

# Rasterkraftmikroskopie auf atomarer Skala:

**Van-der-Waals Wechselwirkung in  
molekularen Systemen**



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

vorgelegt von

Mathias Neu

aus Trostberg

September 2013

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Jascha Repp.

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am: 26.06.2013

**Arbeitsgruppe Prof. Dr. Jascha Repp**

Universität Regensburg  
Fakultät für Physik  
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik

Universitätsstraße 31  
93053 Regensburg  
[www.uni-regensburg.de](http://www.uni-regensburg.de)

Für meinen Vater



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1 Das Rastertunnelmikroskop . . . . .	11
2.1.1 Zugänglichkeit physikalischer Eigenschaften	13
2.1.2 Vertikale Sensitivität des STM . . . . .	13
2.2 Das Rasterkraftmikroskop . . . . .	15
2.2.1 Dynamisches AFM . . . . .	17
2.2.2 Auflösungsvermögen im dynamischen AFM	21
2.2.3 Bestimmung der Kraft in der FM-Methode	22
2.2.4 Der qPlus-Sensor . . . . .	23
2.2.5 Kräfte . . . . .	25
2.2.6 Kelvin-Kraft-Mikroskopie . . . . .	28
2.2.7 Spitzensunktionsalisierung . . . . .	29
2.2.8 Einige Publikationen aus dem Gebiet der NC-AFM . . . . .	30
<b>3 Aufbau eines qPlus-Rasterkraftmikroskops</b>	<b>33</b>
3.1 Konzept . . . . .	33
3.2 Inbetriebnahme des UHV-Systems . . . . .	34
3.3 Installation der Infrastruktur des Kryostaten .	36
3.4 Aufbau der Scannerbasis . . . . .	40
3.5 Herstellung von Rastersondenspitzen . . . . .	41
3.6 Fertigung von qPlus-Sensoren . . . . .	42
3.7 Der Scankopf . . . . .	45
3.8 Elektronik . . . . .	48
3.9 Ausrüstung der Anlage für die Probenpräparation	50
<b>4 Charakterisierung der Anlage</b>	<b>53</b>
4.1 Test des Scanners . . . . .	53

## *Inhaltsverzeichnis*

4.2	Bestimmung der Güte . . . . .	54
4.3	Eichung der Amplitude . . . . .	54
4.4	Auslenkungsrauschen . . . . .	55
4.5	Sensitivität des AFMs . . . . .	56
4.6	Qualitative Beurteilung der AFM-Performance . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Erste Experimente</b>	<b>59</b>
5.1	Bestimmung der Konfigurationen des DBTH-Moleküls . . . . .	59
5.2	Charakterisierung einer Molekül-Metal-Molekül Brücke . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Van-der-Waals Kräfte in molekularen Systemen</b>	<b>63</b>
6.1	Konzeptionelle Überlegungen . . . . .	65
6.2	Experimentelle Vorbereitungen und Details . . . . .	67
6.3	Referenz für den Abstand zwischen Spitze und Probe . . . . .	69
6.4	Erfassung der Messdaten . . . . .	70
6.5	Darstellung der Messdaten . . . . .	72
6.6	Berechnung der physikalischen Größen . . . . .	76
6.7	Die laterale Kraft . . . . .	77
6.8	Analyse der Kontrastinversion . . . . .	77
6.9	KPFM-Messungen . . . . .	82
6.10	Diskussion . . . . .	86
<b>7</b>	<b>Korrektur von AFM-Bildern</b>	<b>91</b>
7.1	Experimentelle Vorbereitungen und Details . . . . .	93
7.2	Erfassung der Messdaten . . . . .	93
7.3	Darstellung der Messdaten . . . . .	95
7.4	Die laterale Kraft . . . . .	97
7.5	Die Korrektur . . . . .	97
7.6	Diskussion . . . . .	102
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>105</b>
<b>Abkürzungen</b>		<b>109</b>

*Inhaltsverzeichnis*

<b>Anhang</b>	<b>111</b>
A.1 Belegung der UHV-Durchführungen und Verdrahtungsplan des Mikroskops . . . . .	111
A.2 UHV Kleber . . . . .	112
A.3 Drähte . . . . .	112
A.4 Datenblatt Röhren-Piezo . . . . .	113
<b>Literatur</b>	<b>115</b>
<b>Danksagung</b>	<b>123</b>



# 1 Einleitung

Das Rastertunnelmikroskop (STM) eignet sich hervorragend, die elektronischen Eigenschaften auf atomarer Skala zu untersuchen. Voraussetzung für diese Methode ist jedoch, dass das Substrat leitfähig ist. Diese Limitierung ist beim Rasterkraftmikroskop (AFM) nicht gegeben und es kann daher auch auf Isolatoren eingesetzt werden. Vereint man beide Techniken, können mit einem und demselben Mikroskop nicht nur auf beliebigen Substraten Messungen durchgeführt werden, sondern es stehen gleichzeitig zwei Messmethoden zur Verfügung, die komplementär sind: Im STM sind geometrische Struktur und elektronische Eigenschaften oft untrennbar vermischt. Hier kann das AFM helfen beide voneinander zu trennen.

Aus diesen Gründen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein kombiniertes Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskop mit qPlus-Sensor aufgebaut. Die Anlage basiert auf einem vorhandenem Design von Dr. Gerhard Meyer (IBM Zürich), wobei an wesentlichen Stellen Weiterentwicklungen vorgenommen wurden. Dies machte es erforderlich, die Apparatur von Grund auf selber aufzubauen. Kapitel 3 befasst sich deshalb ausführlich mit der Dokumentation des Aufbaus der Anlage: Es werden Details zum UHV-System, der Installation der mechanischen und elektrischen Infrastruktur des Kryostaten, des Scannerdesigns, sowie zur Anfertigung von qPlus-Sensoren präsentiert. Nach der Fertigstellung der Anlage und diverser Optimierungsprozesse wurden verschiedene Tests zur Charakterisierung von Stabilität, Auflösung und Sensitivität durchgeführt. Diese sind in Kapitel 4 dokumentiert und ergaben, dass die Anlage deutlich besser war als kommerzielle Anlagen.

## *1 Einleitung*

Nach dem erfolgreichen Aufbau der Anlage, wurden im Rahmen dieser Arbeit wissenschaftliche Experimente zur van-der-Waals Wechselwirkung auf atomarer Skala durchgeführt. Es wurde die vdW-Wechselwirkung zwischen einem Edelgasatom und einem Molekül quantifiziert, was in Kapitel 6 dargelegt und diskutiert wird. Dazu wurde die Rastersondenspitze mit einem Xe-Atom funktionalisiert und die Wechselwirkung mit einem Pentacen-Molekül auf den Oberflächen Cu(111) und NaCl/Cu(111) untersucht. Um nur den durch das Adsorbat hervorgerufenen Anteil der vdW-Wechselwirkung zu messen, d.h. den direkten Einfluss des Substrates auszuschließen, wurde die laterale Komponente des Kraftfeldes betrachtet. Zusätzlich wurden die Einflüsse der elektrostatischen Wechselwirkung mittels KPFM-Messungen untersucht und quantifiziert.

Eine faszinierende und hoch aktuelle Anwendung der Rasterkraftmikroskopie ist die direkte Abbildung der intramolekularen Struktur einzelner Moleküle. Dazu ist es notwendig die Rastersondenspitze zu funktionalisieren. Dies hat jedoch den Nachteil, dass die Abbildungen oft verzerrt sind. In Kapitel 7 wird eine effektive Methode präsentiert, mit welcher solche Bilder mit sehr gutem Resultat korrigiert werden können.

Zunächst wird jedoch in Kapitel 2 in die für diese Arbeit wichtigsten Grundlagen der Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie eingeführt.

## 2 Grundlagen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Rastersondenmikroskop mit qPlus-Sensor aufgebaut. Dieser kombiniert die Rastertunnelmikroskopie mit der Rasterkraftmikroskopie. Im folgenden werden die Grundlagen für beide Methoden geschaffen.

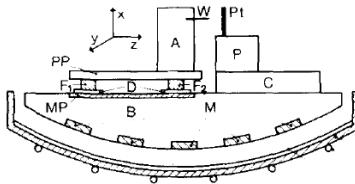
### 2.1 Das Rastertunnelmikroskop

*Binnig, Rohrer, Gerber und Weibel* stellten 1984 das Rastertunnelmikroskop (STM) vor [1]: Zwischen einer atomar scharfen Metallspitze und einer leitfähigen (kristallinen) Probe wird eine Spannung  $U_{\text{Bias}}$  angelegt, sodass bei genügend kleinen Abständen aufgrund des Tunneleffekts ein Strom  $I_{\text{Tunnel}}$  fließen kann. Die Spitze wird über die Probenoberfläche gerastert und dabei  $I_{\text{Tunnel}}$  als Funktion von  $U_{\text{Bias}}$ , des relativen Abstandes  $z$  und der lateralen Koordinaten  $x$  und  $y$  gemessen. Man unterscheidet zwei Modi bei der Art der Datenerfassung:

- **Constant Height Mode:** Die Probe wird bei konstanter Höhe abgerastert und  $I_{\text{Tunnel}}$  ortsabhängig aufgezeichnet.
- **Constant Current Mode:**  $I_{\text{Tunnel}}$  wird als feedback-Signal verwendet, um den Abstand zwischen Probe und Spitze während des Rasterns konstant zu halten. Das an die Piezos geführte Regelsignal dient hierbei als Messgröße.

