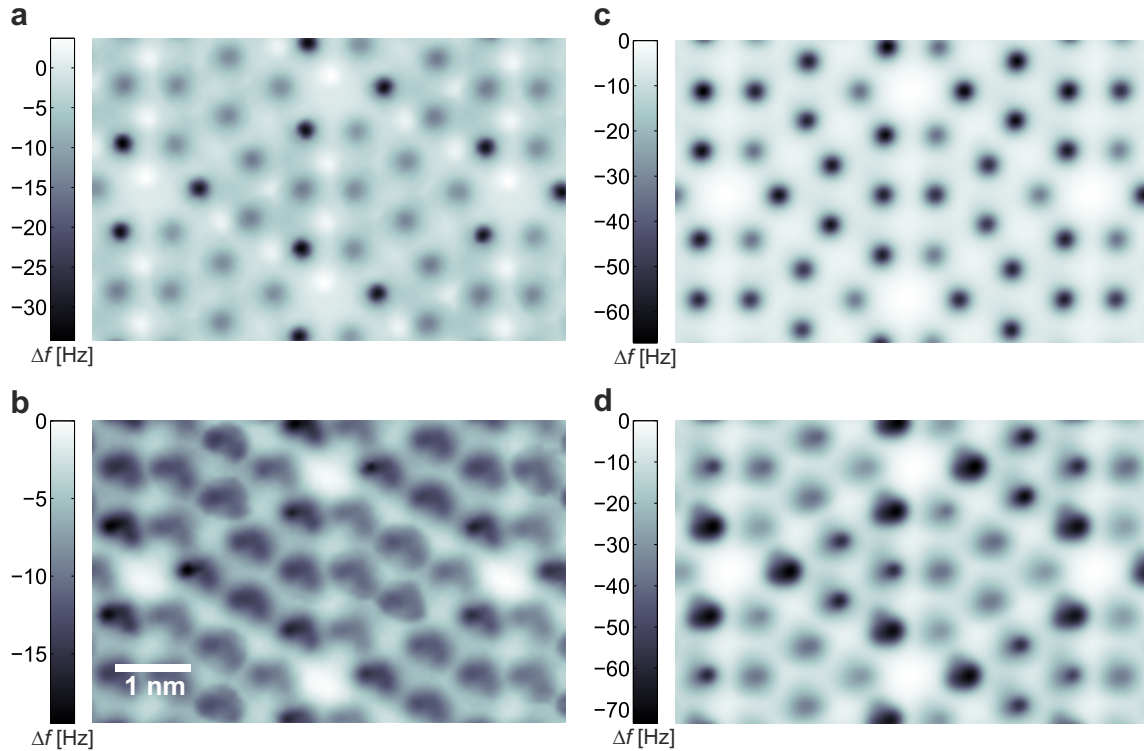


Abbildung 6.5.: Δf -Bilder der vier inäquivalenten Adatome CoF, CoU, CeF und CeU. Die Form der Adatome hängt von der winkelabhängigen Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ab: (a) W[001] Spitze, (b) W[111] Spitze, (c) symmetrische Si-Spitze 1 und (d) asymmetrische Spitze 2.

Abschnitt 6.3.2 unterstützt. Die Adatome, die mit Si-Spitze 1 abgebildet wurden, zeigen keine Winkelabhängigkeit, wohingegen die Adatome, die mit der Si-Spitze 2 abgebildet wurden, nicht sphärisch symmetrisch sind.

6.3.2. Kraftunterschiede zwischen den Adatomen

Abbildungen 6.6 und 6.7 zeigen die kurzreichweitigen Kraftspektren $F_{sr}(z)$ über den inäquivalenten Adatomplätzen für die W-Spitzen und die Si-Spitzen. In der ersten Reihe ist jeweils der gesamte z -Bereich von 0 pm bis 450 pm gezeigt, wobei der Punkt der nächsten Annäherung $z = 0$ für die verschiedenen Spitzen unterschiedlich sein kann. Die zweite Reihe zeigt einen vergrößerten z -Bereich von 0 pm bis 100 pm der Daten aus a und b. In der dritten Reihe ist der vergrößerte z -Bereich von 100 pm bis 450 pm zu sehen. Die Spektren wurden jeweils über die äquivalenten Adatomplätze gemittelt. Die Kräfte, die mit den W-Spitzen bestimmt wurden, reichen bis ca. 500 pN und die Kräfte, die mit den Si-Spitzen bestimmt wurden, gehen bis ca. 1200 pN. Nahe an der Oberfläche spalten sich die Kraftspektren in die inäquivalenten Bindungsplätze auf, wie in Abb. 6.6c und d als auch in Abb. 6.7c und d zu sehen ist.

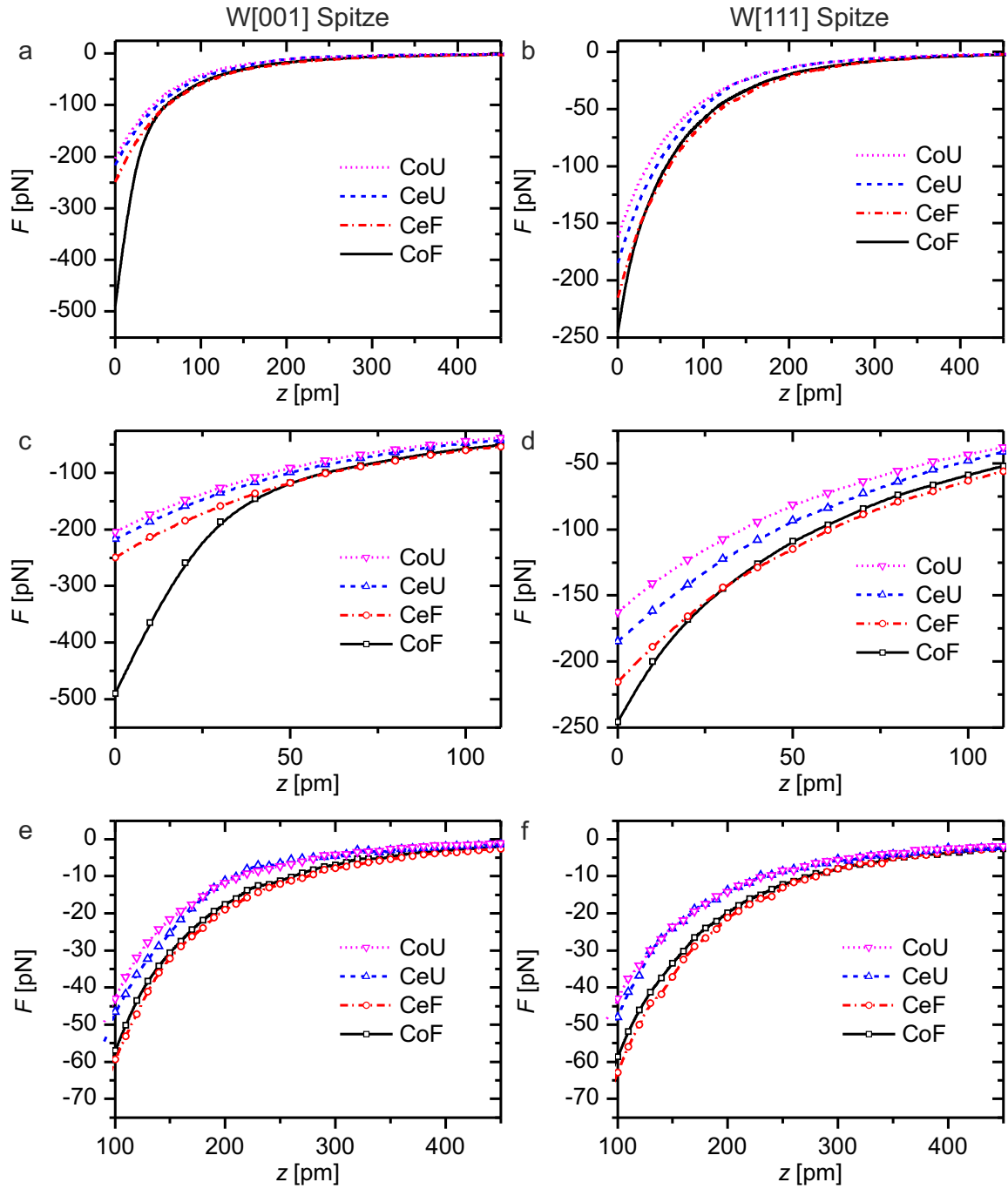


Abbildung 6.6.: Kurzreichweitige Spektren über den Adatomen CoU, CeU, CeF und CoF für die W[001] Spitze (a), (c) und (d) sowie für die W[111] Spitze (b), (d) und (f). (a) und (b) zeigen den gesamten Messbereich der Spektren. Der vergrößerte Bereich in (c) und (d) von 0 pm bis 100 pm zeigt das Aufspalten in die unterschiedlichen Bindungsplätze. (e) und (f) zeigen den vergrößerten Bereich von 100 pm bis 450 pm.

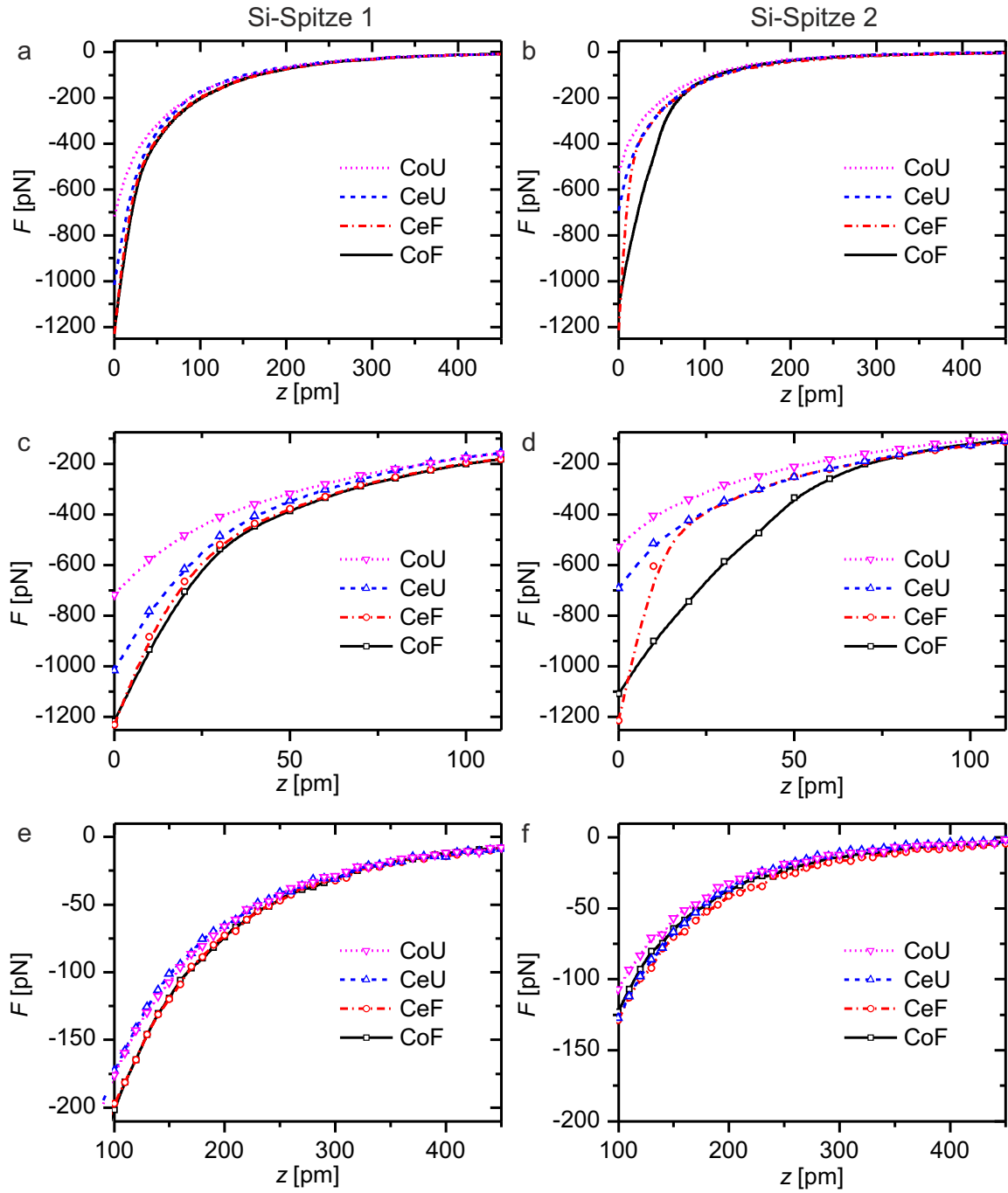


Abbildung 6.7.: Kurzreichweitige Spektren über den Adatomen CoU, CeU, CeF und CoF für die Si-Spitze 1 (a), (c) und (d) sowie für die Si-Spitze 2 (b), (d) und (f). (a) und (b) zeigen den gesamten Messbereich der Spektren. Der vergrößerte Bereich in (c) und (d) von 0 pm bis 100 pm zeigt das Aufspalten in die unterschiedlichen Bindungsplätze. (e) und (f) zeigen den vergrößerten Bereich von 100 pm bis 450 pm.