Das Tunneln als physikalischen Effekt zur Spektroskopie zu nutzen, war allerdings nicht neu: *Giaever* bestimmte 1960 damit die Energielücke von Supraleitern und zusammen mit *Fisher* den Widerstand von dünnen isolierenden Schichten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) als

## 2.1 Das Rastertunnelmikroskop



**Abbildung 2.1:** Das Design des ersten STMs nach **Binnig, Rohrer, Gerber und Weibel**. Wolfram-Spitze (W) und Platin-Probe (Pt) befinden sich im Vakuum und können relativ zueinander, frei bewegt werden. Mit dem Piezoelement PP kann die Spitze der Probe grob angenähert werden. Der mit der Probe verbundene Piezo P dient der Feineinstellung senkrecht zur Probe und der x,y-Auslenkung im Rasterbetrieb. (Abb. aus [1])

Funktion von Spannung und Schichtdicke [2],[3]. Lambe führte 1968 inelastische Spektroskopie an im Tunnelkontakt eingeschlossenen Molekülen durch und konnte so ihre Vibrationsspektren bestimmen [4]. Die herausragende Eigenschaft des STMs ist, dass die Experimente mit hoher Ortsauflösung durchgeführt werden können, da die relative Position von Spitze und Probe beliebig einstellbar ist. Eine wesentliche Problemstellung war die exakte Positionierung der Spitze. Dies wurde durch die Verwendung von Piezoaktuatoren gelöst, da diese schon bei moderaten Spannungen mit Längenänderungen im Å-Bereich reagieren. Ein ebenso kritischer Punkt war die Dämpfung von Vibrationen. Diese wird auch heute noch durch die Kombination verschiedener Dämpfungssysteme erreicht: Oft wird die gesamte Anlage luftgedämpft gelagert, um das Einkoppeln von Gebäudevibrationen zu minimieren. Mit einem System, das auf dem Prinzip der Wirbelstrombremse basiert, kann das Übertragen von Vibrationen auf die Scannereinheit verhindert werden. Abb. 2.1 zeigt schematisch den Originalaufbau von 1984. Seit seiner Entwicklung konnten mit dem STM eine Vielzahl grundlegender Studien auf atomarer Skala erfolgreich durchgeführt werden. Im folgenden seien einige beispielhaft erwähnt: Es wurden chemische Reaktionen auf atomarer Skala induziert [5], atomare und

### 2.1.1 Zugänglichkeit physikalischer Eigenschaften

molekulare Schalter realisiert [6–9], Atome lateral manipuliert [10], Molekülorbitale spektroskopiert [11] und einiges mehr.

#### 2.1.1 Zugänglichkeit physikalischer Eigenschaften

Bei Abständen zwischen Spitze und Probe im Bereich von wenigen Å können aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts Elektronen von der Probe in freie Zustände der Spitze (und umgekehrt) fließen (siehe Abb. 2.2). Unter der Annahme tiefer Temperaturen und kleiner angelegter Spannung  $U_{\text{Bias}}$  ist der Tunnelstrom näherungsweise gegeben durch [12]:

$$I_{\text{Tunnel}} \approx U_{\text{Bias}} \frac{e h^3}{m^2} A^2 \rho_s(\mu) \rho_p(x_0, y_0, \mu),$$

wobei  $e$  die Elementarladung,  $m$  die Masse des Elektrons,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\rho_s$  die lokale Zustandsdichte der Spitze und  $\rho_p$  die lokale Zustandsdichte der Probe ist. Die Geometrie der Spitze geht in die Konstante  $A$  ein. Der Tunnelstrom ist demnach proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe an der Position der Spitze  $(x_0, y_0)$ . Dieser Zusammenhang ermöglicht es, Messungen mit dem STM ortsaufgelöst durchzuführen.

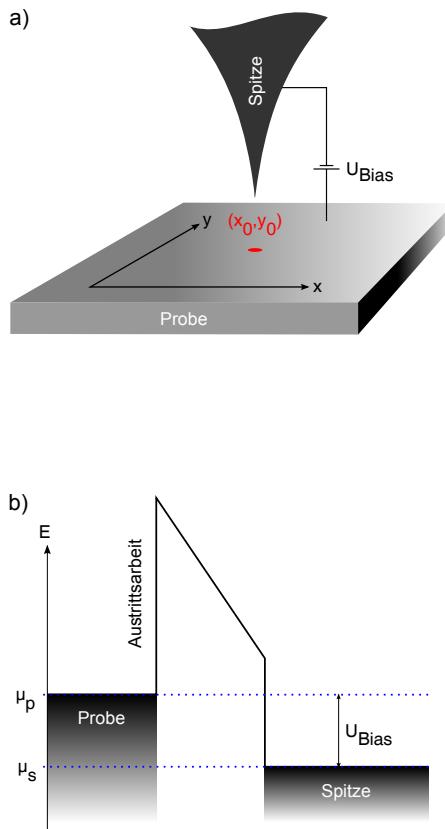
#### 2.1.2 Vertikale Sensitivität des STM

Neben der lateralen Auflösung des STMs, die durch die elektromechanischen Eigenschaften der Piezoelemente bedingt ist, liegt die vertikale Auflösung im quantenmechanischen Tunneleffekt begründet. Die Transmissionsamplitude  $T$  eines Teilchens mit Energie  $E < V_0$ , das eine Potential-Barriere  $V(x) = V_0 \Theta(a - |x|)$  der Breite  $a$  passiert, ist nach [13]:

$$|T(E)| = \left| \frac{A^+}{A^-} \right| \approx \exp \{-2 a \kappa\}, \quad (1)$$

wobei  $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar}$  und  $A^+$ ,  $A^-$  die Amplituden der ein- bzw. auslaufenden Wellenfunktionen zur Lösung der zu-

## 2.1 Das Rastertunnelmikroskop



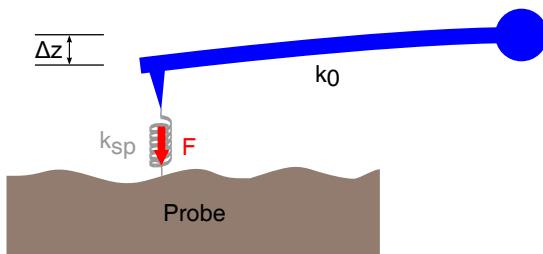
**Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des STM.** a) Die Spitze befindet sich wenige Å über der Probe an der lateralen Position  $(x_0,y_0)$ . b) Das Anlegen einer Spannung  $U_{\text{Bias}}$  verschiebt die chemischen Potentiale von Spitze und Probe. Aufgrund des Tunneleffekts kann Strom fließen.

gehörigen Schrödingergleichung sind. Nimmt man als Barriehöhe die Austrittsarbeit von Metallen ( $\approx 4\text{ eV}$ ) an, so ist  $\kappa \approx 1\text{ \AA}^{-1}$ . Ändert man nun die Barrierenbreite um  $\Delta a = 1\text{ \AA}$  wird  $T$  um etwa eine Größenordnung kleiner. Dieser Zusammenhang führt zu der bekannten hohen vertikalen Sensitivität im STM.

## 2.2 Das Rasterkraftmikroskop

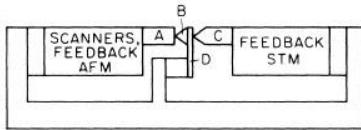
Bereits in frühen STM-Experimenten wurden Einflüsse signifikanter Kräfte zwischen Spitze und Probe festgestellt [14–17]. Dieser Umstand war von besonderem Interesse, da der Einsatz des STMs auf leitfähige Oberflächen beschränkt ist und die Kraftmessung eine geeignete Alternative für Isolatoren wäre. Da sich jedoch die Kraft aus den STM Daten nicht einfach extrahieren lässt, war ein neues Konzept zur Messung der Kraft notwendig.

Die einfachste Methode eine Kraft zu messen beruht auf



**Abbildung 2.3:** Messung des Kraft zwischen Spitze und Probe mittels Federbalken. Der Federbalken mit Federkonstante  $k_0$  wird durch die Kraft  $F$  zwischen Spitze und Probe um  $\Delta z$  ausgelenkt. Es gilt:  $k_{\text{sp}} = -\frac{\partial}{\partial z}F$  und  $\Delta z = \frac{F}{k_0}$ .

## 2.2 Das Rasterkraftmikroskop



**Abbildung 2.4: AFM Setup nach Binnig.** Die Kräfte zwischen Probe (A) und AFM-Spitze (B) lenken den leitfähig ausführten Federbalken (D) aus. Die Spitze des STMs (C) befindet sich im Tunnelkontakt mit dem Federbalken. (Abb. aus [18])

dem Prinzip der Federwaage: Eine Feder mit Federkonstante  $k_0$  wird durch eine Kraft  $F$  ausgelenkt. Sofern die Expansion nicht zu groß ist, kann die Kraft einfach anhand der Auslenkung  $\Delta z$  bestimmt werden:  $F = k_0 \cdot \Delta z$ . Dieses Prinzip wurde in den ersten Rasterkraftmikroskopen implementiert: Als Kraftsensor wird ein Federbalken verwendet an dessen Ende eine Rastersonden spitze angebracht ist (siehe Abb. 2.3). Die Wechselwirkung zwischen Spalte und Probe führt zu einer Auslenkung des Federbalkens. Um sensitiv auf atomarer Skala zu sein, muss die Federkonstante des Federbalkens  $k_0 < k_{sp} = -\frac{\partial F_{sp}}{\partial z}$  sein. Zudem muss die Resonanzfrequenz des Federbalkens  $f_0$  deutlich über der Bandbreite<sup>1</sup> liegen mit der die Kraft gemessen wird, um eine Anregung des System zu vermeiden. Zur Detektion der Auslenkung wurden diverse Methoden entwickelt. Als erster schlug Binnig eine Anordnung vor, welche sich die hohe vertikale Sensitivität des STMs zu Nutze machte [18]: Das AFM-Setup wurde, wie in Abb. 2.4 gezeigt, in einer Sandwich-Anordnung in das STM integriert. Der Federbalken besteht aus leitfähigem Material und befindet sich im Tunnelkontakt mit der STM-Spitze. Kräfte zwischen AFM-Spitze und Probe führen zu einer Auslenkung  $\Delta z$  des

---

<sup>1</sup>Die Bandbreite lässt sich näherungsweise ermitteln aus der Raumfrequenz der Oberflächenkorrgulation und der Scan-Geschwindigkeit. Möchte man eine regelmäßige Oberfläche abbilden, bei der jedes Atom eine Ausdehnung von ca. 2 Å hat, und beträgt die Scan-Geschwindigkeit  $100 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ , muss die Bandbreite mindestens 200 Hz betragen.

### 2.2.1 Dynamisches AFM

Federbalkens. Dies wirkt sich auf den Tunnelkontakt aus und die Auslenkung kann anhand des Tunnelstroms detektiert werden. Weitere frühe Konzepte zur Detektion der Auslenkung basieren beispielsweise auf optischer Interferenz [19] oder kapazitiver Kopplung [20] und kommen auch heute noch zur Anwendung.

In dieser Arbeit wird das Rasterkraftmikroskop als *Non Contact*-AFM verwendet. Dies bedeutet, dass die Abstände zwischen Spitze und Probe zwar innerhalb der Reichweite der chemischen Wechselwirkung liegen können, eine chemischen Bindung während der Messung jedoch vermieden wird. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sowohl Probenoberfläche als auch die Spitze unverändert bleiben. Denn die gleichbleibende Beschaffenheit der Spitze während der Messung ist unerlässlich für die Interpretation der Messdaten.

Das AFM ist durch die Messung der Kraft sensitiv auf die gesamte Zustandsdichte (DOS) insbesondere der Probe. Im Gegensatz dazu ist das STM nur sensitiv auf die lokale Zustandsdichte (LDOS), da es den Elektronentransport zwischen Spitze und Probe nahe der Fermienergie misst. Aus diesem Grund haben die Daten von AFM und STM komplementäre Eigenschaften. Da in den STM-Daten oft geometrische Struktur und elektronische Zustände der Probe vermischt sind, kann eine gleichzeitige Messung mit dem STM und AFM helfen diese voneinander zu trennen.

#### 2.2.1 Dynamisches AFM

Im statischen Betrieb des AFMs wird die Kraft, wie oben beschrieben, direkt gemessen und ist daher sehr leicht zu bestimmen. Allerdings hat diese Methode ihre Grenzen im Bereich der kurzreichweitigen Kräfte: Werden die chemischen Kräfte zu groß, entsteht eine Bindung zwischen Spitze und Probe (*jump-to-contact* Problem [21]). Dies wird im dynamischen Betrieb

## 2.2 Das Rasterkraftmikroskop

des AFMs verhindert: Der Kraftsensor wird nahe seiner Resonanzfrequenz  $f_0$  zum Schwingen angeregt. Dadurch entsteht beim Umkehrpunkt der Auslenkung ein rücktreibendes Moment, dass eine Bindung zwischen Spitze und Probe verhindert.

Ein Kraftsensor bestehend aus einem Federbalken der effektiven Masse  $m$  und Federkonstante  $k_0$  wird nahe seiner Resonanzfrequenz  $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_0}{m}}$  angeregt [22]. Tritt die Spitze des Sensors in Wechselwirkung mit der Probe, ändert sich die effektive Federkonstante. Dies wirkt sich wie folgt auf die Frequenz der Schwingung aus:

$$k_{\text{eff}} = k_0 + k_{\text{sp}} = k_0 - \frac{\partial F}{\partial z}$$

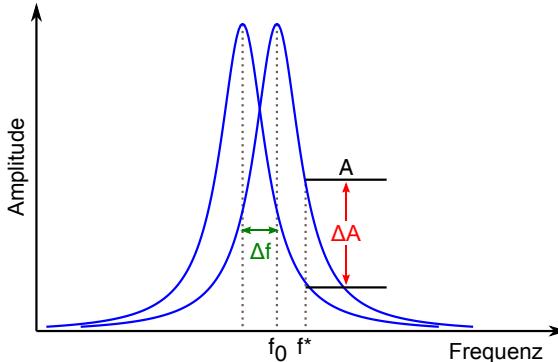
$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{eff}}}{m}} = f_0 \sqrt{1 + \frac{k_{\text{sp}}}{k_0}} \quad (2)$$

Dieses System lässt sich nach der klassischen Mechanik als gedämpften Oszillatator beschreiben, der mit der Amplitude  $A^*$  und der Frequenz  $f^*$  angeregt wird. Der Verlauf der Amplitude  $A$  des Sensors folgt einer Lorentz-Kurve [22]:

$$A = \frac{A^*}{\sqrt{(f^{*2} - f_0^2)^2 + (\frac{f^* f_0}{Q})^2}} \quad (3)$$

$$\phi = \arctan \left( \frac{f_0 f^*}{Q (f^{*2} - f_0^2)} \right), \quad (4)$$

$\phi$  ist die Phasenverschiebung zwischen Anreger und Oszillatator. Aus diesem Zusammenhang folgt, dass die Änderung der Frequenz von  $f_0 \rightarrow f$ , aufgrund der Spitz-Probe Wechselwirkung, eine Änderung sowohl der Amplitude als auch der Phase verursacht (siehe Abb. 2.5). Dies wird in den beiden folgend vorgestellten Methoden genutzt, um die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  zu bestimmen.



**Abbildung 2.5:** Bestimmung der Frequenzverschiebung in der **AM-Methode**. Der Sensor oszilliert nahe seiner Resonanzfrequenz  $f_0$  bei  $f^*$ . Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe verschiebt die Resonanzfrequenz um  $\Delta f$ . Dies führt zur Änderung der Amplitude um  $\Delta A$ . In dieser Methode wird aus  $\Delta A$  die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  berechnet.

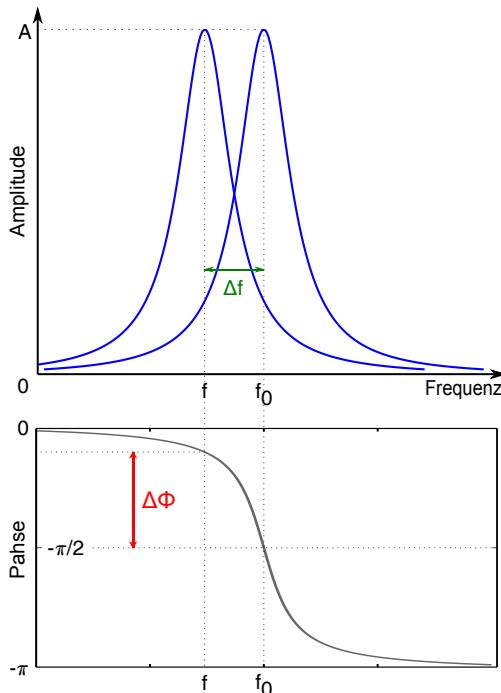
### Amplitudenmoduliertes AFM (AM-AFM)

In dieser Methode wird der Kraftsensor konstant bei einer Frequenz  $f^*$  nahe seiner Resonanzfrequenz  $f_0$  angeregt. Tritt die Spitze in Wechselwirkung mit der Probe, ändert sich aufgrund der Verschiebung der Resonanzfrequenz um  $\Delta f$  die Amplitude der Schwingung um  $\Delta A$ . Mit Gl. 3 kann dann die neue Resonanzfrequenz ( $f_0 + \Delta f$ ) berechnet werden [23].

### Frequenzmoduliertes AFM (FM-AFM)

Im frequenzmodulierten Betrieb des AFMs wird die Amplitude mit einer Regelschleife stets konstant gehalten. Zur Bestimmung der Frequenz, mit welcher der Sensor aktuell oszilliert, wird mit einem Phasendetektor die Phasenverschiebung  $\Delta\Phi$  des Sensor-signals relativ zur Anregung durch die Regelschleife gemessen (siehe Abb. 2.6). Mit der ungestörten Resonanzfrequenz  $f_0$  und der Güte  $Q$  lässt sich dann die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  be-

## 2.2 Das Rasterkraftmikroskop



**Abbildung 2.6: Bestimmung der Frequenzverschiebung in der FM-Methode.** Die Amplitude der Oszillation des Sensors wird über eine Regelschleife stets konstant gehalten. Eine Änderung der Resonanzfrequenz führt in dieser Methode zu einer Verschiebung der Phase um  $\Delta\Phi$  zwischen Sensorsignal und Anregung. Aus  $\Delta\Phi$  wird die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  bestimmt.

## 2.2.2 Auflösungsvermögen im dynamischen AFM

stimmen [24–26]:

$$\Delta f \approx f_0 \frac{-\Delta\Phi}{2Q} \quad (5)$$

Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass sich die Güte während der Messung nicht ändert. Dies ist der Fall, wenn die Kräfte konservativ sind [27]. Im Gegensatz zur AM-Methode können in dieser Methode konservative und dissipative Beiträge voneinander unterschieden werden [26].

### 2.2.2 Auflösungsvermögen im dynamischen AFM

Das Auflösungsvermögen im dynamischen AFM ist durch den minimal detektierbaren Kraftgradient  $\nabla F_{min}$  gegeben [28]:

$$\nabla F_{min} = \sqrt{\underbrace{\frac{k_0 k_B T}{4\pi f_0 Q A^2} B}_{\text{Thermisches Rauschen}} + \underbrace{\frac{k_0 n_z}{4\pi f_0 A} B^3}_{\text{Detektorrauschen}}} \quad (6)$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $n_z$  die Auslenkungsrauschdichte und  $B$  die Bandbreite ist. Es liegt nahe,  $\nabla F_{min}$  durch Erhöhung der Güte  $Q$  des Sensors zu verkleinern. Dies ist beispielsweise durch das Arbeiten in Vakuum möglich. Erfolgt eine Störung des Systems, so ändert sich in der AM-Methode die Amplitude nicht instantan, sondern mit  $\exp(-t/\tau)$ , wobei  $\tau = Q/\pi f_0$  die Abklingdauer ist [13]. Wird nun  $Q$  vergrößert, nimmt auch die Abklingdauer zu und die Antwort auf eine Störung wird langsamer. Demzufolge geht damit eine Reduktion der Bandbreite einher, d.h. Bandbreite und Güte sind im amplitudenmodulierten Fall gekoppelt. Wird das thermische Rauschen klein, ist  $\nabla F_{min} \propto B^{\frac{3}{2}}$  und durch das Detektorrauschen bestimmt [26]. Dieses liegt in der Ungenauigkeit der Frequenzmessung begründet, kann aber reduziert werden, wenn  $f_0 \gg B$  erreicht wird<sup>2</sup>. In der FM-Methode

<sup>2</sup>Die Anzahl der möglichen Oszillationszyklen zur Frequenzmessung ist gegeben durch  $\frac{f_0}{B}$ . Ist  $f_0 \gg B$ , kann die Frequenzmessung anhand mehrerer Oszillationszyklen genauer bestimmt werden [28].

## 2.2 Das Rasterkraftmikroskop

hängt  $Q$  nur von der Dämpfung des Sensors ab. Demzufolge führt eine hohes  $Q$  nicht zur Reduktion der Bandbreite  $B$  [24].

Für eine hohe Auflösung sind folgliche tiefe Temperaturen, ein hohes  $Q$ , eine hohe Resonanzfrequenz  $f_0$  und die Verwendung der FM-Methode Voraussetzung. Aus diesen Gründen wird die FM-Methode in der vorliegenden Arbeit verwendet.