6. Einfluss der Spitze und der lokalen Umgebung auf die Kraftspektroskopie

Die W[001]-Spitze zeigt zunächst ein geringes Aufspalten der Adatome (siehe Abb. 6.6c). Unter 40 pm spaltet sich das CoF deutlicher von den übrigen Adatomen ab. Die W[111]-Spitze zeigt nur die geringe Aufspaltung (siehe Abb. 6.6d). Da die Kraftwerte im Vergleich zur W[001]-Spitze nur halb so groß sind, ist der Punkt der nächsten Annäherung für die W[111]-Spitze wahrscheinlich weiter von der Probe entfernt als bei der W[001]-Spitze. Wenn man die Schnittpunkte der CeF- und CoF-Spektren betrachtet (50 pm bei W[001] und 30 pm bei W[111]), erhält man eine gute Übereinstimmung, wenn der Punkt der nächsten Annäherung für die W[111]-Spitze 20 pm weiter entfernt von der Probe ist als bei der W[001]-Spitze. Die Reihenfolge in der absoluten attraktiven Kraft ist für beide Spitzen $\text{CoF} > \text{CeF} > \text{CeU} > \text{CoU}$.

Je weiter die W-Spitzen von der Probe entfernt sind, desto geringer wird die Aufspaltung in die verschiedenen Bindungsplätze. Es ist noch ein feiner Unterschied zwischen CoU und CeU sowie CoF und CeF zu erkennen, wie Abb. 6.6e und f zeigen. Es dominiert aber der Unterschied zwischen den beiden Hälften der Einheitszelle. Die Adatome auf der Hälfte mit Stapelfehler sind dabei attraktiver. Die Reihenfolge in der absoluten, attraktiven Kraft ist demnach in diesem Bereich $(\text{CeF} > \text{CoF}) \gg (\text{CeU} > \text{CoU})$.

Die Aufspaltung der CoU und CeU verhält sich für die Si-Spitzen wie bei den W-Spitzen (siehe Abb. 6.7c und d). Weiter von der Probe entfernt, ist das CeF aber zunächst weniger attraktiv als das CoF und wird dann am Punkt der nächsten Annäherung attraktiver als das CoF. Die Reihenfolge in der absoluten, attraktiven Kraft für Si-Spitze 1 für $z \geq 10$ pm ist $\text{CoF} > \text{CeF} > \text{CeU} > \text{CoU}$, wobei das CeF meist nahe am CoF verläuft. Für Si-Spitze 2 spalten sich die Kraftspektren in zwei Stufen auf. Bis 20 pm spalten sich nur das CoU und das CoF auf. In diesem Bereich ist die Reihenfolge der absoluten, attraktiven Kraft $\text{CoF} > \text{CeF} \approx \text{CeU} > \text{CoU}$. Näher an der Oberfläche von 20 pm bis 0 pm nähert sich die Reihenfolge derjenigen von Si-Spitze 1 an: erst $\text{CoF} > \text{CeF} > \text{CeU} > \text{CoU}$, dann $\text{CeF} > \text{CoF} > \text{CeU} > \text{CoU}$ für $z = 0$ pm.

Bei Si-Spitze 1 dominiert im Bereich $z > 100$ pm ebenfalls der Unterschied zwischen den beiden Hälften der Einheitszelle, wobei die Adatome auf der Hälfte mit Stapelfehler attraktiver sind, wie in Abb. 6.7e zu sehen ist. Die Spektren der Si-Spitze 2 zeigen im Bereich von 100 pm bis 400 pm keine eindeutige Unterscheidung der Hälften wie Si-Spitze 1. Die Kraftspektren kreuzen sich über den unterschiedlichen Adatomplätzen mehrfach, wie in Abb. 6.7f dargestellt ist.

Neben den Spektren sind in Abb. 6.8 die Kraftbilder der Si-Spitzen bei drei unterschiedlichen Abständen dargestellt. In den Abb. 6.8a und b ist der atomare und bindungsplatz-spezifische Kontrast bei der nächsten Annäherung zur Probe ($z = 0$ pm) für beide Spitzen zu sehen, wobei Si-Spitze 1 einen deutlich schärferen atomaren

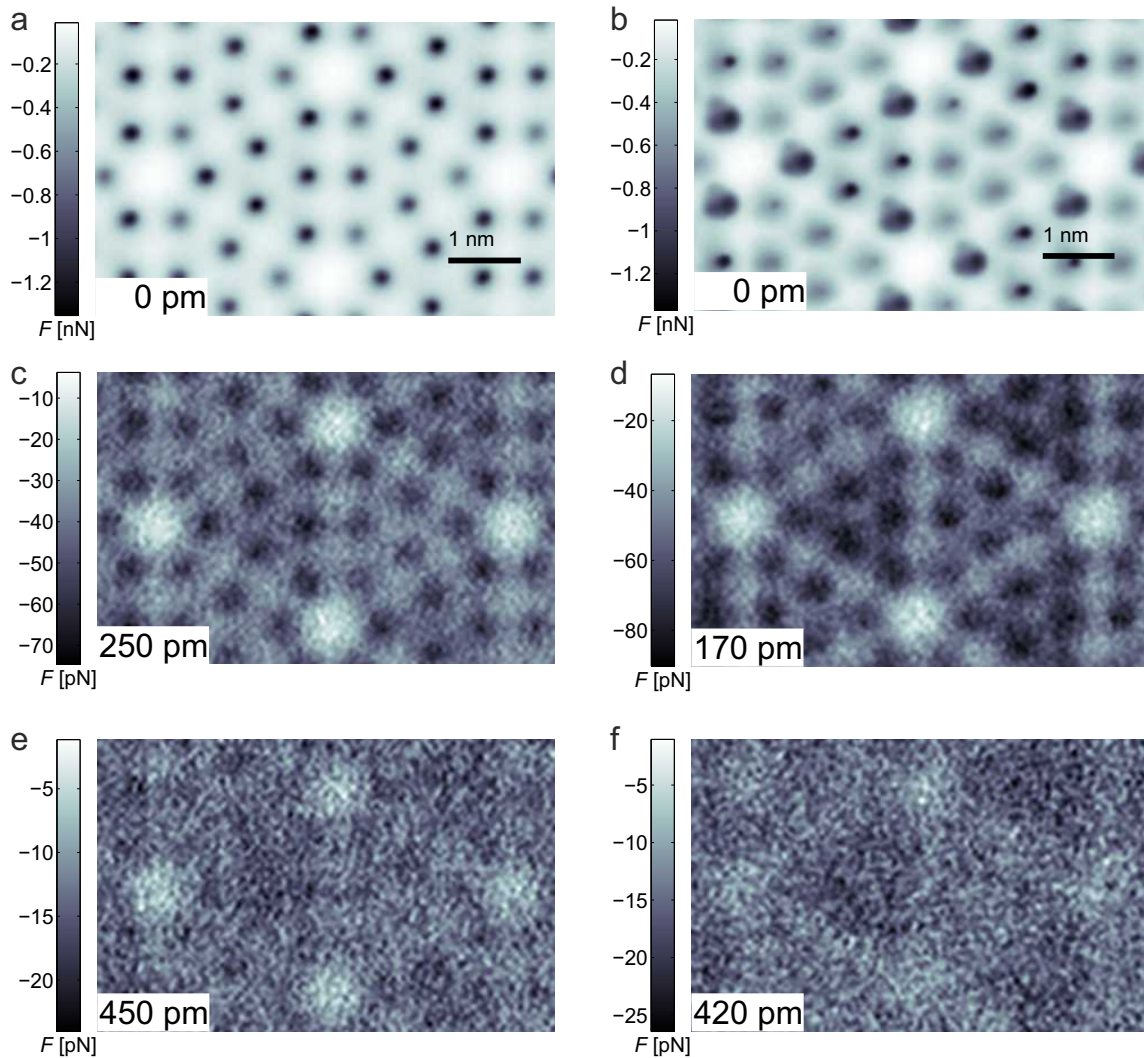


Abbildung 6.8.: Kraftbilder für Si-Spitze 1 (a, c, e) und Si-Spitze 2 (b, d, f) über der Si(111)-7×7 Oberfläche in drei verschiedenen Höhen, die jeweils in der unteren linken Ecke der Bilder angegeben sind. In (a) und (b) ist der unterschiedliche Kontrast über den inäquivalenten Bindungsplätzen zu sehen. In (c) und (d) ist der atomare Kontrast zu sehen, aber der bindungsplatz-spezifische Kontrast ist teilweise verschwunden. In (e) und (f) ist fast nur noch der Kontrast zwischen den CH und den beiden Hälften der Einheitszelle zu sehen.

Kontrast als Si-Spitze 2 erzeugt. Der Kontrast entspricht der Aufspaltung der Kraftspektren, in Abb. 6.7c und e. In Abb. 6.8c bei $z = 250$ pm erzeugt Spitze 1 einen atomaren Kontrast mit einem Unterschied zwischen den beiden Hälften der Einheitszelle, aber der bindingsplatz-spezifische Kontrast ist teilweise verschwunden. Im Kraftbild bei $z = 170$ pm für Si-Spitze 2 ist allerdings der bindingsplatz-spezifische Kontrast dominanter als der Unterschied zwischen den beiden Hälften der Einheitszelle. Bei $z = 450$ pm bzw. $z = 420$ pm ist der atomare Kontrast für Si-Spitze 1 und 2 in Abb. 6.8e und f fast nicht mehr sichtbar. Es ist aber ein diffuser Kontrast zwischen den Hälften der Einheitszelle und den CH unterscheidbar. Diese verminderte attraktive Kraft über den CH und den Dimerreihen ist auch in Abb. 6.8a-d zu erkennen.

6.4. Diskussion

Der beobachtete Kontrast kann nicht von langreichweitigen vdW oder elektrostatischen Kräften herrühren, da diese mit der Nullmessung über dem CH abgezogen wurde. Die verbleibenden Kräfte müssen also von kurzreichweitiger Natur sein. Zunächst wird der mögliche Einfluss einer kurzreichweitig variierenden vdW-Kraft untersucht. Anschließend erfolgt eine Betrachtung des chemischen Kontrastes.

6.4.1. Einfluss der van-der-Waals-Kraft auf nicht gleichförmigen Oberflächen

Es ist ein bekanntes Problem in der FM-AFM nahe an Stufenkanten von atomar flachen Terrassen zu scannen. Die langreichweitige vdW-Kraft führt zu einem Gradienten im aufgenommenen Bild, da die Atome hinter einer Stufenkante weiter von der Spitze entfernt sind. Ein solcher Gradient verhindert oft einen einfachen Hintergrundabzug um die kurzreichweitige Kraft zu extrahieren.

Auf der Si(111)- 7×7 Oberfläche variiert die Atomdichte durch die CHs und die Dimerreihen relativ stark im Vergleich z. B. zur Cu(111)-Oberfläche (siehe Kapitel 5). Um den Einfluss der Modulation der vdW-Kraft auf atomarer Skala auf der Si(111)- 7×7 -Oberfläche zu untersuchen, wurde eine Simulation der vdW-Kraft durchgeführt. In der Simulation wird die Spitze in der Kontinuumsnäherung nach Hamaker [18] betrachtet. Die Probenatome der obersten vier Atomlagen werden dagegen einzeln behandelt.