### 2.2.3 Bestimmung der Kraft in der FM-Methode

Unter der Annahme konstanter Schwingungsamplitude  $A$  des Sensors besteht ein komplexer Zusammenhang zwischen Frequenzverschiebung  $\Delta f$  und der Kraft  $F$  [29]:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{\pi k_0 A} \int_{-1}^1 F(z + A(1+x)) \frac{x}{\sqrt{1-x^2}} dx \quad (7)$$

Um die Kraft berechnen zu können, muss die Gl. 7 bezüglich  $F$  invertiert werden. Verschiedene Ansätze erzielten zwar für kurzreichweite oder langreichweite Kräfte gute Ergebnisse, waren jedoch im Übergangsbereich problematisch [24, 30]. Erst *Sader* und *Jarvis* stellten einen Formalismus vor, der für beliebige Reichweiten eine sehr gute Näherung ist [31]:

$$F(z) = 2k_0 \int_z^\infty \left( 1 + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{A}{\pi(x-z)}} \right) \frac{\Delta f(x)}{f_0} - \sqrt{\frac{A^3}{2(x-z)}} \frac{d}{dx} \left( \frac{\Delta f(x)}{f_0} \right) dx$$

Ist die Federkonstante des Sensors wesentlich größer als der Kraftgradient ( $k_0 \gg k_{sp}$ ), kann man Gl. 2 nach *Taylor* entwickeln:

$$f_0 \sqrt{1 + \frac{k_{sp}}{k_0}} \approx f_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{k_{sp}}{k_0} \right) \Rightarrow \Delta f \approx \frac{f_0}{2k_0} k_{sp} \quad (8)$$

#### 2.2.4 Der qPlus-Sensor

Für sehr kleine Schwingungsamplituden ( $A < 1 \text{ \AA}$ ) ist  $\Delta f$  sensitiv auf die kurzreichweitige Wechselwirkung und die Kraft  $F_{\text{vert}}$  senkrecht zum Kraftsensor lässt sich wie folgt berechnen [32]:

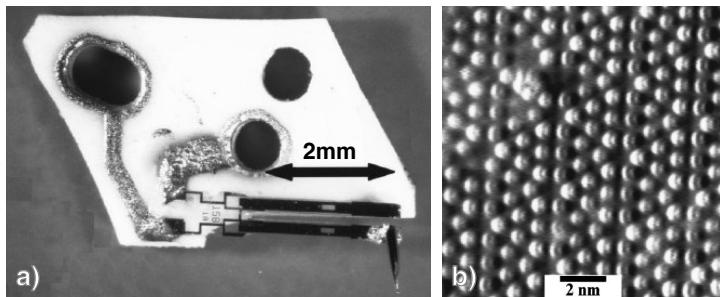
$$F_{\text{vert}} = \int_z^{\infty} k_{\text{sp}}(x) dx \approx \frac{2k_0}{f_0} \int_z^{\infty} \Delta f(x) dx \quad (9)$$

#### 2.2.4 Der qPlus-Sensor

Um mit Sensoren weicher Federkonstante nahe der kurzreichweiten chemischen Wechselwirkung arbeiten zu können, müssen diese mit hohen Amplituden betrieben werden. Nur so ist das rücktreibende Moment im Umkehrpunkt groß genug, um das jump-to-contact Problem zu vermeiden [32, 33]. Die Messung wird damit aber auch sensitiv für langreichweite Wechselwirkungen. Zur Verbesserung der Abbildung der Probenkorrugation muss die Sensitivität für die kurzreichweite Wechselwirkung erhöht werden, was nur mit kleinen Schwingungsamplituden des Sensors möglich ist [34, 35]. Eine Lösung dieses Problems stellt der qPlus-Sensor von *Gießibl* dar [36]. Der qPlus-Sensor verwendet eine Quarz-Stimmgabel hoher Güte aus gewöhnlichen Uhren. Diese wird mit einer Zinke auf ein Substrat aufgeklebt, sodass die Geometrie der eines Federbalkens entspricht (siehe Abb. 2.7). An die freie Zinke wird die Rastersondenspitze angeklebt. Quarz-Stimmgabeln haben eine zum Vergleich mit bis dahin üblichen Kraft-Sensoren sehr hohe Federkonstante (Stimmgabel Typ 158 - wie in dieser Arbeit verwendet:  $k = 1,8 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ ). Daher kann dieser Sensor selbst bei kleinen Schwingungsamplituden ( $< 1 \text{ \AA}$ ) im Bereich der kurzreichweiten chemischen Kräfte stabil betrieben werden und die Berechnung der Kraft gemäß Gl. 9 erfolgen. Mit dem qPlus-Sensor war es erstmals möglich, die reaktive Si(111)-(7x7)-Oberfläche in einem Rasterkraftmikroskop mit atomarer Auflösung abzubilden [36].

Weitere Vorteile des qPlus-Sensors sind:

## 2.2 Das Rasterkraftmikroskop



**Abbildung 2.7: Der qPlus-Sensor.** a) Das Ursprungsdesign des qPlus-Sensors nach Gießibl. b) Die Abbildung der Si(111)-(7x7)-Oberfläche wurde in der Rasterkraftmikroskopie erstmals durch den qPlus-Sensor möglich. (Abb. aus [36])

**Hohe Resonanzfrequenz:** Aufgrund der Härte von Quarz haben die Quarz-Sensoren sehr hohe Resonanzfrequenzen. Dieser Umstand kann das Detektorrauschen positiv beeinflussen (siehe Abschnitt 2.2.2).

**„Self Sensing“:** Quarz ist piezoelektrisch. Die Schwingung des Quarz-Sensors erzeugt daher eine Wechselspannung, welche direkt zur Frequenzmessung verwendet werden kann.

**Leichte Kontaktierung:** Durch die Verwendung kommerzieller Stimmgabeln aus Uhren ist die Kontaktierung des Quarzes bereits durchgeführt und kann sehr leicht verdrahtet werden.

**Leitfähige Spitzen:** Die Rastersondenspitze ist nicht integraler Bestandteil des Sensors, sodass auch leitfähige Spitzen an der freien Zinke angebracht werden können.

Der in dieser Arbeit verwendete qPlus-Sensor entspricht im wesentlichen dem in der Abb. 2.7a gezeigten Design. Die Spitze wurde jedoch nicht über eine Elektrode der Stimmgabel kontaktiert, sondern mit einem separaten Golddraht [37].

## 2.2.5 Kräfte

Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe resultiert aus einer Überlagerung von verschiedenen Arten von Kräften. Diese sind unterscheidbar in ihrer Reichweite und Ursprung. Im Allgemeinen kann man die Kräfte wie folgt klassifizieren:

### Elektrostatische Kraft

Das System Spitz-Vakuum-Probe kann als Kondensator mit Kapazität  $C$  beschrieben werden, an dem die Spannung  $U_{\text{Bias}}$  angelegt ist. Da die Austrittsarbeiten von Spitz und Probe im Allgemeinen verschieden sind, ist die Spannung effektiv [38]:

$$U = U_{\text{Bias}} - \frac{\Delta\Phi}{e}, \quad (10)$$

wobei  $\Delta\Phi = \Phi_P - \Phi_S$  die Differenz der lokalen Austrittarbeiten (LCPD) von Probe und Spitz ist. Nach *Coulomb* ist die Elektrische Energie  $E = \frac{1}{2} \cdot CU^2$  [39]. Daraus folgt für die elektrostatische Kraft:

$$F_{\text{el}} = -\frac{\partial}{\partial z} E = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} \left( U_{\text{Bias}} - \frac{\Delta\Phi}{e} \right)^2 \quad (11)$$

Der Vorfaktor  $\frac{dC}{dz}$  ist bestimmt durch die Geometrie der Spitz und dem Abstand zwischen Spitz und Probe [40].

### Magnetische Kraft

Magnetische Kräfte spielen in der Rasterkraftmikroskopie dann eine Rolle, wenn Spitz und Probe magnetische Eigenschaften haben. Ist  $\vec{m}$  das magnetische Moment der Spitz und  $\vec{H}$  das Streufeld der Probe, dann ist die magnetische Kraft [41]:

$$F_{\text{mag}} = \mu_0 \cdot \vec{m} \left( \nabla \vec{H} \right), \quad (12)$$

wobei  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante ist. Dieser Zusammenhang findet Anwendung im Magnetischen-Kraftmikroskop

## 2.2 Das Rasterkraftmikroskop

(MFM) [42]. Mit diesem ist es möglich, magnetische Eigenschaften auf atomarer Skala zu untersuchen [43, 44].

### Chemische Kraft

Die Reichweite der chemischen Kraft ist im Vergleich zu allen anderen Kräften am geringsten. Bei genügend kleinen Abständen können diese zur chemischen Bindung führen [45]. Diese kann im wesentlichen ionisch, komplex, kovalent, metallisch sein und auch auf der van-der-Waals Wechselwirkung beruhen [46]. Im NC-AFM sind die Abstände zwischen Spitze und Probe in der Regel nicht so klein, dass es zur chemischen Bindung kommt. Allerdings spielen chemische Kräfte eine Rolle, wenn die Abbildung mit einer funktionalisierten Spitze zur drastischen Erhöhung der Auflösung durchgeführt wird (siehe Abschnitt 2.2.7).

### Van-der-Waals Kraft

Die van-der-Waals Wechselwirkung hat einen besonderen Stellenwert. Im Gegensatz zu allen anderen Wechselwirkungen ist sie immer präsent. Oft tritt sie aber in den Hintergrund, wenn sie von anderen Wechselwirkungen überlagert wird. Es gibt verschiedene Ursachen, die zur vdW-Wechselwirkung führen. Diese lassen sich folgendermaßen unterteilen [45]:

- Keesom-Wechselwirkung: Wechselwirkung zwischen (permanenten) Dipolen
- Debye-Wechselwirkung: Dipolinduzierte Wechselwirkung mit z.B. nichtpolarem Molekül
- London-Wechselwirkung: Wechselwirkung von Ladungsfluktuationen

Letztere wird oft auch im engeren Sinne als van-der-Waals Wechselwirkung verstanden.

Geometrie	van-der-Waals Wechselwirkung	
	Energie	Kraft
Zwei Atome oder kleine Moleküle	$-\frac{C}{r^6}$	$-6\frac{C}{r^7}$
Zwei Oberflächen	$-\frac{A}{12\pi r^2}$	$-\frac{A}{6\pi r^3}$
Zwei Makromoleküle (Radien $R_1, R_2$ )	$-\frac{A}{6r} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$	$-\frac{A}{6r^2} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$
Makromolekül und Oberfläche	$-\frac{AR}{6r}$	$-\frac{AR}{6r^2}$

**Tabelle 2.1: Van-der-Waals Energie und Kraft für verschiedene Geometrien.** Es sind  $r$  der Abstand zwischen den Wechselwirkungspartnern,  $R_i$  ihre radiale Ausdehnung und  $A$  die Hamaker Konstante. (Daten aus [45])

Die vdW-Wechselwirkungsenergie zwischen zwei identischen Atomen mit Abstand  $r$  ist gegeben durch [47]:

$$W(r) = -\frac{C}{r^6}, \quad (13)$$

$$\text{wobei } C = \frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 I}{(4\pi\epsilon_0)^2}$$

Es sind  $C$  die London Konstante,  $\alpha_0$  die Polarisierbarkeit,  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante und  $I$  die Ionisierungsenergie eines Atoms. Unter Annahme von Additivität lassen sich mit Gl. 13 für verschiedene Geometrien der Wechselwirkungspartner die Energie und die daraus resultierende Kraft berechnen<sup>3</sup> [48]. Einige Beispiele sind in Tab. 2.1 gezeigt.