Die Spitze wird durch zwei Kugeln modelliert, eine große Kugel mit Radius R_t um den mesoskopischen Spitzenkörper zu simulieren und eine kleine Kugel mit Radius R_c für den Spitzencluster (siehe Abb. 6.9a). Nach dem Hamaker-Modell erhält man

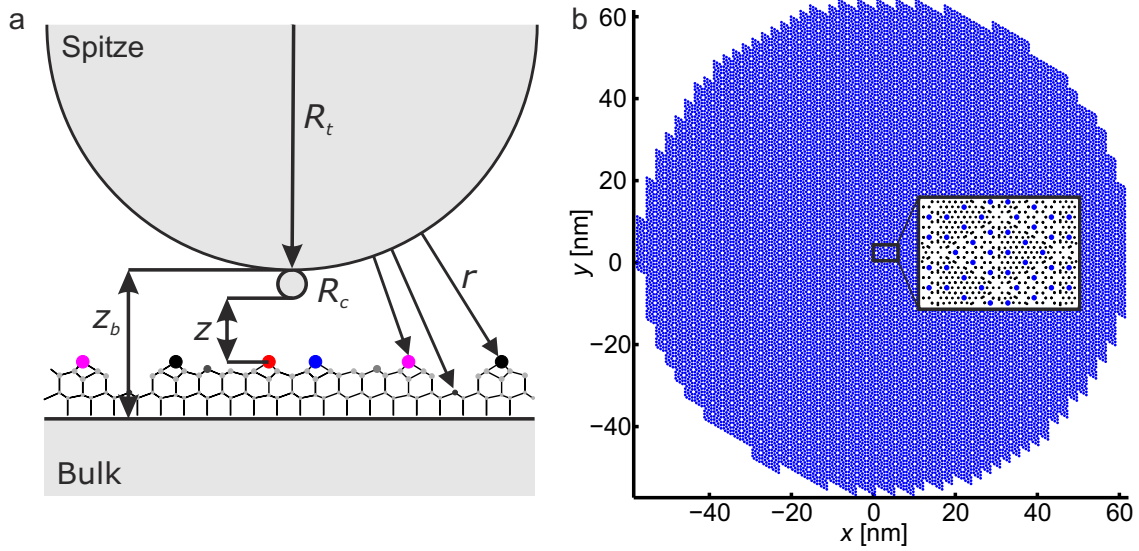


Abbildung 6.9.: Geometrie für die Simulation der vdW-Kraft. (a) Die Spitze im Abstand z zur Adatomlage wird durch zwei Kugeln modelliert. Eine Kugel für den mesoskopische Spitzenkörper mit Radius R_t und eine Kugel für den Spitzencluster mit Radius R_c . Die Adatome und die obersten vier Atomlagen sind als einzelne Atome modelliert. Zusätzlich wird der Rest der Si-Probe in der Kontinuumsnäherung als Halbraum im Abstand z_b zur mesoskopischen Spitze berücksichtigt. (b) Superzelle aus 1779 Einheitszellen, die kreisförmig mit Radius 60 nm angeordnet sind. Die Simulation berechnet das Potenzial für eine Einheitszelle in der Mitte der Superzelle. (siehe vergrößerten Ausschnitt).

die vdW-Wechselwirkung durch Integration der Atom-Atom Wechselwirkung Gl. (2.6) über die beteiligten Volumina. Um die Wechselwirkung zwischen einer Kugel und einem Atom im Abstand r zueinander zu berechnen, wird daher nur über das Volumen der Kugel integriert:

$$V_{\text{Kugel-Atom}}(r) = -\frac{4}{3} C \rho \pi \frac{R^3}{r^3 (2R + r)^3} , \quad (6.3)$$

wobei C die London-van-der-Waals-Konstante ist und ρ die Atomdichte der Kugel ist. Die London-van-der-Waals-Konstante $C = A_H / (\pi^2 \rho^2) = 47,18 \text{ eV}/\text{\AA}^6$ errechnet sich aus der Hamaker-Konstante für Si $A_H = 1,865 \text{ aJ} = 1,164 \text{ eV}$ und der Atomdichte $\rho = 0,05 \text{ \AA}^{-3}$ von Si.

Um eine Vergleichbarkeit mit den Messdaten zu bekommen, wurde für die Si-Spitze 1 ein analytisches Modell einer kugelförmigen Spitze [86]

$$\Delta f(z) = -\frac{f_0}{k} \cdot \frac{A_H R_t}{6} \cdot \frac{1}{((z + \Delta z)^2 - A^2)^{3/2}} \quad (6.4)$$

6. Einfluss der Spitze und der lokalen Umgebung auf die Kraftspektroskopie

mit Radius R_t und der Hamaker-Konstante für Si $A_H = 1,865 \text{ aJ}$ an das langreichweitige Δf_r Spektrum angepasst. Daraus ergibt sich ein mesoskopischer Spitzenradius von $R_t = 10,4 \text{ nm}$ und ein Abstand zwischen Probe und mesoskopischer Spitze von $\Delta z = 0,86 \text{ nm}$ am Punkt der nächsten Annäherung. In der Simulation wird der Spitzencluster mit einem Durchmesser von 460 pm bzw. $R_c = 230 \text{ pm}$ angenommen. Der Punkt der nächsten Annäherung wäre damit bei einem Abstand von 400 pm in der Simulation.

Die Oberfläche wurde mit einem Plattenmodell (engl. slab model) der Si(111)- 7×7 beschrieben, das 200 Atome in einer Zelle enthält. Eine Zelle besteht aus der Adatomlage und vier weiteren Atomlagen auf der Fläche der Si(111)- 7×7 Einheitszelle. Die Koordinaten wurden von R. Miwa zur Verfügung gestellt, der diese Koordinaten in Referenz [114] verwendet hat. Um Randeffekte zu minimieren wurde die Simulation auf einer Fläche von $8 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ in der Mitte einer Superzelle von 1779 Einheitszellen in einer kreisförmigen Anordnung mit einem Radius von ca. 60 nm berechnet (siehe Abb. 6.9b). Für jede gegebene Spitzenposition wurde die vdW-Wechselwirkung der Spitzen-Kugel und der Cluster-Kugel mit jedem einzelnen Atom in der Superzelle berechnet und aufsummiert (siehe Abb. 6.9a). Zusätzlich wurde die vdW-Wechselwirkung zwischen der Spitzenkugel und den restlichen Atomlagen in der Kontinuumsnäherung addiert (vgl. Gl. (2.7) und Tab. 2.1):

$$V_{\text{tip-bulk}} = -\frac{A_H R}{6 z_b}, \quad (6.5)$$

wobei z_b der Abstand zwischen Kugel und der fünften Atomlage der Si-Probe ist.

In Abb. 6.10b ist die z -Abhängigkeit der simulierten kurzreichweitigen vdW-Kraft $F_{\text{Adatom}} - F_{\text{CH}}$ für alle vier Adatomplätze zu sehen. Für Abstände größer als 400 pm bleibt die kurzreichweitige vdW-Kraft immer unter 7 pN . Die Unterschiede zwischen den inäquivalenten Adatomplätzen bleibt sogar unter 350 fN . Im Bereich $z > 550 \text{ pm}$ entspricht die Reihenfolge in der absoluten, attraktiven kurzreichweitigen vdW-Kraft mit $\text{CeF} > \text{CeU} > \text{CoF} > \text{CoU}$ den Erwartungen. Diese Reihenfolge ergibt sich aus zwei Gründen: Über den Center-Adatomen ist die vdW-Kraft größer als über den Corner-Adatomen, da die Corner-Adatome weniger nächste Nachbarn haben. Außerdem liegen die Faulted-Adatome höher als die Unfaulted-Adatome. Näher an der Probe teilen sich die Spektren in die beiden Hälften der Einheitszelle auf, das heißt die Anordnung der Atome in den tieferliegenden Atomlagen dominiert den Kontrast. Dieser Verlauf ist auch in den simulierten vdW-Kraftbildern in Abb. 6.10d und e zu erkennen. Außerdem ist die verringerte vdW-Kraft über den CH und den Dimerreihen deutlich zu sehen.

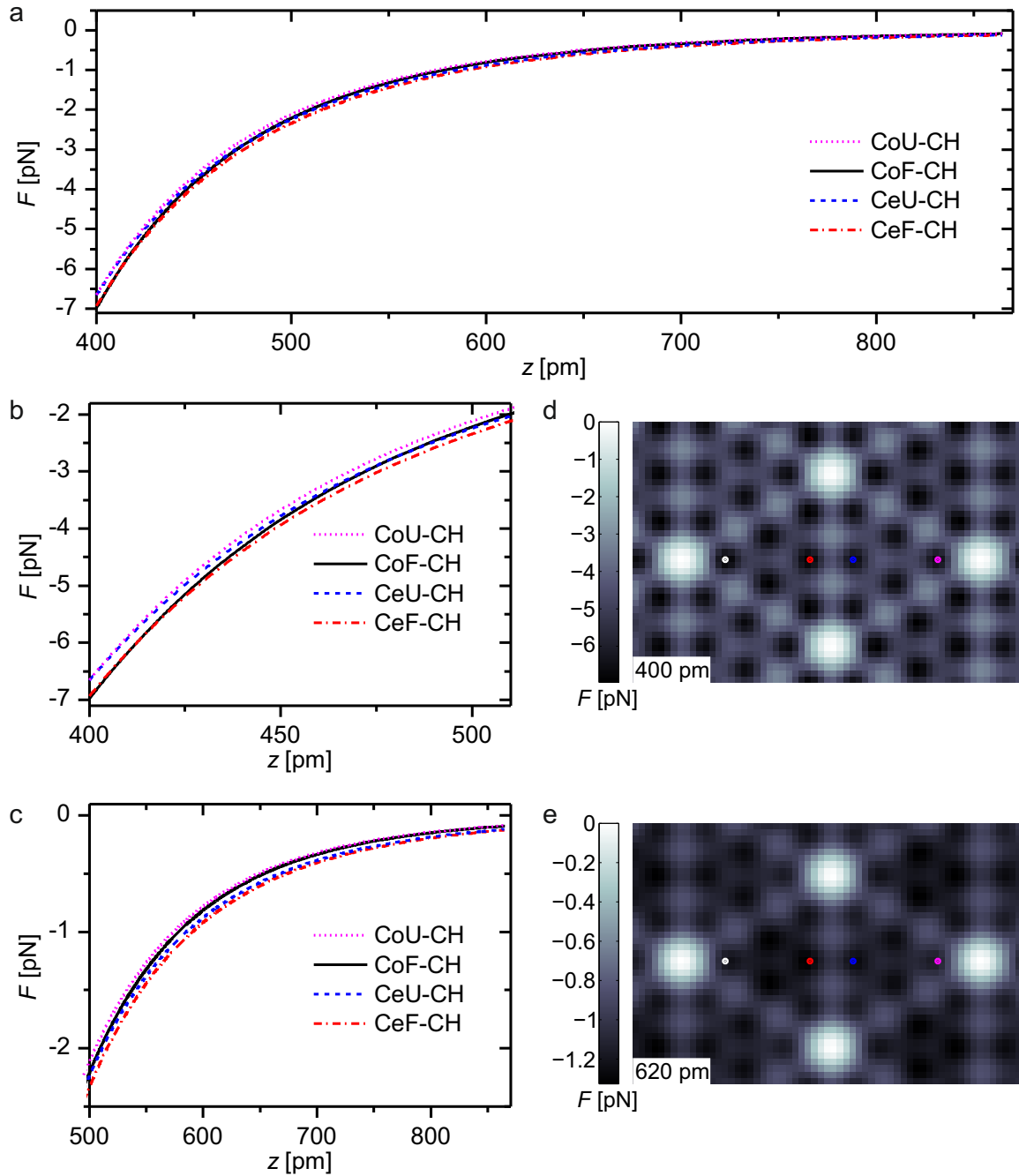


Abbildung 6.10.: Simulation der vdW-Kraft über der Si(111)-7×7 Oberfläche. (a) zeigt den gesamten Bereich der kurzreichweitigen vdW-Spektren über den Adatomplätzen. Der Gesamtkontrast bleibt unter 7 pN, wohingegen die Unterschiede zwischen den Adatomplätzen unter 350 fN bleiben. (b) zeigt den vergrößerten Bereich von 400 pm bis 510 pm und (c) den vergrößerten Bereich von 500 pm bis 860 pm. (d) zeigt ein Kraftbild im Abstand 400 pm. Nahe an der Probe ist die F-Hälfte der Einheitzelle attraktiver als die U-Hälfte. (e) zeigt ein Kraftbild im Abstand 620 pm. Weiter entfernt von der Probe sind die Center-Adatome attraktiver als die Corner-Adatome. Insgesamt ist die reduzierte vdW-Kraft über den CH und den Dimerreihen deutlich zu sehen.

6. Einfluss der Spitze und der lokalen Umgebung auf die Kraftspektroskopie

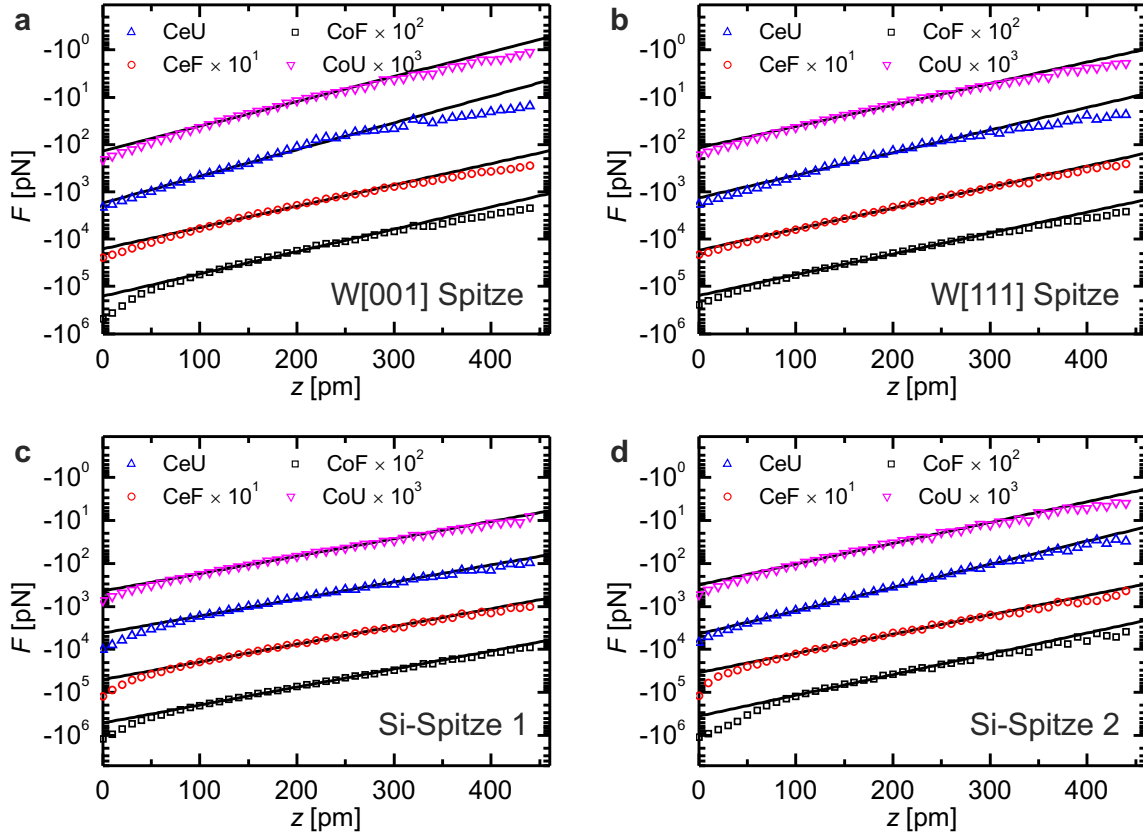


Abbildung 6.11.: Semi-logarithmische Darstellung der kurzreichweitigen Kraftspektren für die W[001]-Spitze (a), die W[111] Spitze (b), die Si-Spitze 1 (c) und die Si-Spitze 2 (d). Zur besseren Übersicht sind die Spektren mit 10^x skaliert, wie in der Legende angegeben ist. Die schwarzen Linien zeigen einen angepassten exponentiellen Abfall bis zu einem Abstand von 100 nm.

Insgesamt ist der Einfluss der Variation der vdW-Kraft über den Adatomplätzen aber so gering, dass dieser nicht für die Aufspaltung in die inäquivalenten Adatomplätze im Experiment verantwortlich sein kann. Bei anderen Probensystemen, wie z. B. adsorbierten Makromolekülen, könnte der Effekt der variierenden vdW-Kraft durchaus eine signifikante Rolle für die hochpräzise Kraftspektroskopie der chemischen Bindungskraft spielen.

6.4.2. Kontrast der chemischen Kraft

In Abb. 6.7 sind die kurzreichweitigen Kraftspektren über den inäquivalenten Adatomplätzen für die W-Spitzen in a und b und für die Si-Spitzen in c und d semi-logarithmisch dargestellt. Es wurde ein exponentieller Abfall bis zu einem Abstand von 100 pm angepasst. Die Abklinglängen liegen zwischen 77 pm und 99 pm für die W-Spitzen und zwischen 80 pm und 109 pm für Si-Spitze und sind in Tab. 6.2 zu-

	CoF	CeF	CeU	CoU
$\lambda_{W[001]}$ [pm]	92	96	77	83
$\lambda_{W[111]}$ [pm]	99	97	91	96
λ_{Si-1} [pm]	104	105	109	107
λ_{Si-2} [pm]	90	97	80	90

Tabelle 6.2.: Vergleich der Abklinglängen λ für die W-Spitzen und die Si-Spitze über den inäquivalenten Adatomplätzen, die sich aus der exponentiellen Anpassung in Abb. 6.11 ergeben.

sammengefasst. Die Abklinglängen sind demnach im Bereich für die chemischen Bindungskraft, für die z. B. 78,72 pm zwischen einer Si-Spitze und einer Si(111)-Probe in Referenz [107] angegeben ist.

In dem Bereich, wo die vier Adatome aufspalten, fallen die Spektren noch stärker ab als der oben beschriebene exponentielle Abfall. Dies wird wahrscheinlich durch Spitzen- und Probenrelaxation hervorgerufen, wodurch der tatsächliche Abstand zwischen Spitzenapex und Oberfläche verringert wird (vgl. Referenz [107]). Daher weichen die Werte der entfalteten Kraft in diesem Bereich von der tatsächlichen Kraft ab, da die Relaxationen zu einem scheinbar schnelleren Abfall der Frequenzverschiebung führen. Die qualitativen Kraftunterschiede zwischen den Adatomen bleiben aber gültig, da eine stärkere Relaxation auch eine größere Kraft zwischen Spitzenapex und Probe bedeutet. Bei der W[001]-Spitze ist weiterhin zu beachten, dass die W-Si Wechselwirkung durch das seitlich adsorbierte CO-Molekül zum Teil mit der CO-Si Wechselwirkung überlagert ist. Für das CoU lassen sich die Beiträge separieren: Beim unteren rechten CoU am CH liegt das adsorbierte CO-Molekül jeweils direkt über dem CH (siehe Abb. 6.5a), bei den übrigen CoU nicht. Der maximale Unterschied liegt unter 13 %.

Die Unterschiede zwischen den inäquivalenten Adatomplätzen hängen zum Teil vom Spitzenzustand ab, wie man in Abschnitt 6.3.1 sehen kann. Die Winkelabhängigkeit der Bindungsrichtung für die W-Spitzen über der Si-Oberfläche ist vergleichbar mit der Winkelabhängigkeit der attraktiven Bindungsrichtungen über dem CO. Es liegt also ein ähnlicher Bindungsmechanismus wie zwischen der W-Spitze und dem CO-Molekül vor. Im elektrostatischen Modell (siehe Abschnitt 5.4.2) übernimmt die ungesättigte Bindung des Adatoms dabei die Rolle des Dipols. In dem beobachteten Bereich spricht das Bindungsverhalten daher dafür, dass keine kovalente Bindung zwischen dem W-Apexatom und dem Si-Adatomen eingegangen wird. Dies wird durch die niedrigeren Bindungskräfte im Vergleich zu den Si-Spitzen bestärkt.

Die hohen Bindungskräfte der Si-Spitzen 1 und 2 weisen auf den kovalenten Charakter der Bindung hin. Da die ungesättigten Bindungen der Adatome der Si(111)-7×7-Oberfläche rotationssymmetrisch zur z -Achse sind, muss eine etwaige

6. Einfluss der Spitze und der lokalen Umgebung auf die Kraftspektroskopie

Winkelabhängigkeit von der Orbitalstruktur der Spitze stammen. Die sphärischen Adatome, die mit der Si-Spitze 1 abgebildet wurden, lassen sich mit einer ungesättigten Bindung in z -Richtung des Si-Clusters der Si-Spitze 1 erklären. Die Si-Spitze 2 weist dagegen eine kompliziertere Orbitalstruktur auf.

Das CoU ist das am wenigsten attraktive Adatom gefolgt von dem CeU für alle untersuchten Spitzenzustände. Die Höhe der Adatome (siehe Tab. 6.1) spielt wie die variierende vdW-Kraft keine entscheidende Rolle, da der Höhenunterschied die Spektren nur um wenige Pikometer verschiebt. Außerdem liegt das CoU höher als das CeU, somit müsste das CoU wegen des geringeren Abstands zwischen Spitzenatom und Adatom in einem Bild konstanter Höhe attraktiver erscheinen als das CeU. Außer durch die Spitzenzustände unterscheidet sich das Kraftsignal über den inäquivalenten Adatomplätzen also auch auf Grund der unterschiedlichen lokalen Umgebung. Eine Ursache für den bindungsplatz-spezifischen Kontrast in der Kraft können die Unterschiede in den Bindungen an die rückwärtigen Si-Atome sein, die sich aus der Relaxation der Atompositionen durch die Rekonstruktion ergeben.

Für eine zuverlässige Unterscheidung der Bindungsplätze braucht man eine gut charakterisierte Spitze. Auf Grund der Faltung des Spitzen- und des Probenzustands sollte die Spitze idealerweise keine winkelabhängige Orbitalstruktur für hochpräzise Kraftspektroskopie aufweisen. Daher sind die W[001]-Spitze und die Si-Spitze 1 am besten für diesen Zweck geeignet.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasste sich mit der quantitativen Analyse der chemischen Bindung mittels der kombinierten Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie. Dafür spielen zum Einen die technischen Voraussetzungen eine Rolle, wie die Entfaltungsmethode der Kraft als auch die Sensoreigenschaften. Zum Anderen wird die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe durch die involvierten elektronischen Zustände bestimmt. Daher ist die Charakterisierung des Spitzenzustands von großer Bedeutung.

In Kapitel 3 wurde die Implementation der Sader-Jarvis- und der Matrix-Kraftentfaltungsmethode für diskrete Daten vorgestellt. Beide Methoden liefern eine gute Entfaltungsqualität. In bestimmten Fällen gibt es allerdings signifikante Unterschiede in der Entfaltungsqualität abhängig von der Schwingungsamplitude des Cantilevers. Die Abweichungen vom Kraftminimum eines Morse- bzw. Lennard-Jones-Kraftgesetzes waren für beide Methoden im schlechtesten Fall 7%. Die Matrix-Methode hat sich als empfindlich gegenüber dem Verhältnis A/d von Amplitude A und z -Abstand d der $\Delta f(z_i)$ Datenpunkte herausgestellt. Für eine optimale Entfaltung sollte das Verhältnis eine ganze Zahl bzw. möglichst groß sein. Die Abweichungen bei der Sader-Jarvis Methode stammen hingegen nicht von der diskreten Natur der Datenpunkte. Die Entfaltungsqualität hängt vielmehr von dem Verhältnis der Amplitude zur charakteristischen Abklinglänge der Kraft ab. Dies folgt aus der verwendeten Approximation bei der Herleitung. Für ein Morse-Kraftgesetz mit der Abklingkonstante κ wurde eine optimale Entfaltung für $\kappa A = 1,5$ gefunden. Im Allgemeinen liefert die Matrix-Methode die höhere Entfaltungsqualität, da immer auf ein optimales Verhältnis A/d interpoliert werden kann. Die Sader-Jarvis-Methode ist eine gute Alternative, wenn die Entfaltung mit der Matrix-Methode zu numerischen Artefakten führen würde.