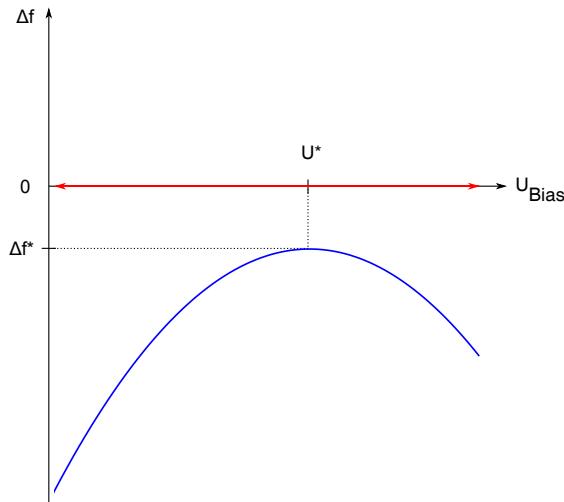
<sup>3</sup> Die London Konstante wird im allgemeinen Fall aus der Teilchenzahl  $N$  der Wechselwirkungspartner und den Konstanten  $a$  und  $b$  der van-der-Waals Gleichung berechnet [45].

## 2.2 Das Rasterkraftmikroskop

Im realen Experiment sind oft verschiedene Geometrien vermischt, weshalb die Abstandsabhängigkeiten nicht mehr einfachen Potenzgesetzen folgen. Die van-der-Waals Kraft ist im Allgemeinen attraktiv und sowohl kurz- als auch langreichweitig.

### 2.2.6 Kelvin-Kraft-Mikroskopie

Mit dem Rasterkraftmikroskop können die lokalen Unterschiede in den Austrittsarbeiten  $\Delta\Phi$  (LCPD) der Probe durch Messung der elektrostatischen Wechselwirkung bestimmt werden [38, 49]. Zur Messung der LCPD an einem bestimmten Punkt



**Abbildung 2.8: Bestimmung der LCPD über einem besimmtten Punkt der Probe.** Die Spannung  $U_{\text{Bias}}$  zwischen Spalte und Probe wird variiert und dabei  $\Delta f$  aufgezeichnet. Der Graph von  $\Delta f(U_{\text{Bias}})$  ist eine Parabel mit dem Scheitel bei der Position  $(U^*|\Delta f^*)$ .

$P(x_0, y_0, z_0)$  über der Probe wird die Spannung  $U_{\text{Bias}}(t)$  variiert und das  $\Delta f$ -Signal aufgezeichnet. Lässt sich die Gesamtkraft  $F$  darstellen als  $F(U) = F_{\text{el}}(U) + F^*$ , gilt für die elektrostatische

## 2.2.7 Spitzenfunktionalisierung

Kraft:

$$F_{\text{el}}(U_{\text{bias}}) = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} \left( U_{\text{Bias}} - \frac{\Delta\Phi}{e} \right)^2$$

Mit der Gl. 8 ist die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  gegeben durch:

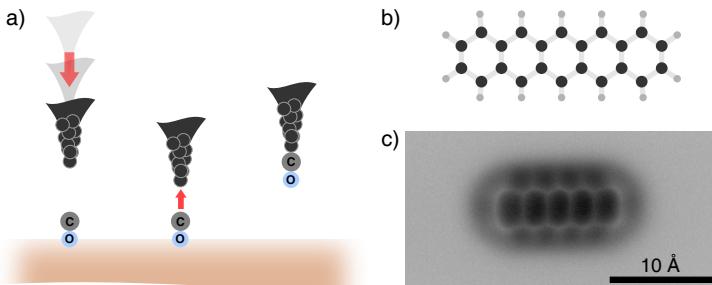
$$\Delta f(U_{\text{Bias}}) = -\frac{f_0}{4k_0} \frac{d^2C}{dz^2} \left( U_{\text{Bias}}(t) - \frac{\Delta\Phi}{e} \right)^2 + \Delta f^*, \quad (14)$$

wobei  $\Delta f^* = \frac{f_0}{2k_0} \cdot \frac{\partial}{\partial z} F^*$  die nicht-elektrostatischen Beiträge zur Wechselwirkung erfasst. Der Graph von Gl. 14 entspricht einer Parabel deren Scheitel sich bei der Position  $(U^*|\Delta f^*)$  befindet (siehe Abb. 2.8). Demnach ist die LCPD am Punkt  $P$  gegeben durch  $\Delta\Phi = e \cdot U^*$ .

### 2.2.7 Spitzenfunktionalisierung

Um eine drastische Erhöhung der Auflösung im AFM zu erreichen, muss die Rastersondenspitze funktionalisiert werden. Die Funktionalisierung mit einem Kohlenmonoxid-Molekül (CO) präsentierte Gross et al. in Ref. [50]. Dazu wurde CO-Gas in geringen Mengen in das UHV-System eingeleitet, sodass vereinzelt CO-Moleküle auf der Probe adsorbierten. Die Metallspitze wird durch Aufpicken eines Moleküls funktionalisiert (siehe Schema in Abb. 2.9a). Das CO-Molekül bindet idealerweise am Scheitel der Spitze. Bei hinreichend kleinen Abständen zwischen CO-Spitze und einem auf der Probe adsorbierten Molekül überlappen deren Wellenfunktionen und es kommt zur Abstoßung aufgrund des Pauli Prinzips [51]. Die Ausdehnung der Wellenfunktionen des CO ist lateral sehr begrenzt. Dieser Effekt führt zu einer drastischen Erhöhung der Auflösung und es kann die geometrische Struktur des adsorbierten Moleküls abgebildet werden (siehe Abb. 2.9). Da die Molekülorbitale räumlich exponentiell abfallen, nimmt die Pauli Abstoßung ebenfalls exponentiell ab und führt somit zu einer deutlichen Steigerung des Kontrastes [52]. Neben CO wurden beispielsweise auch Xe,

## 2.2 Das Rasterkraftmikroskop



**Abbildung 2.9: Funktionalisierung der Spitze.** a) Mit der Metallspitze wird ein einzelnes CO-Moleköl von der Probenoberfläche aufgenommen. Dieses bindet in länglicher Ausrichtung an die Metallspitze. b) Kugelmodell von Pentacen ( $C_{22}H_{14}$ ). c) AFM-Bild eines einzelnen Pentacen-Moleküls auf einer  $NaCl/Cu(111)$ -Oberfläche abgebildet mit einer CO-Spitze.

Br und Cl zur Spitzfunktionalisierung verwendet [53]. Diese Methode birgt den Nachteil, dass das Kraftfeld der Probe das Atom bzw. Moleköl an der Spitze auslenkt und die Abbildungen verzerrt wirken. Eine geeignete Methode, um solche Bilder zu korrigieren wird in Kapitel 7 vorgestellt.

### 2.2.8 Einige Publikationen aus dem Gebiet der NC-AFM

Eine kleine Auswahl an interessanten Arbeiten aus dem Gebiet der NC-AFM wird im folgenden kurz vorgestellt.

#### Chemische Struktur eines Moleküls

An einzelnen Pentacen-Molekülen zeigten Gross et al., dass es mit der Funktionalisierung der Spitze mit einem CO-Moleköl möglich ist, die einzelnen Atome und Bindungen des Moleküls Pentacen abzubilden [50]. DFT-Rechnungen zeigten, dass die Ursache für die drastische Erhöhung der Auflösung in der Pauli Abstößung der Orbitale von CO und Pentacen liegt [52].

## 2.2.8 Einige Publikationen aus dem Gebiet der NC-AFM

### Chemische Identifikation

*Sugimoto* et al. untersuchten die chemischen Kräfte in einer Legierung aus Blei, Zinn und Silizium. Diese Elemente bevorzugen identische Adsorptionsplätze auf der Oberfläche und sind chemisch ähnlich. Anhand von Kraftmessungen gelang es diese voneinander zu unterscheiden. [54]

### Molekularer Schalter

Mit einem NC-AFM konnten *Loppacher* et al. die intramolekulare Konformation eines Cu-TBPP Molekül verändern. Dabei konnte ein DBP-Bein des Moleküls in zwei verschiedene stabile Stellungen rotiert werden und somit ein molekularer Schalter realisiert werden. Zudem wurde die benötigte Energie zur „Betätigung“ dieses Schalters gemessen. Sie ist im Vergleich zu herkömmlichen Transistoren um vier Größenordnungen kleiner [55].

### Laterale Manipulation einzelner Atome

Die Möglichkeit einzelne Atome und Moleküle auf atomarer Skala zu manipulieren ist vom STM bekannt. *Sugimoto* et al. zeigten dies nun auch mit dem AFM: Auf der Ge(111)-c(2x8)-Oberfläche wurden einzelne Zinn-Atome lateral manipuliert und so künstliche Strukturen angelegt [56].

### Vertikale Manipulation einzelner Atome

Auf einer Sn/Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Oberfläche demonstrierten *Sugimoto* et al. die vertikale Manipulation eines einzelnen Atoms: Sie näherten die Spitze so nahe an ein Sn-Probenatom, dass das Si-Atom der Spitze und das Sn-Probenatom ihre Plätze (reversibel) tauschten. [57].

## 2.2 Das Rasterkraftmikroskop

### Die Kraft zur Manipulation eines Atoms auf einer Oberfläche

Wie groß sind die Kräfte, die beim Manipulationsvorgang eines Atoms auf einer Oberfläche auftreten? *Ternes* et al. bestimmten dazu sowohl die vertikalen als auch die lateralen Kräfte, die notwendig waren, um ein einzelnes Co-Atom auf einer Pt(111) und einer Cu(111)-Oberfläche zu bewegen. Aus den Daten wurde zudem die Potentiallandschaft der Spitz-Probe Wechselwirkung berechnet [58].