In Kapitel 4 wurde der qPlus-Sensor auf Basis einer Quarzstimmgabel vorgestellt, der hochauflösende FM-AFM mit Schwingungsamplituden unter 100 pm ermöglicht. Dadurch wird die Messung sehr sensitiv auf die kurzreichweitigen Bindungskräfte. Es wurde mit Hilfe einer optischen stroboskopischen Aufnahme der Bewegung der Quarzstimmgabel gezeigt, dass die Sensitivität der Auslenkungsmessung 51% des Wertes beträgt, der mit Hilfe der Balkentheorie berechnet wurde [50]. Dies ist auf die angenommene idealisierte Elektrodenkonfiguration zurückzuführen. Des Weiteren

wurde die Temperaturabhängigkeit der thermischen Auslenkungsamplitude A_{th} der Quarzstimmgabel untersucht. Diese Abhängigkeit zeigte deutlich das lineare Verhalten in A_{th}^2 , das nach dem Äquipartitionstheorem zu erwarten war. Somit kann das Äquipartitionstheorem zur Bestimmung der thermischen Amplitude verwendet werden. Außerdem wurde die Anwendung des Äquipartitionstheorem auf qPlus-Sensoren bei LHe-Temperatur diskutiert. Da die Güte von qPlus-Sensoren bei kryogenen Temperaturen auf bis zu $5 \cdot 10^5$ ansteigen kann, sind diese Sensoren leicht durch Vibrationen zu Schwingungen mit Amplituden größer als die thermische Auslenkungsamplitude anzuregen. Die mechanische Stabilität muss in der Größenordnung von Attometern liegen, damit das Äquipartitionstheorem für die Amplitudenbestimmung verwendet werden kann. Das Äquipartitionstheorem kann aber auch dafür verwendet werden, dem qPlus-Sensor eine effektive Temperatur zuzuschreiben. Damit kann ein realistischer Wert für das minimale Frequenzrauschen angegeben werden.

Neben der Detektion der Auslenkung spielt die Spitze des qPlus-Sensors eine entscheidende Rolle. Für eine erste Charakterisierung der Spitze wurde ein Feldionenmikroskop implementiert. Mit dem FIM war es möglich die Spitzen auf atomarer Skala *in situ* im UHV-System des AFM/STM zu untersuchen. Die Spitzen wurden durch Feldevaporation bei einer angelegten Spannung von bis zu 15 kV von Kontaminationen befreit. Außerdem kann der Krümmungsradius und die Struktur der Spitze bestimmt werden.

Eine weitergehende Charakterisierung der Spitzen erlaubte die Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Bindungskräfte zwischen einem auf Cu(111) adsorbierten CO-Molekül und einem W-Spitzenatom in Kapitel 5. Durch Stoßprozesse konnten W-Spitzen in Zustände mit definierten Symmetrien gebracht werden. Es wurden tomographische Bilder der Kraft und des Tunnelstroms als Funktion des Abstands zwischen dem W-Atom und dem CO-Molekül gezeigt. Die Winkelabhängigkeit der Bindungskräfte war schwach für Abstände, in denen die Attraktion zuerst messbar wurde, aber stieg drastisch an, als der Abstand der chemischen Bindungslänge erreicht wurde. Die Kraftbilder zeigten je nach Spitzenorientierung ein, zwei oder drei attraktive Minima. Es wurde ein semi-empirisches, winkelabhängiges Modell für die Bindungsenergie $V_{W-CO/Cu(111)}$ in Gl. (5.8) vorgestellt, das die experimentellen Daten in alle beobachteten Richtungen und Abständen gut beschreibt. Demnach führt eine W[001]-Spitze zu einem attraktiven Minimum, eine W[011]-Spitze zu zwei und eine W[111]-Spitze zu drei attraktiven Minima über einem CO-Molekül. Das W-Atom bindet dabei mit den attraktiven Minima in die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen der übernächsten Nachbarn des W-Atom in einem bcc-Kristallgitter. Dies lässt sich dadurch verstehen, dass das CO-Molekül keine kovalente Bindung mit dem W-Atom eingeht. Auf Basis des Feynmann-Hellmann-Theorems kann die attraktive Wechselwirkung der W-Valenzelektronen, die in den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen der nächsten Nachbarn lokalisiert sind, mit dem Dipolmoment

des CO-Moleküls beschrieben werden. Eine anscheinende Winkelabhängigkeit des Tunnelstroms konnte auf die Verschiebung des CO-Moleküls im lateralen Kraftfeld zwischen Spitze und Probe zurückgeführt werden. Dadurch bietet sich die Möglichkeit die Symmetrie der Bindungskraft indirekt im STM zu bestimmen. Letztendlich kann das AFM im Gegensatz zum STM aber Zustände abbilden, die energetisch weiter von der Fermi-Energie entfernt und dadurch stärker lokalisiert sind.

In Kapitel 6 wurde die Auswirkung des Spitzenzustandes auf die Messung der Si(111)- 7×7 -Oberfläche diskutiert. Die Oberfläche hat wegen der Rekonstruktion vier inäquivalente Bindungsplätze in der Adatomlage und eine variierende Atomdichte. Es wurden Messungen mit einer W[001]- und einer W[111]-Spitze, die nach dem Verfahren in Kapitel 5 charakterisiert wurden, und mit zwei Si-terminierte Spitzen durchgeführt. Die W-Spitzen zeigten die gleichen Symmetrien über den Si-Adatomen wie über dem CO-Molekül. Daraus lässt sich auf einen ähnlichen Bindungsmechanismus schließen. Da die beobachteten Kräfte im Vergleich zu den Si-terminierten Spitzen gering sind, binden die W-Spitzen in dem beobachteten Bereich nicht kovalent mit den Si-Adatomen. Die Si-Spitzen zeigen dagegen eine große Bindungskraft, die aus einer kovalenten Bindung herrührt. Die z -Spektroskopien über den inäquivalenten Adatomen zeigen, dass die Bindungskräfte sowohl von dem Spitzenzustand als auch von der lokalen Umgebung der inäquivalenten Adatome abhängt. Eine Simulation konnte zeigen, dass die Variation der vdW-Kraft auf der Si(111)- 7×7 -Oberfläche keine Rolle bei der Unterscheidung der inäquivalenten Adatome spielt. Der Unterschied in der lokalen Umgebung liegt vielmehr in der Bindung an die Atome in der unterliegenden Kristallebene. Für eine zuverlässige Unterscheidung der Adatome ist eine gut charakterisierte Spitze ohne ausgeprägte Winkelabhängigkeit der Bindungskraft notwendig.

Eine theoretische Berechnung im Rahmen der DFT der vorgestellten experimentellen Ergebnisse steht noch aus. Erste Berechnungen sind bereits für eine W[001]-Spitze auf Graphit in Referenz [69] durchgeführt worden. Durch die wohldefinierten Spitzen können DFT-Rechnungen zukünftig besser an das Experiment angepasst werden, was die Interpretation der Messdaten und der theoretischen Rechnungen vereinfacht. Das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren zur Charakterisierung und Manipulation des Spitzenzustands lässt sich auf weitere Spitzenmaterialien ausweiten. Dadurch kann es möglich werden, die Messungen der Kraft und des Tunnelstroms auf absolute Standards zu kalibrieren. Da die Spitzen bei LHe-Temperaturen stabil sind, können beliebige Probensysteme in der Art, wie es für die Si(111)- 7×7 -Oberfläche gezeigt wurde, untersucht werden. Ein Studie auf Graphen mit wohldefinierten Spitzen [115] ist bereits durchgeführt worden. Ein Spitzenatom mit bekannter chemischer Identität und Bindungssymmetrie ist ein Schlüsselement für die zukünftige quantitative Analyse der chemischen Bindung in der Rastersondenmikroskopie.

A. Anhang

A.1. Implementierung der Kraftentfaltung

Im Folgendem werden die MATLAB-Skripte zur Kraftentfaltung nach der Sader-Jarvis- und der Matrix-Methode vorgestellt. Die Skripte sind mit Kommentaren (Zeilen mit %) ausführlich dokumentiert.

A.1.1. Sader-Jarvis-Methode

```
function [F, z, Delta_f]=saderF(z, Delta_f, f_0, k, A)
%SADERF Force deconvolution with the Sader-Jarvis method [1,2]
% [F, z, Delta_f] = SADERF(z, Delta_f, f_0, k, A) deconvolutes the
% force from a Delta_f frequency shift vs z distance dataset.
% Input values
% z : distance values in m (vector with length n)
% z(i) is closer to the surfceace than z(i+1)
% and z(i) < z(i+1)
% Delta_f : frequency shift in Hz (vector with length n)
% f_0 : resonance frequency in Hz
% k : spring constant of the cantilever in N/m
% A : amplitude in m
% Output values:
% F : deconvoluted force in N (vector with length n-3)
% z : distance values in m (vector with length n-3)
% Delta_f : frequency shift in Hz (vector with length n-3)
%
% based on
% [1] J. E. Sader and S. P. Jarvis
% "Accurate formulas for interaction force and energy
% in frequency modulation force spectroscopy"
% Applied Physics Letters, 84, 1801-1803 (2004)
% [2] J. E. Sader and S. P. Jarvis
% Mathematica® notebook for implementation of formulas
% http://www.ampc.ms.unimelb.edu.au/afm/bibliography.html#FMAFM.
```

A. Anhang

```
%  
% Copyright 2011 Joachim Welker, Esther Illek, Franz J. Giessibl  
%  
% This is an script under the terms of the Creative Commons ...  
% Attribution  
% License (http://creativecommons.org/licenses/by/2.0), which permits  
% unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium,  
% provided the original work is properly cited.  
  
% reduced frequency shift Omega  
Omega=Delta_f/f_0;  
  
% derivative of the reduced frequency shift dOmega_dz  
dOmega_dz=diff(Omega)./diff(z);  
  
% adjust length to length of the derviation dOmega_dz  
z=z(1:end-1);  
Delta_f=Delta_f(1:end-1);  
Omega=Omega(1:end-1);  
  
for j=1:(numel(z)-2)  
    % start at j+1 due to pole at t=z  
    t=z(j+1:end);  
  
    % adjust length of Omega und dOmega_dz to length of t  
    Omega_tmp=Omega(j+1:end);  
    dOmega_dz_tmp=dOmega_dz(j+1:end);  
  
    % calculate integral Eq.(9) in [1]  
    integral=trapz(t, (1+sqrt(A)./(8*sqrt(pi*(t-z(j))))) .* ...  
        Omega_tmp-A^(3/2)./sqrt(2*(t-z(j))).*dOmega_dz_tmp);  
  
    % correction terms for t=z from [2]  
    corr1 = Omega(j)*(z(j+1)-z(j));  
    corr2 = 2*(sqrt(A)/(8*sqrt(pi))) * Omega(j) * sqrt(z(j+1)-z(j));  
    corr3 = (-2)*(sqrt(A)^3/sqrt(2)) * dOmega_dz(j) * sqrt(z(j+1)-z(j));  
    F(j)=2*k*(corr1+corr2+corr3+integral);  
end  
  
% adjust length to length of the force F  
z=z(1:numel(F));  
  
% rearrange deconvoluted force to fit input values  
F=F';
```

A.1.2. Matrix-Methode

```

function [F, z, Delta_f]=matrixF(z, Delta_f, f_0, k, A)
%MATRIXF Force deconvolution with the matrix method [1]
% [F, z, Delta_f]=MATRIXF(z, Delta_f, f_0, k, A) deconvolutes the ...
% force
% from a df frequency shift vs z distance dataset.
% Input values
% z : distance values in m (vector with length n)
% z(i) is closer to the surfce than z(i+1)
% and z(i) < z(i+1).
% z values must be equidistant.
% Delta_f : frequency shift in Hz (vector with length n)
% f_0 : resonance frequency in Hz
% k : spring constant of the cantilever in N/m
% A : amplitude in m
%
% Output values
% F : deconvoluted force in N (vector with length n)
% z : distance values in m (vector with length n)
% Delta_f : frequency shift in Hz (vector with length n)
%
% based on
% [1] F. J. Giessibl
% "A Direct Method to Calculate Tip-Sample Forces from
% Frequency Shifts in Frequency-Modulation Atomic Force ...
% Microscopy"
% Applied Physics Letters 78, 123–125 (2001)
%
% Copyright 2011 Joachim Welker, Esther Illek, Franz J. Giessibl
%
% This is a script under the terms of the Creative Commons Attribution
% License (http://creativecommons.org/licenses/by/2.0), which permits
% unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium,
% provided the original work is properly cited.

% rearrange Delta_f values to fit the algorithm [1]
Delta_f=Delta_f(end:-1:1);

% step width of the data
Delta=z(2)-z(1);

% integer expression of the amplitude in terms of the step width Delta

```



```

alpha=round(A/Delta);

% initialize matrix W
N=numel(z);
W=zeros(N,N);

% calculate elements of matrix W, Eq.(6) in [1]
for i=1:N
    x=max(i-2*alpha,1);
    for j=x:i
        W(i,j)=(f_0/2/k)*(2/pi/A)*2/(2*alpha+1)* ...
            (sqrt((2*alpha+1)*(i-j+1)-(i-j+1)^2)- ...
            sqrt((2*alpha+1)*(i-j)-(i-j)^2));
    end
end

% calculate Eq.(7) in [1]
F=W\Delta_f;

% rearrange deconvoluted force to fit input values
Delta_f=Delta_f';
F=F(end:-1:1);

```

A.2. Skript zur Aufnahme der Daten

Die Software der verwendeten Nanonis-Steuerelektronik [58] basiert auf LabVIEW [116]. Es ist möglich auf die Steuer- und Regelungsfunktionen der Software mit Hilfe des „Nanonis Programming Interface“ direkt aus einem LabVIEW-Skript zuzugreifen. In Abb. A.1 sind die grafische Oberfläche und der Ablaufplan einer vereinfachten Version des Skripts dargestellt, das zur Messung verwendet wurde. Dem Skript werden der z -Bereich („z Range (m)“), in dem die unregelmäßigen Bilder aufgenommen werden sollen, und der Abstand zwischen dem Bildern („Steps (m)“) angegeben. Das Skript berechnet daraus die Anzahl N der Bilder, die aufgenommen werden sollen. Zu Beginn des Skripts wird die anfängliche z -Position ausgelesen und die Scan-Parameter gesetzt. Die Parameter werden so eingestellt, dass bei jedem Start eines Scans nur ein Einzelbild aufgenommen wird und alle Bilder automatisch gespeichert werden. Danach erfolgt in einer Schleife mit N Iterationen jeweils der Start des Scans, Warten auf das Ende des Scans und das Setzen der neuen z -Position. Nach jedem Bild wird schließlich 2 s gewartet.

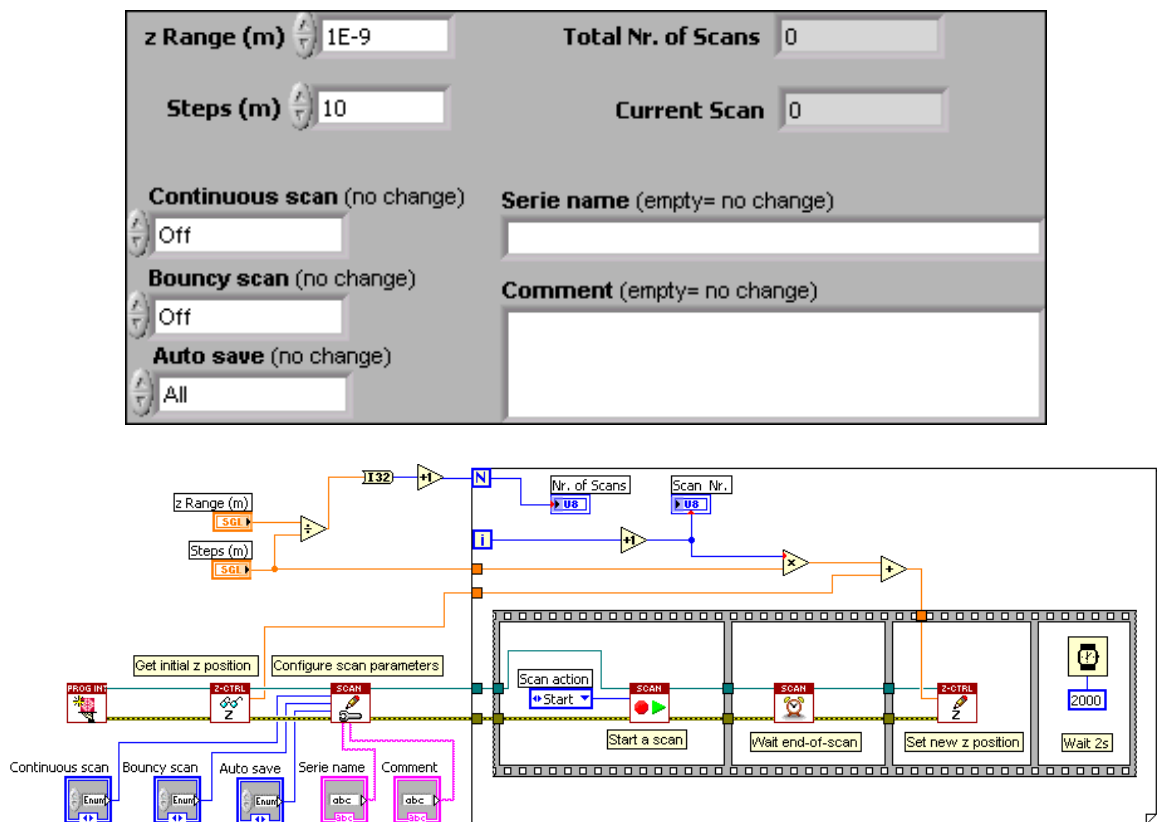


Abbildung A.1.: Grafische Oberfläche und Ablaufplan des LabVIEW-Skripts für die Datenaufnahme.

A.3. Skript zur Auswertung der Daten

Im Folgenden ist exemplarisch das MATLAB-Skript zur Auswertung der Daten der Spitze 1 über einem CO-Molekül aus Abschnitt 5.3.1 angegeben. Die einzelnen Schritte der Auswertung sind in Abschnitt 5.2.3 dargestellt. Das Skript ist mit Kommentaren (Zeilen mit %) dokumentiert. Die Funktion `imageshift`, die im Skript verwendet wird, ist im Anschluss angegeben.

```
% *****
% ***** MATLAB Skript zu Auswertung der Daten von Spitze 1 *****
% *****

% ***** Daten laden *****
fn_base='data_tip_1_';
num_images=39;

% loadsxm wird in der Hilfe der Nanonis-Software bereitgestellt
header=loadsxm(sprintf('%s%03i.sxm',fn_base,1));
% Auflösung in m/pixel
res = header.scan_range./header.scan_pixels;
% Tunnelspannung in V
V = header.bias;
% Resonanzfrequenz in Hz
f0=header.osc_ctrl_ctr_freq;
% Amplitude in m
amp=header.osc_ctrl_amp_setp;
% Federkonstante in N/m
k = 1800;

% Initialisierung
i_data = zeros(header.scan_pixels(1),header.scan_pixels(2),num_images);
df_data = zeros(header.scan_pixels(1),header.scan_pixels(2),num_images);

for i= 1:num_images
    % Tunnelstrom laden
    [header, i_data(:, :, i)]=loadsxm(sprintf('%s%03i.sxm',fn_base,i),14);
    % df laden
    [~, df_data(:, :, i)]=loadsxm(sprintf('%s%03i.sxm',fn_base,i),20);
end

% ***** Filtern der Daten in der xy-Ebene *****

% 2-D Gaussfilter mit einem 10x10 Fenster und einem sigma von 2 Pixeln
```

```

H = fspecial('gaussian', 10, 2);

i_data(:,:,1:num_images)=imfilter(i_data(:,:,1:num_images), H, ...
    'replicate');
df_data(:,:,1:num_images)=imfilter(df_data(:,:,1:num_images), H, ...
    'replicate');

% ***** Verschiebung der Daten in x- und y-Richtung bestimmen *****
for i= 2:num_images
    [dy(i) dx(i)] = imageshift(i_data(:,:,1), i_data(:,:,i));
end

% ***** Daten in y-Richtung verschieben *****
dy_max = max(dy);
dy_min = min(dy);

top_rows  = dy_max - dy;
bott_rows = abs(dy_min-dy);

[~,n]=size( df_data(:,:,1));

for i= 1:num_images
    df_data_dy(:,:,i) = [ ones(abs(top_rows(i)),n); ...
        df_data(:,:,i);...
        ones(abs(bott_rows(i)),n)];
    i_data_dy(:,:,i) = [ ones(abs(top_rows(i)),n); ...
        i_data(:,:,i);...
        ones(abs(bott_rows(i)),n)];
end

% ***** Daten in x-Richtung verschieben *****
dx_max=max(dx);
dx_min=min(dx);

left_col = dx_max-dx;
right_col = abs(dx_min-dx);

[m,~]=size( df_data_dy(:,:,1));

for i= 1:num_images
    df_data_dydx(:,:,i) = [ones(m,abs(left_col(i))),df_data_dy(:,:,i), ...
        ones(m,abs(right_col(i)))];
    i_data_dydx(:,:,i) = [ones(m,abs(left_col(i))),i_data_dy(:,:,i), ...
        ones(m,abs(right_col(i))) ];
end

```

```

end

% ***** Verschobene Daten auf gemeinsamen Bereich zuschneiden *****
clear df_data;
clear i_data;

dy_abs = abs(dy_max)+abs(dy_min);
dx_abs = abs(dx_max)+abs(dx_min);

df_data = df_data_dydx(1 + dy_abs:end-dy_abs,1 + dx_abs:end-dx_abs,:);
i_data = i_data_dydx(1 + dy_abs:end-dy_abs,1 + dx_abs:end-dx_abs,:);

% ***** Drift in z Richtung kompensieren *****

% I(z)-Kurve über die Kanten des Scanbereichs in x- und y-Richtung
% mitteln
i_data_mean = squeeze(mean(i_data(1:end, 1, :)) + mean(i_data(1, ...
    1:end, :))) / 2

% Abklingkonstante des Tunnelstroms
kappa=9.1195e+009;

% Leitwert im Punktkontakt
G0 = (12906)^(-1);

% Leitwert am unteren Umkehrpunkt für alle Bilder berechnen
G_max = abs(i_data_mean) ./ V ./ besseli(0, 2*kappa*amp);

% z-Werte Berechnen
z = log(G_max./G0) ./ (-2*kappa)-amp;

% ***** Daten auf relevanten Bereich zuschneiden *****

i_data=i_data(39:206,47:214,1:end);
df_data=df_data(39:206,47:214,1:end);
[M N P] = size(df_data);

% ***** Hintergrund von den df-Daten abziehen *****

% mittlere df-Kurve über dem Cu als langreichweitigen Hintergrund ...
    bestimmen
df_bg=squeeze( mean(df_data(1:end,1,:))+mean(df_data(1,1:end,:)) )/2;

% kurzreichweitige df-Daten berechnen

```

```
df_data_sr = df_data-permute(repmat(df_bg,[1 M N]),[2 3 1]);

% ***** Entfaltung der kurzreichweitigen Kraft und Energie *****

Fz = zeros(M,N,P-3);
E = zeros(M,N,P-2);
for y=1:M
    for x=1:N
        Fz(y,x,:) = saderF(z, squeeze(df_data_sr(y,x,:)), f0, k,amp);
        E(y,x,:) = saderE(z, squeeze(df_data_sr(y,x,:)), f0, k,amp);
    end
end

% laterale Kräfte bestimmen
[dEx, dEy, ~] = gradient(E,res(1),res(2),z);
Fx = -dEx;
Fy = -dEy;
```

```
function [dy dx]=imageshift(data1, data2)
% [dy dx]=imageshift(data1, data2) berechnet die Verschiebung
% zwischen zwei Bildern in Pixel.
% Eingabewerte:
% data1, data2 : Bilder gleicher Größe (m,n)
% Ausgabewerte:
% dy, dx : Verschiebung in y- und x-Richtung zwischen Bild 1 und 2
% in Pixel

% Berechnung der Kreuzkorrelation der Bilder
xc = xcorr2(data1,data2);

% Berechnung des "Center of Gravity" der Kreuzkorrelationsfunktion
% cog(image,level) kann in der Diplomarbeit von
% B. Schweighofer, TU Graz, 1998 gefunden werden:
% http://www.emt.jku.at/education/diplomarbeiten/da\_graz/da\_schweigi
[r,c] = cog(xc,max(xc(:))*0.66));

% Verschiebung in y- und x-Richtung
[m,n] = size(data1);
dy = round(r-m);
dx = round(c-n);
```


Literatur

- [1] W. Capelle. *Die Vorsokratiker, Fragmente und Quellenberichte*. Kröners Taschenausgabe Band 119. Kröner, Leipzig, 1935, S. 135.
- [2] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*. 3rd. Cornell University press, Ithaca, NY, 1960.
- [3] H. Ibach und H. Lüth. *Solid-State Physics*. Springer, Berlin Heidelberg, 2010. DOI: 10.1007/978-3-540-93804-0.
- [4] J. A. Stroscio und R. J. Celotta. „Controlling the dynamics of a single atom in lateral atom manipulation.“ *Science* **306** (2004), S. 242–7. DOI: 10.1126/science.1102370.
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel. „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy“. *Physical Review Letters* **49** (1982), S. 57–61. DOI: 10.1103/PhysRevLett.49.57.
- [6] G. Binnig und C. F. Quate. „Atomic Force Microscope“. *Physical Review Letters* **56** (1986), S. 930–933. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [7] F. J. Giessibl. „Atomic resolution of the silicon (111)-(7×7) surface by atomic force microscopy.“ *Science* **267** (1995), S. 68–71. DOI: 10.1126/science.267.5194.68.
- [8] C. J. Chen. *Introduction to scanning tunneling microscopy*. Monographs on the physics and chemistry of materials. Oxford University Press, 2008.
- [9] F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt und J. Mannhart. „Subatomic Features on the Silicon (111)-(7x7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy“. *Science* **289** (2000), S. 422–425. DOI: 10.1126/science.289.5478.422.
- [10] S. Hembacher, F. J. Giessibl und J. Mannhart. „Force Microscopy with Light-Atom Probes“. *Science* **305** (2004). DOI: 10.1126/science.1099730.
- [11] F. J. Giessibl. „Advances in atomic force microscopy“. *Review of Modern Physics* **75** (2003), S. 949–983. DOI: 10.1103/RevModPhys.75.949.