### Messung der Austauschwechselwirkung

Unter Verwendung eines Rasterkraftmikroskops mit magnetischer Spitze wurden von *Kaiser* et al. die Austauschwechselwirkung gemessen: Mit einem externen Magnetfeld wurde die Polarisation der Spitze so optimiert, dass die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins des Frontatoms der Spitze und dem nächstgelegenen Probenatom gemessen werden konnte [59].

## 3 Aufbau eines qPlus-Rasterkraftmikroskops

In den nachfolgenden Abschnitten wird der Aufbau des Tieftemperatur-Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskops (LT-STM/AFM) dokumentiert. Zu Anfang wird das diesem Projekt zugrundeliegende Konzept erläutert. Ebenso wird auch auf die auftretenden Probleme eingegangen.

### 3.1 Konzept

Zur Zeit der Planungsphase waren zwar LT-STM/AFMs kommerziell verfügbar, deren Performance war jedoch mit Hinblick auf die angedachten experimentellen Projekte noch nicht ausreicht. Da das bereits vorhandene LT-STM von Createc mit einem in der Arbeitsgruppe entwickelten Tieftemperatur-Vorverstärker ausgezeichnete experimentelle Bedingungen aufwies, sollte die Implementierung der Kraftdetektion in eine solchen Anlage erfolgen [60, 61]. Deshalb wurde folgendes Konzept erarbeitet:

**Implementierung der Kraftdetektion:** Basierend auf dem Design von Gerhard Meyer (IBM Zürich) soll die Kraftdetektion mittels qPlus-Sensor in ein LT-STM der Fa. Createc implementiert werden [36].

**Entwicklung des Vorverstärkers:** Das Design der Vorverstärker für AFM und STM soll in der Arbeitsgruppe entwickelt werden, da diese zur Reduktion des thermischen Rauschens an das Helium-Bad angekoppelt werden sollen.

**Kompatibilität:** Das Design der Geräte zur Probenpräparation (Verdampferquellen, Quarzwaagen, usw.) soll vom STM

### *3.2 Inbetriebnahme des UHV-Systems*

übernommen werden, um eine Austauschbarkeit zwischen den Anlagen zu gewährleisten.

**Aufbau:** Der Aufbau der Anlage soll von Grund auf innerhalb der Arbeitsgruppe erfolgen. Dadurch sollen eigenständige Reparaturen und Optimierungen der elektronischen und mechanischen Komponenten erleichtert bzw. ermöglicht werden.

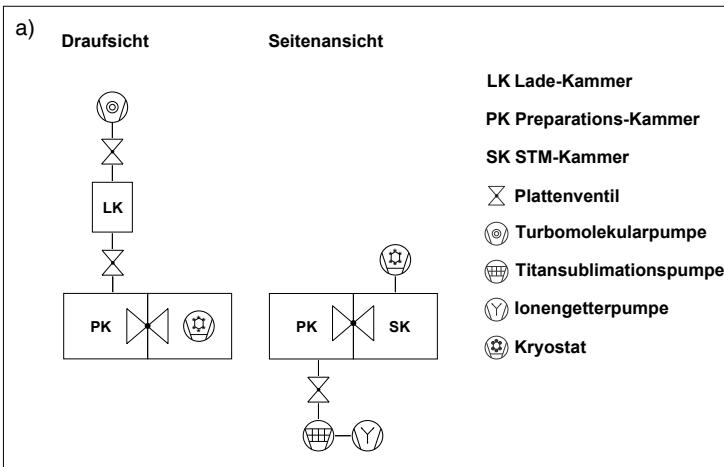
## **3.2 Inbetriebnahme des UHV-Systems**

Das Ultrahochvakuum-System der Firma Createc besteht aus drei durch Plattenventile abtrennbare Edelstahlkammern. An diesem wird das Pumpensystem bestehend aus Turbomolekular-, Titansublimations-, Ionengetterpumpe zur Erzeugung von UHV sowie der Kryostat angeflanscht (siehe Abb. 3.1).

Das Kammernsystem wurde vor Ort zunächst mit Aceton und Ethanol intensiv gereinigt. Nach Anschluss und Inbetriebnahme des Pumpensystems, des Quadrupolmassenspektrometers (QMS) und Blindflanschen der restlichen Anschlüsse wurde die Anlage bei ca. 200°C über einen Zeitraum von mehreren Tagen ausgeheizt, um die letzten Rückstände zu beseitigen. Nach Abkühlen der Anlage auf Zimmertemperatur erfolgte eine Überprüfung des erreichten Enddrucks mit dem UHV-Messsystem und dem QMS mit dem Ergebnis, dass der Druck zu hoch war.

### **Problembehebung beim UHV-System**

Mit dem QMS konnten Kohlenwasserstoffverbindungen nachgewiesen werden. Es wurde vermutet, dass Schmierstoff, mit dem diverse Schrauben behandelt worden waren, in die Kammer gelangt war. Die betroffenen Flansche wurden daher wieder geöffnet und gereinigt. Nach einer weiteren Ausheizprozedur konnte



**Abbildung 3.1: UHV-System.** a) Schematischer Aufbau des UHV-Systems. b) Die Anlage ist soweit aufgebaut, dass UHV erzeugt werden kann.

### *3.3 Installation der Infrastruktur des Kryostaten*

keine Verbesserung festgestellt werden. Daraufhin wurden die Teilkammern durch Abtrennung mit den Plattenventilen separat untersucht. Dies erbrachte allerdings kein klares Ergebnis. Schließlich wurden alle Oberflächen und Schweißnähte des gesamten UHV-Systems kontrolliert. Dabei wurde eine verunreinigte Schweißnaht im Innern der Ionengetterpumpe entdeckt. Außerdem wurde ein Defekt bei allen drei Messcontrollern festgestellt. Nach Austausch dieser Geräte war die Anlage UHV tauglich. Der Stand der Aufbauarbeit nach erfolgreichem UHV-Test ist in Abb. 3.1 zu sehen.

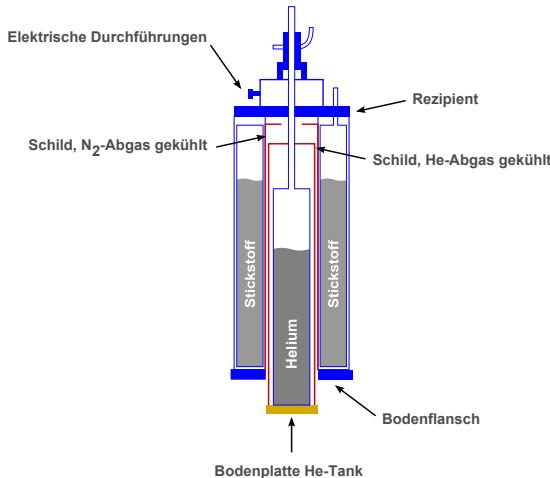
## **3.3 Installation der Infrastruktur des Kryostaten**

Um Experimente bei tiefen Temperaturen durchführen zu können, wurde ein Helium-Badkryostat mit folgenden Spezifikationen beschafft:

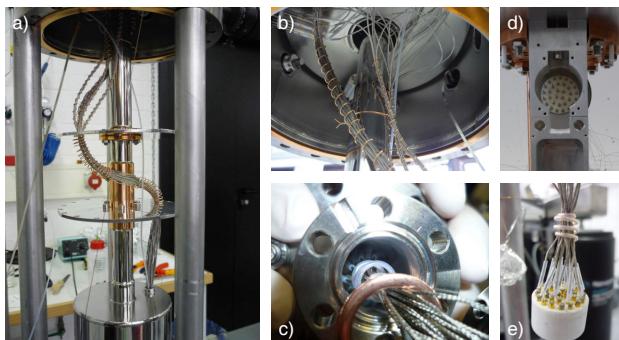
- **UHV-Ausführung**
- **Stickstoff-Tank** aus Edelstahl, ca. 15 l Inhalt mit internem Schild aus Kupfer, thermischen Abfangungen
- **N<sub>2</sub>-Zwischenschild** aus Aluminium, um Stickstofftank angeordnet, aktiv gekühlt mit N<sub>2</sub>-Abgas
- **Helium-Tank** mit ca. 4 l Inhalt und vergoldetem Bodenflansch aus Kupfer zur Montage des Mikroskops
- **He-Zwischenschild** aus Aluminium, um Helium-Tank angeordnet, aktiv gekühlt mit He-Abgas

Der schematische Aufbau des Kryostaten ist in Abb. 3.2 gezeigt. Der Kryostat wurde ohne Verkabelung und Anschlüsse geliefert und folgendermaßen ausgestattet (siehe dazu Abb. 3.3):

**Elektrische Konnektivität:** Es werden am Kryostatenkopf drei elektrische 10er und eine elektrische 32er UHV-Durchführungen angeschlossen. Durch die Aufteilung der Leistungen auf mehrere Durchführungen soll erreicht werden, dass



**Abbildung 3.2: Schema des Kryostaten.** Der He-Kryostat befindet sich innenliegend vom N<sub>2</sub>-Kryostat umgeben. Er ist durch verschiedene Schilde vom N<sub>2</sub>-Kryostaten abgeschirmt. Die Bodenplatte befindet sich im thermischen Kontakt mit dem Helium-Bad. An ihr wird das Mikroskop angebaut.



**Abbildung 3.3: Verkabelung des Kryostaten.** a) Verlegung der Edelstahlleitungen durch das Kryostaten-Gehäuse und dem He-Tank. b) Verkabelung im Kopf des Kryostatengehäuses und vakuumseitiger Anschluß an die 10er Durchführungen und c) an die 32er Durchführung. d) Aluminiumgehäuse mit elektrischer Schnittstelle und Vorverstärkergehäuse. e) Bündelung der Edelstahlleitungen in einer Macor-Buchse.

### *3.3 Installation der Infrastruktur des Kryostaten*

bestimmte Signale sich nicht stören: Die Außenelektroden der Coarse-Piezos sind ausschließlich in einer Durchführung zusammengefasst, sodass die Sägezahnspannung für den Rasterbetrieb nicht in andere Leitungen koppeln. Auch die Biasspannung, die Versorgung des Main-Piezo (Anregung AFM) sowie der Vorverstärker sind aus diesem Grund an jeweils unterschiedlichen Durchführungen angeschlossen. Details zur Verdrahtung sind im Verdrahtungsplan im Anhang A.1 zu finden.