- [12] M. Abramowitz und I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. 10. Washington D.C.: U.S. Department of Commerce, 1972.
- [13] B. M. Law und F. Rieutord. „Electrostatic forces in atomic force microscopy“. *Physical Review B* **66** (2002), S. 035402. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.035402.
- [14] L. Olsson, 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“. *Journal of Applied Physics* **84** (1998), S. 4060–4064. DOI: 10.1063/1.368618.
- [15] J. Israelachvili. *Intermolecular & Surface Forces*. Academic Press, 1991.
- [16] F. London. „Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte“. *Zeitschrift für Physik* **63** (1930), S. 245–279. DOI: 10.1007/BF01421741.
- [17] F. J. Giessibl. „Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy“. *Physical Review B* **56** (1997), S. 16010–16015. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.16010.
- [18] H. Hamaker. „The London - van der Waals attraction between spherical particles“. *Physica* **4** (1937), S. 1058–1072. DOI: 10.1016/S0031-8914(37)80203-7.
- [19] P. Morse. „Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels“. *Physical Review* **34** (1929), S. 57–64. DOI: 10.1103/PhysRev.34.57.
- [20] J. E. Jones. „On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas“. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **106** (1924), S. 463–477. DOI: 10.1098/rspa.1924.0082.
- [21] F. J. Giessibl. „Theory for an electrostatic imaging mechanism allowing atomic resolution of ionic crystals by atomic force microscopy“. *Physical Review B* **45** (1992), S. 13815–13818. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13815.
- [22] J. E. Lennard-Jones und Beryl M. Dent. „Cohesion at a crystal surface“. en. *Transactions of the Faraday Society* **24** (1928), S. 92. DOI: 10.1039/tf9282400092.
- [23] F. J. Giessibl. „A direct method to calculate tip-sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy“. *Applied Physics Letters* **78** (2001), S. 123–125. DOI: 10.1063/1.1335546.

- [24] F. J. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An und Y. Hasegawa. „Comparison of force sensors for atomic force microscopy based on quartz tuning forks and length-extensional resonators“. *Physical Review B* **84** (2011), S. 1–15. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.125409.
- [25] F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher und J. Mannhart. „Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy“. *Applied Physics Letters* **140** (1999), S. 352–357. DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00553-4.
- [26] F. J. Giessibl, S. Hembacher, M. Herz, C. Schiller und J. Mannhart. „Stability considerations and implementation of cantilevers allowing dynamic force microscopy with optimal resolution: the qPlus sensor“. *Nanotechnology* **15** (2004), S79–S86. DOI: 10.1088/0957-4484/15/2/017.
- [27] B. Gotsmann, B. Anczykowski, C. Seidel und H. Fuchs. „Determination of tip-sample forces from measured dynamic force spectroscopy curves“. *Applied Physics Letters* **140** (1999), S. 314–319. DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00547-9.
- [28] U. Dürig. „Extracting interaction forces and complementary observables in dynamic probe microscopy“. *Applied Physics Letters* **76** (2000), S. 1203–1205. DOI: 10.1063/1.125983.
- [29] U. Dürig. „Interaction sensing in dynamic force microscopy“. *New Journal of Physics* **2** (2000), S. 5.1–5.12. DOI: 10.1088/1367-2630/2/1/005.
- [30] H. Hölscher, W. Allers, U. D. Schwarz, A. Schwarz und R. Wiesendanger. „Determination of Tip-Sample Interaction Potentials by Dynamic Force Spectroscopy“. *Physical Review Letters* **83** (1999), S. 4780–4783. DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.4780.
- [31] J. E. Sader und S. P. Jarvis. „Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy“. *Applied Physics Letters* **84** (2004), S. 1801–1803. DOI: 10.1063/1.1667267.
- [32] O. Custance, N. Oyabu und Y. Sugimoto. „Force Spectroscopy on Semiconductor Surfaces“. *Noncontact atomic force microscopy*. Hrsg. von S. Morita, F. J. Giessibl und R. Wiesendanger. Springer Berlin Heidelberg, 2009. Kap. 3, S. 31–68. DOI: 10.1007/978-3-642-01495-6_3.
- [33] W. H. Press. *Numerical recipes: the art of scientific computing*. Cambridge University Press, 2007.

- [34] J. E. Sader, T. Uchihashi, M. J. Higgins, A. Farrell, Y. Nakayama und S. P. Jarvis. „Quantitative force measurements using frequency modulation atomic force microscopy theoretical foundations“. *Nanotechnology* **16** (2005), S94. DOI: 10.1088/0957-4484/16/3/018.
- [35] J. E. Sader und S. P. Jarvis. *Frequency modulation dynamic force spectroscopy – Determination of Force and Energy vs Separation from Frequency vs Separation Data*. <http://www.ampc.ms.unimelb.edu.au/afm/bibliography.html#FMAFM>. Zugriff am 31.05.2011.
- [36] The MathWorks, Inc. *MATLAB*. Version R2010b. 2010.
- [37] *GNU Octave*. Version 3.4.3. <http://www.octave.org>. 2012.
- [38] F. J. Giessibl und H. Bielefeldt. „Physical interpretation of frequency-modulation atomic force microscopy“. *Physical Review B* **61** (2000), S. 9968–9971. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.9968.
- [39] OriginLab, Northampton, MA. *Origin*.
- [40] M. Schneiderbauer, D. Wastl und F. J. Giessibl. „qPlus magnetic force microscopy in frequency modulation mode with millihertz resolution“. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **3** (2012), S. 174–178. DOI: 10.3762/bjnano.3.18.
- [41] A. Sweetman u. a. „Toggling Bistable Atoms via Mechanical Switching of Bond Angle“. *Physical Review Letters* **106** (2011), S. 136101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.136101.
- [42] Omicron NanoTechnology GmbH, 65232 Taunusstein, Deutschland.
- [43] F. J. Giessibl. „High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork“. *Applied Physics Letters* **73** (1998), S. 3956–3958. DOI: 10.1063/1.122948.
- [44] Omicron NanoTechnology GmbH, 65232 Taunusstein, Deutschland. <http://www.omicron.de/en/products/low-temperature-spm/instrument-concept>. Zugriff am 30.04.2012.
- [45] A. J. Melmed. „The art and science and other aspects of making sharp tips“. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **9** (1991), S. 601. DOI: 10.1116/1.585467.
- [46] M. Kulawik u. a. „A double lamellae dropoff etching procedure for tungsten tips attached to tuning fork atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy sensors“. in. *Review of Scientific Instruments* **74** (2003), S. 1027. DOI: 10.1063/1.1532833.

- [47] A. Lucier. „Preparation and Characterization of Tungsten Tips Suitable for Molecular Electronics Studies“. Diss. Center for the Physics of Materials, Department of Physics, McGill University, Montreal, Quebec, Canada, 2004.
- [48] *DS-Series Watch Crystal 32.768 kHz*. Micro Crystal AG. Mühlestrasse 14, CH-2540 Grenchen, Switzerland, 2010.
- [49] *Quartz tuning fork*. Statek Corporation. 512 N. Main Street, Orange, CA 9286, USA.
- [50] F. J. Giessibl. „Atomic resolution on Si(111)-(7 x 7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork“. *Applied Physics Letters* **76** (2000), S. 1470. DOI: 10.1063/1.126067.
- [51] D. I. Bradley u. a. „Measuring the Prong Velocity of Quartz Tuning Forks Used to Probe Quantum Fluids“. *Journal of Low Temperature Physics* **161** (2010), S. 536. DOI: 10.1007/s10909-010-0227-y.
- [52] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar. „Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity“. *Journal of Applied Physics* **69** (1991), S. 668–673. DOI: 10.1063/1.347347.
- [53] J. Colchero, M. Cuenca, J. F. González Martínez, J. Abad, B. Pérez García, E. Palacios-Lidón und J. Abellán. „Thermal frequency noise in dynamic scanning force microscopy“. en. *Journal of Applied Physics* **109** (2011), S. 024310. DOI: 10.1063/1.3533769.
- [54] S. Hembacher, F. J. Giessibl und J. Mannhart. „Evaluation of a force sensor based on a quartz tuning fork for operation at low temperatures and ultrahigh vacuum“. *Applied Surface Science* **188** (2002), S. 445. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00976-X.
- [55] H. J. Butt und M. Jaschke. „Calculation of thermal noise in atomic force microscopy“. *Nanotechnology* **6** (1995), S. 1–7. DOI: 10.1088/0957-4484/6/1/001.
- [56] J. Rychen. „Combined Low-Temperature Scanning Probe Microscopy and Magneto-Transport Experiments for the Local Investigation of Mesoscopic Systems“. Diss. ETH Zürich, 2001. DOI: 10.3929/ethz-a-004157885.
- [57] G. H. Simon, M. Heyde und H. Rust. „Recipes for cantilever parameter determination in dynamic force spectroscopy: spring constant and amplitude“. *Nanotechnology* **18** (2007), S. 255503. DOI: 10.1088/0957-4484/18/25/255503.

- [58] SPECS Zurich GmbH, 8005 Zürich, Schweiz. *Nanonis Regelungs- und Steuer-elektronik*.
- [59] Z. Majzik, M. Setvín, A. Bettac, A. Feltz, V. Cháb und P. Jelínek. „Simultaneous current, force and dissipation measurements on the Si(111) 7×7 surface with an optimized qPlus AFM/STM technique“. en. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **3** (2012), S. 249–259. DOI: 10.3762/bjnano.3.28.
- [60] E. W. Müller. „Das Feldionenmikroskop“. *Zeitschrift für Physik* **131** (1951), S. 136–142. DOI: 10.1007/BF01329651.
- [61] T. T. Tsong. *Atom-Probe Field Ion Microscopy: Field Ion Emission, and Surfaces and Interfaces at Atomic Resolution*. Cambridge University Press, 2005.
- [62] *Operating and Maintenance Handbook Liquid Nitrogen Cooling*. Vacuum Generators. United Kingdom, 2002.
- [63] E. W. Müller und T. T. Tsong. „Field ion microscopy, field ionization and field evaporation“. *Progress in Surface Science* **4** (1974), S. 1–139. DOI: 10.1016/S0079-6816(74)80005-5.
- [64] M. Huang, M. Čuma und F. Liu. „Seeing the Atomic Orbital: First-Principles Study of the Effect of Tip Termination on Atomic Force Microscopy“. *Physical Review Letters* **90** (2003), S. 256101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.256101.
- [65] L. A. Zotti, W. A. Hofer und F. J. Giessibl. „Electron scattering in scanning probe microscopy experiments“. *Chemical Physics Letters* **420** (2006), S. 177–182.
- [66] H. J. Hug, M. A. Lantz, A. Abdurixit, P. J. van Schendel, R. Hoffmann, P. Kappenberger und A. Baratoff. „Subatomic features in atomic force microscopy images.“ *Science* **291** (2001), S. 2509. DOI: 10.1126/science.291.5513.2509a.
- [67] A. Campbellová, M. Ondráček, P. Pou, R. Pérez, P. Klapetek und P. Jelínek. „Sub-atomic resolution of non-contact atomic force microscope images induced by a heterogeneous tip structure: a density functional theory study.“ *Nanotechnology* **22** (2011), S. 295710. DOI: 10.1088/0957-4484/22/29/295710.
- [68] F. J. Giessibl. „Higher-harmonic atomic force microscopy“. *Surface and Interface Analysis* **38** (2006), S. 1696–1701. DOI: 10.1002/sia.2392.

- [69] C. A. Wright und S. D. Solares. „On mapping subangstrom electron clouds with force microscopy.“ *Nano letters* **11** (2011), S. 5026–33. DOI: 10.1021/nl2030773.
- [70] R. K. Tiwari, D. M. Otálvaro, C. Joachim und M. Saeys. „Origin of the contrast inversion in the STM image of CO on Cu(111)“. *Surface Science* **603** (2009), S. 3286–3291. DOI: 10.1016/j.susc.2009.09.017.
- [71] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler. „Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas“. en. *Nature* **363** (1993), S. 524–527. DOI: 10.1038/363524a0.
- [72] R. Raval, S. F. Parker, M. E. Pemble, P. Hollins, J. Pritchard und M. A. Chesters. „FT-rairs, eels and leed studies of the adsorption of carbon monoxide on Cu(111)“. *Surface Science* **203** (1988), S. 353–377. DOI: 10.1016/0039-6028(88)90088-X.
- [73] E. Moler, S. Kellar, W. Huff, Z. Hussain, Y. Chen und D. Shirley. „Spatial structure determination of $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° and (1.5×1.5) R18° CO or Cu(111) using angle-resolved photoemission extended fine structure“. *Physical Review B* **54** (1996), S. 10862–10868. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.10862.
- [74] L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder. „Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip“. *Physical Review Letters* **79** (1997), S. 697–700. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.697.
- [75] J. Braun, A. P. Graham, F. Hofmann, W. Silvestri, J. P. Toennies und G. Witte. „A He-atom scattering study of the frustrated translational mode of CO chemisorbed on defects on copper surfaces“. en. *The Journal of Chemical Physics* **105** (1996), S. 3258. DOI: 10.1063/1.471841.
- [76] A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta und D. M. Eigler. „Molecule cascades.“ *Science* **298** (2002), S. 1381–7. DOI: 10.1126/science.1076768.
- [77] B. N. J. Persson. „On the nature of the frustrated translations for CO on metal surfaces“. *Chemical Physics Letters* **149** (1988), S. 278–283. DOI: 10.1016/0009-2614(88)85026-7.
- [78] F. J. Giessibl. *private Kommunikation*. 2012.
- [79] B. Cordero u. a. „Covalent radii revisited.“ *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* (2008), S. 2832–8. DOI: 10.1039/b801115j.

- [80] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki und W. J. Siekhaus. „Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: A review“. *Applications of Surface Science* **10** (1982), S. 143–207. DOI: 10.1016/0378-5963(82)90142-8.
- [81] L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder. „Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast“. en. *Applied Physics Letters* **71** (1997), S. 213. DOI: 10.1063/1.119503.
- [82] H. Hölscher, S. M. Langkat, A. Schwarz und R. Wiesendanger. „Measurement of three-dimensional force fields with atomic resolution using dynamic force spectroscopy“. *Applied Physics Letters* **81** (2002), S. 4428. DOI: 10.1063/1.1525056.
- [83] M. Ternes, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, F. J. Giessibl und A. J. Heinrich. „The Force Needed to Move an Atom on a Surface“. *Science* **319** (2008), S. 1066–1069. DOI: 10.1126/science.1150288.
- [84] B. J. Albers, T. C. Schwendemann, M. Z. Baykara, N. Pilet, M. Liebmann, E. I. Altman und U. D. Schwarz. „Data acquisition and analysis procedures for high-resolution atomic force microscopy in three dimensions“. *Nanotechnology* **20** (2009), S. 264002. DOI: 10.1088/0957-4484/20/26/264002.
- [85] M. Ternes, C. P. Lutz und A. J. Heinrich. „Atomic Manipulation on Metal Surfaces“. *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Hrsg. von S. Morita, F. J. Giessibl und R. Wiesendanger. Springer Berlin Heidelberg, 2009. Kap. 9, S. 191–215. DOI: 10.1007/978-3-642-01495-6_9.
- [86] H. Hölscher, U. D. Schwarz und R. Wiesendanger. „Calculation of the frequency shift in dynamic force microscopy“. *Applied Surface Science* **140** (1999), S. 344–351. DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00552-2.
- [87] T. Hofmann. *private Kommunikation*. 2012.
- [88] Zh. Sun, M. Boneschanscher, I. Swart, D. Vanmaekelbergh und P. Liljeroth. „Quantitative Atomic Force Microscopy with Carbon Monoxide Terminated Tips“. *Physical Review Letters* **106** (2011), S. 46104. DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.046104.
- [89] F. H. Stillinger und T. A. Weber. „Computer simulation of local order in condensed phases of silicon“. *Physical Review B* **31** (1985), S. 5262–5271. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.5262.

- [90] L. Girifalco und V. Weizer. „Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals“. *Physical Review* **114** (1959), S. 687–690. DOI: 10.1103/PhysRev.114.687.
- [91] R. Feynman. „Forces in Molecules“. *Physical Review* **56** (1939), S. 340–343. DOI: 10.1103/PhysRev.56.340.
- [92] L. Mattheiss und D. Hamann. „Electronic structure of the tungsten (001) surface“. *Physical Review B* **29** (1984), S. 5372–5381. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.5372.
- [93] M. Posternak, H. Krakauer, A. Freeman und D. Koelling. „Self-consistent electronic structure of surfaces: Surface states and surface resonances on W(001)“. *Physical Review B* **21** (1980), S. 5601–5612. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.5601.
- [94] L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder. „Basic steps involved in the lateral manipulation of single CO molecules and rows of CO molecules“. *Chemical Physics Letters* **273** (1997), S. 371–375. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00610-6.
- [95] G Binnig. *private Kommunikation*.
- [96] J. Soler, A. Baro, N. García und H. Rohrer. „Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface“. *Physical Review Letters* **57** (1986), S. 444–447. DOI: 10.1103/PhysRevLett.57.444.
- [97] W. A. Hofer, A. Garcia-Lekue und H. Brune. „The role of surface elasticity in giant corrugations observed by scanning tunneling microscopes“. *Chemical Physics Letters* **397** (2004), S. 354–359. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.08.110.
- [98] E. Stoll. „Resolution of the scanning tunnel microscope“. *Surface Science Letters* **143** (1984), S. L411–L416. DOI: 10.1016/0167-2584(84)90633-9.
- [99] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth und G. Meyer. „The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy“. *Science* **325** (2009), S. 1110. DOI: 10.1126/science.1176210.
- [100] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni und G. Meyer. „The mechanisms underlying the enhanced resolution of atomic force microscopy with functionalized tips“. *New Journal of Physics* **12** (2010), S. 125020. DOI: 10.1088/1367-2630/12/12/125020.
- [101] C. Barth, A. S. Foster, C. R. Henry und A. L. Shluger. „Recent trends in surface characterization and chemistry with high-resolution scanning force methods“. *Advanced Materials* **23** (2011), S. 477–501. DOI: 10.1002/adma.201002270.

- [102] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita und Ó. Custance. „Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy“. *Nature* **446** (2007), S. 64–67. DOI: 10.1038/nature05530.
- [103] M. A. Lantz u. a. „Quantitative Measurement of Short-Range Chemical Bonding Forces“. *Science* **291** (2001), S. 2580–2583. DOI: 10.1126/science.1057824.
- [104] R. Erlandsson, L. Olsson und P. Mårtensson. „Inequivalent atoms and imaging mechanisms in ac-mode atomic-force microscopy of Si(111)7 x 7.“ *Physical Review B* **54** (1996), R8309–R8312. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.R8309.
- [105] N. Nakagiri. „Site discrimination of adatoms in Si(111)-7×7 by noncontact atomic force microscopy“. *Surface Science* **373** (1997), S. L329–L332. DOI: 10.1016/S0039-6028(96)01276-9.
- [106] T. Uchihashi, Y. Sugawara, T. Tsukamoto, M. Ohta, S. Morita und M. Suzuki. „Role of a covalent bonding interaction in noncontact-mode atomic-force microscopy on Si(111)7×7“. *Physical Review B* **56** (1997), S. 9834–9840. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.9834.
- [107] R. Pérez, I. Štich, M. Payne und K. Terakura. „Surface-tip interactions in noncontact atomic-force microscopy on reactive surfaces: Si(111)“. *Physical Review B* **58** (1998), S. 10835–10849. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.10835.
- [108] S. D. Solares, S. Dasgupta, P. A. Schultz, Y. Kim, C. B. Musgrave und W. A. Goddard. „Density functional theory study of the geometry, energetics, and reconstruction process of Si111 surfaces.“ *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **21** (2005), S. 12404–14. DOI: 10.1021/la052029s.
- [109] K. Takayanagi. „Structural analysis of Si(111)-7×7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy“. en. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **3** (1985), S. 1502. DOI: 10.1116/1.573160.
- [110] H. Huang, S. Y. Tong, W. E. Packard und M. B. Webb. „Atomic geometry of Si(111) 7×7 by dynamical low-energy electron diffraction“. *Physics Letters A* **130** (1988), S. 166–170. DOI: 10.1016/0375-9601(88)90422-7.
- [111] S. H. Ke, T. Uda und K. Terakura. „Surface topography of the Si(111)-7×7 reconstruction“. *Physical Review B* **62** (2000), S. 15319–15322. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.15319.
- [112] A. J. Weymouth, T. Wutscher, J. Welker und T. Hofmann. „Phantom Force Induced by Tunneling Current: A Characterization on Si (111)“. *Physical Review Letters* **106** (2011), S. 1–4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.226801.

- [113] T. Wutscher, A. J. Weymouth und F. J. Giessibl. „Localization of the phantom force induced by the tunneling current“. *Physical Review B* **85** (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.195426.
- [114] R. Miwa, A. J. Weymouth, A. B.. McLean und G. P. Srivastava. „Ab initio study of thiophene chemisorption on Si(111)-(7×7)“. *Physical Review B* **80** (2009), S. 1–8. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.115317.
- [115] T. Hofmann, A. J. Weymouth, J. Welker und F. J. Giessibl. „The guises of Graphene“. in Vorbereitung. 2012.
- [116] National Instruments. *LabVIEW*. 2010.

Danksagung

Ich möchte meinem Doktorvater Prof. Dr. Franz J. Gießibl für die Möglichkeit danken, dass ich meine Promotion an seinem Lehrstuhl durchführen konnte. Ich habe in vielen Bereichen von seiner Erfahrung und Unermüdlichkeit profitieren können. Prof. Dr. Schüller danke ich für die Beurteilung der Arbeit.

I want to express my sincere gratitude to Dr. Joseph Strosio and Prof. Dr. Franz J. Gießibl for giving me the opportunity to work as a guest researcher at the National Institute of Standards and Technology. I really enjoyed this time and learned so much for my life.

Thomas Hofmann, Matthias Emmrich, Maximilian Schneiderbauer und Florian Pielmeier danke ich für die vielen fachlichen und nicht so fachlichen Diskussionen, ohne die ich schon lange auf die Suche nach „Passierschein A 38“ gegangen wäre.

Ich danke Dr. *Postdoc* Jay Weymouth für die hilfreichen Diskussionen und die Korrektur meiner Veröffentlichungen. Bei Thomas Hofmann, Matthias Emmrich, Thorsten Wutscher und Maximilian Schneiderbauer möchte ich mich im Speziellen für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. Allen weiteren Kollegen am Lehrstuhl Gießibl danke ich für die angenehme Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin, die mir stets Mut zugesprochen und mich in meiner Arbeit bestärkt hat. Ohne ihre Geduld und Hilfe wäre meine Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Und nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die in meiner Jugend die Grundsteine für meinen Weg gelegt haben.