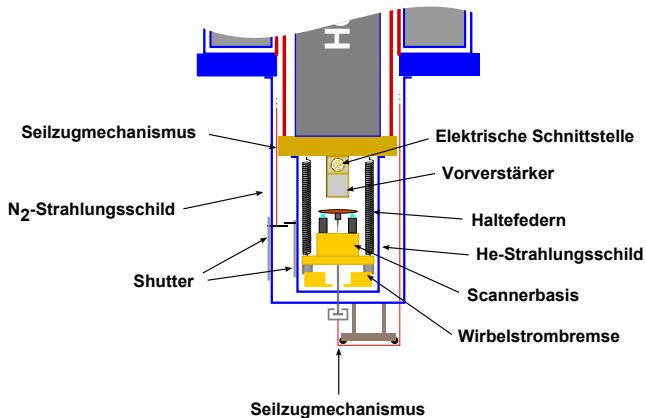
**Signalleitung im Kryostat:** Für die Signalübertragung im Kryostaten werden 31 doppeladrig Leitungen mit Metall schirmung verlegt. Aus mechanischen Gründen wurden Kabel aus Edelstahl verwendet. Durch die „twisted-pair“ Anordnung der Adern kann die kapazitive Kopplung von Signalen geeigneter Phasendifferenz minimiert werden.

**Elektrische Schnittstelle:** Unterhalb der Bodenplatte des He-Tanks wird eine Halterung zur Befestigung eines Steckers und des Vorverstärkers montiert. Diese ist aus Aluminium gefertigt, weshalb thermische Einträge durch die Kryostatenleitungen reduziert werden und das Vorverstärkergehäuse einen guten thermischen Kontakt an das He-Bad hat. Ein 32er Stecker fungiert als elektrische Schnittstelle zwischen den Kryostatenleitungen und der Verkabelung von Scanne reinheit und Temperaturdiode n.

Der Unterbau des Kryostaten beinhaltet folgende Komponenten (siehe Abb. 3.4):

**Mikroskop:** Die Scannereinheit, bestehend aus Sannerbasis und -kopf, wird an einem Federhaltesystem unter die Bodenplatte des Heliumtanks montiert. Eine Wirbelstrombremse unterhalb der Scannerbasis sorgt für die Dämpfung von Vibrationen des Mikroskops.

**Strahlungsschilde:** Zwei Strahlungsschilde werden über das Mikroskop gestülpt und an den Bodenflanschen der Tanks ge-



**Abbildung 3.4: Unterbau des Kryostaten.** Die Scannereinheit wird mittels Federhaltesystem an der Bodenplatte des He-Kryostaten befestigt. An den Tankböden montierte Schilde schirmen elektromagnetische Strahlung ab. Mit zwei Seilzugmechanismen können die Scannereinheit vertikal bewegt und die Shutter in den Strahlungsschilden bedient werden.

schraubt. Das innere Schild steht dann im thermischen Kontakt mit dem He-Bad und das äußere Schild mit dem N<sub>2</sub>-Bad. Dadurch wird der Eintrag von Wärmestrahlung in das Mikroskop von außen reduziert.

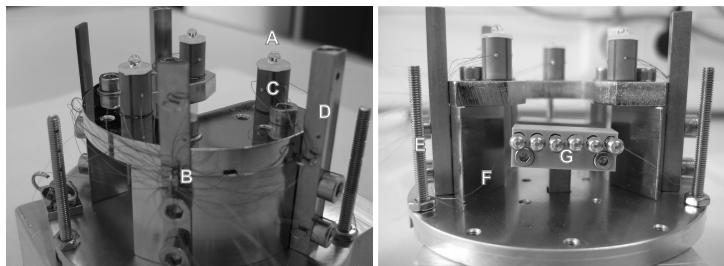
**Seilzugmechanismen:** Zum Transfer der Probe in das Mikroskop können zwei Shutter in den Strahlungsschilden mit einem Seilzug an der Oberseite des Kryostaten bedient werden. Die Konstruktion ist so beschaffen, dass kein thermischer Kontakt zwischen den Schilden besteht. Mit einem weiteren Seilzug kann das Mikroskop auf die Bodenplatte des He-Strahlungsschildes gezogen werden, um direkte thermische Ankopplung an das He-Bad zu bekommen und die richtige Höhe für den Probentransfer zu erreichen.

### 3.4 Aufbau der Scannerbasis

## 3.4 Aufbau der Scannerbasis

Die Einzelteile der Scannerbasis wurden von der Firma Createc gekauft. Der Zusammenbau wurde folgendermaßen durchgeführt<sup>1</sup>:

1. Einkleben der drei Röhren-Piezos auf U-Platte und zirkulare Ausrichtung der Frontelektroden auf einer optischen Bank.
2. Zentrieren und Einkleben der Saphirkugeln mittels Lochscheibe auf Piezooberseite als Auflagepunkte für den Scankopf.



**Abbildung 3.5:** Scannerbasis nach dem Design der Firma Createc.  
A) Saphirkugeln als Auflagepunkte für den Scankopf. B) Verkabelung der Piezos. C) Röhrenpiezo mit Vierfachunterteilung der Außenelektrode. D) Halterung für Transferspiegel. E) Befestigungsschraube für Federaufhängung. F) Verdrahtung für Biasspannung. G) Probenteller zur Aufnahme und elektrischer Kontaktierung der Probe.

3. Zusammenbau der Basisteile und Platzierung einer Si-Diode zur Temperaturmessung
4. Anpunkten von Führungsösen für die Verdrahtung

---

<sup>1</sup>Details zu verwendeten Piezos, Klebern und Drähten sind im Anhang zu finden.

5. Verdrahtung der Piezoelektroden und Dioden mit isolierten 25 µm Cu-Drähten
6. Installation der Federaufhängung
7. Befestigung eines Spiegels für den Probentransfer

Die nahezu fertige Scannerbasis ist in Abb. 3.5 zu sehen. Die Röhrenpiezos sind vierfachunterteilt, weshalb eine Auslenkung sowohl in  $x$  als auch in  $y$ -Richtung möglich ist. Mit der Si-Diode kann die Temperatur der Scannerbasis gemessen werden.

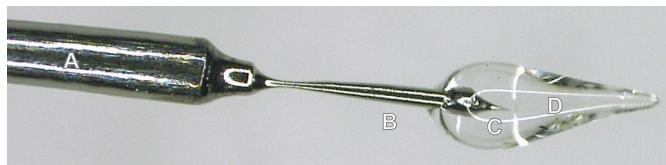
### 3.5 Herstellung von Rastersondenspitzen

Der qPlus-Sensor hat den Vorteil, dass mit diesem auch leitfähige Spitzen verwendet werden können. Dies ermöglicht zusätzlich den Betrieb des Sensors als STM. Daher war ein erster Ansatz, Wolfram-Spitzen zu verbauen, wie sie standardmäßig im STM zum Einsatz kommen [62],[63]. Die Spitzen müssen allerdings sehr dünn und kurz sein, um sie am qPlus-Sensor montieren zu können. Um dies zu erreichen, wurde ein Herstellungsverfahren entwickelt, das mehrstufige Ätzprozesse beinhaltet:

- Stufenweises elektrochemisches Ätzen in K<sub>2</sub>O<sub>H</sub>-Lösung:  
1. Glätten des Drahtmantels, 2. Reduzieren des Drahtdurchmessers, 3. Formen einer STM-Spitze.
- Konservierung der Spitze mit Heißwachs
- Abschneiden der Spitze durch Ätzen
- Transfer und Ankleben der Spitze an den Sensor

Eine Wachskonservierung schützt die Spitze vor Beschädigung. An ihr kann die Spitze mit einer Pinzette gefasst werden, um sie zum Ankleben zur Stimmgabe zu transportieren. Das Wachs kann restlos mit Aceton entfernt werden. Dieses Verfahren hat sich als erfolgreich erwiesen. Allerdings musste noch eine Alternative zum Entfernen der Oxidschicht von der Spitzenoberfläche

### 3.6 Fertigung von qPlus-Sensoren



**Abbildung 3.6: Herstellung einer Wolframspitze für den qPlus-Sensor.** A) Drahtoberfläche nach dem Glätten. B) End-Durchmesser nach mehreren Ätzschritten. C) Geätzte Spitze. D) Heisswachsfahne zum Schutz gegen Beschädigung.

gefunden werden. Das übliche Ausglühen der Wolframspitze im UHV würde den Sensor beschädigen und ist daher nicht möglich. Aufgrund der zeitlichen Verzögerung, die durch die Probleme während des Aufbaus der UHV-Anlage entstand, wurde dieses Projekt jedoch pausiert. In einer wesentlich einfacheren Methode wurden Spitzen aus einem  $25\mu\text{m}$  dicken Platin-Iridium-Draht hergestellt [64]: Das Spalten des Drahtendes wurde durch das schräge Abschneiden mit einer Haushaltsschere erreicht. Da die Oxidation von PtIr wesentlich unkritischer ist als bei Wolfram, lag die Attraktivität dieser Spitzen in der Einfachheit ihrer Herstellung begründet. In der Anwendung offenbarte sich leider, dass diese Spitzen nicht optimal sind: Nach dem Einbau eines neuen Sensors in die Anlage musste die Spitze sehr häufig und intensiv in die Metallprobe getaucht werden, um mit dem Substratmaterial eine atomar scharfe Spitze zu formen.

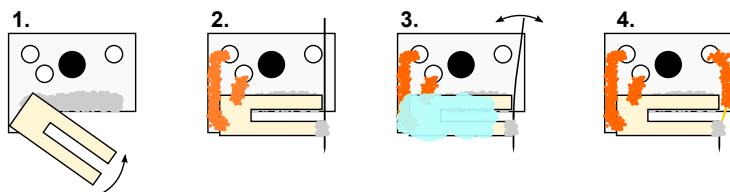
## 3.6 Fertigung von qPlus-Sensoren

In diesem Abschnitt wird die Vorgehensweise zur Anfertigung von qPlus-Sensoren erläutert. Das hier verwendete Design des qPlus-Sensors besteht aus: Keramiksubstrat mit vergoldeten Leiterbahnen, Quarz-Stimmgabel (Typ 158), Golddraht und PtIr-Spitze. Die Stimmgabeln wurden in einer gekapselten Bauform besorgt, in welcher sie auch in Uhren zur Verwendung

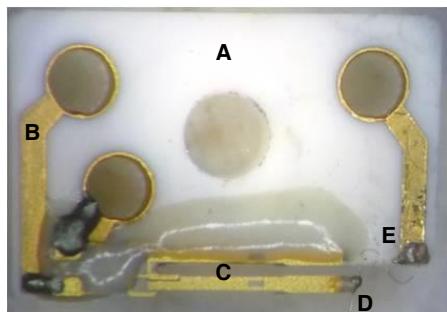
kommen. Daher muss zunächst die Schutzhülle mittels Feile entfernt werden. Anschließend wird die Stimmgabel in einer Dichlormethan-Lösung über mehrere Stunden eingelegt, um sie von der Gehäusehalterung zu trennen. Die Verwendung eines Ultraschall-Bades wird nicht empfohlen, da gelegentlich eine Ablösung der Goldelektroden beobachtet wurde. Der Zusammenbau des Sensors erfolgt unter einem Lichtmikroskop. Zur Positionierung wurden Spezial-Pinzetten und Kanülen verwendet. Eine Anleitung zur Fertigung eines Sensors ist im folgenden detailliert wiedergegeben (siehe dazu Abb. 3.7):

1. Der Auflagebereich der Quarz-Stimmgabel auf dem Substrat wird mit nichtleitendem Kleber benetzt. Der Kleber wird mittels Wärmestrahlung eines Lötkolbens gleichmäßig verteilt.
2. Die Stimmgabel wird zunächst auf dem Steg des Substrats abgelegt. Anschließend wird sie so gedreht, dass die obere Zinke eine Verbindung mit dem Kleber eingeht.
3. Der Kleber wird bei ca. 120 °C ausgehärtet.
4. Die PtIr-Spitze wird so auf das Substrat gelegt, dass der Schaft der Spitze Kontakt zur freien Zinke der Stimmgabel hat.
5. Ankleben der Spitze mit nichtleitendem Kleber bei ca. 120 °C.
6. Fixierung der freien Zinke mit aceton-löslichem Heißwachs.
7. Abbrechen des freien Drahtendes an der Klebestelle durch dynamisches Biegen unter einem Winkel von ca.  $\pm 30^\circ$ .
8. Herstellung der elektrischen Verbindung zwischen Spitze und Leiterbahn des Substrats mit Golddraht unter Verwendung eines leitfähigen Klebers.

### 3.6 Fertigung von qPlus-Sensoren



**Abbildung 3.7:** Bauanleitung eines qPlus-Sensors 1. Aufkleben der Stimmgabel. 2. Elektrische Kontaktierung der Elektroden und Ankleben der Spitze. 3. Überziehen der Stimmgabel mit Heißwachs und Kürzen des Spitzentrumpfes. 4. Entfernen des Wachses und elektrische Kontaktierung der Spitze.



**Abbildung 3.8:** Der qPlus-Sensor. A) Keramiksubstrat. B) Vergoldete Leiterbahn. C) Quarzstimmgabel. D) Rastersondenspitze. E) Golddraht. Ein vergleichbarer Sensor wurde für die Messungen in dieser Arbeit verwendet.

## 9. Restloses Entfernen des Wachses mit Aceton.

Einen fertigen Sensor zeigt Abb. 3.8. Ein vergleichbarer Sensor wurde für die Messprojekte dieser Arbeit verwendet.

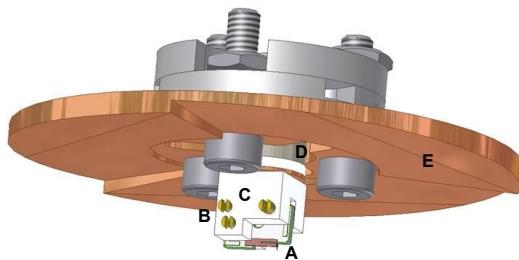
### 3.7 Der Scankopf

Der Scanner beruht auf dem *Besocke „beetle“* Design [65]: Eine Kupferscheibe weist unterseitig drei zirkular verlaufende Rampen auf (Rampring). Jede Rampe liegt auf einem Auflagepunkt (z.B. Saphirkugel) eines Röhren-Piezos auf. Die Elektroden der Piezos sind vierfach-unterteilt. Legt man an diese in gleicher Richtung eine Sägezahnspannung an, führen diese eine slip-stick Bewegung aus und der Scankopf bewegt sich in lateraler Richtung [66]. Bei zirkularer Ansteuerung der Piezoelektroden dreht sich der gesamte Rampring. Aufgrund der Rampen führt dies dazu, dass der gesamte Scankopf nach oben oder unten bewegt wird. Dies macht es möglich, den Abstand zwischen Rastersondenspitze und Probe zu ändern.

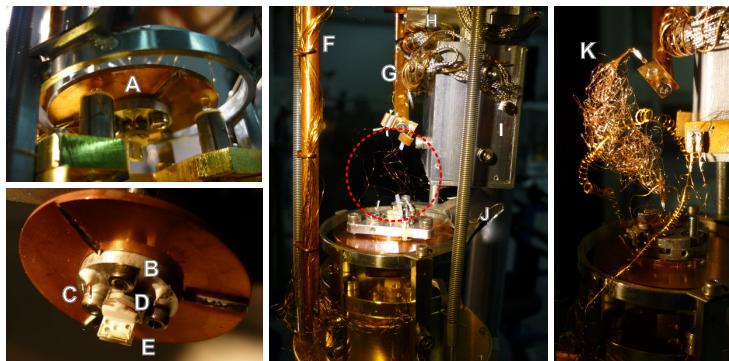
Das hier verwendete Design stammt von der Fa. Createc und wurde in einigen Aspekten abgewandelt. Es beinhaltet folgende Komponenten:

- qPlus-Sensor
- Macorhalter
- Gekürzter Röhrenpiezo zur Anregung des Sensors
- Elektrische Abschirmung zwischen Piezo und Halter
- Rampring
- Abdeckung mit Befestigungsmöglichkeit für den Transfer in die Scannerbasis
- Elektrische Durchführungen

### 3.7 Der Scankopf



**Abbildung 3.9:** Technische Zeichnung des ersten Scankopfes. A) qPlus-Sensor. B) Kupferschrauben. C) Macorhalter. D) Piezo zur Anregung des qPlus-Sensors. E) Rampring.



**Abbildung 3.10:** Der Scankopf. A) Rampring liegt in der Scannerbasis auf den Sapherkugeln auf. B) Distanzscheibe mit Aufnahme für Piezo. C) Elektrische Durchführungen für die STM- und AFM-Signale. D) Piezo zur Anregung des E) qPlus-Sensors. F) Piezo- und Diodenleitungen werden am Kühlfinger thermisch abgefangen. G) An einem weiteren Kühlfinger wird die Verdrahtung (rote Einrahmung) zwischen Rampring und Vorverstärker thermisch abgefangen. H) Elektrische Schnittstelle zwischen der Verdrahtung der Scannereinheit und den Kryostatenleitungen. I) Vorverstärkergehäuse. J) Transferspiegel. K) Erstes Design mit starker thermischer Ankopplung an das He-Bad.

In Abb. 3.9 ist das erste Design des Scankopfes zusehen. Der qPlus-Sensor wird in einem Macorhalter durch kupferne Miniaturschrauben fixiert und elektrisch kontaktiert. Da es nach dem Einkühlen auf kryogene Temperaturen zur Unterbrechung der elektrischen Kontakte kam, wurde die Halterung im weiteren Verlauf durch einen Macorwinkel ersetzt und der Sensor darauf aufgeklebt. Zur Durchführung der Signale von AFM und STM auf die Oberseite des Scankopfes wurden als elektrische Durchführungen Keramikrörchen mit Kupferdrahtkern eingeklebt (siehe Abb. 3.10). Zur mechanischen Anregung des Sensors wurde ein Röhrenpiezo mit einer Diamantsäge auf ca. 3 mm gekürzt und verbaut. Nach dem Einsetzen des Scankopfes in die Scannerbasis wurden die elektrischen Verbindungen zwischen Scankopf, elektrischer UHV-Schnittstelle und Vorverstärker hergestellt (siehe roter Einrahmung in Abb. 3.10).

### **Problembehebung beim Scankopf**

Die Ankopplung des Scankopfes an den Kryostaten erfolgte zunächst mit einem Geflecht aus 75 µm Kupferdrähten, um eine gute thermische Ankopplung an das He-Bad zu erzielen (siehe 3.10K). Nachdem die Beweglichkeit des Scankopfes bei tiefen Temperaturen eingeschränkt war, wurde die Zahl der Drähte und auch der Drahtdurchmesser auf 25 µm reduziert. Dies erbrachte jedoch keine Verbesserung. Da eine Problematik mit den Coarse-Piezos nicht auszuschließen war, erfolgte der Austausch der Piezos. Daraufhin funktionierte die Bewegung des Scankopfes bei N<sub>2</sub>-Temperatur einwandfrei, nicht aber bei He-Temperatur. Erst nachdem die Laufflächen des Ramprings nachpoliert wurden, war der Scanner aus mechanischer Sicht vollständig funktionstüchtig.

### 3.8 Elektronik

## 3.8 Elektronik

Die Steuer- und Messtechnik (luftseitig) der Anlage wurde von der Fa. Createc beschafft. Sie beinhaltet folgende Komponenten:

- Software „STMAFM 3.0“
- Steuerelektronik „LT-STM Elektronik“
- HV-Verstärker

Die elektrische Anbindung der Mess- und Steuerungstechnik an die Anlage erfolgt über vier Anschlussboxen am Kopf des Kryostaten. In diesen werden die Signale tiefpassgefiltert und

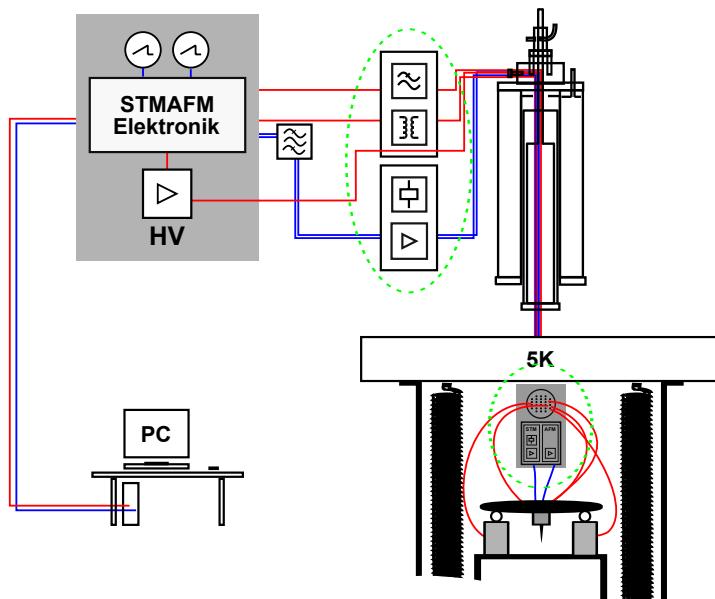


Abbildung 3.11: Vernetzung der elektrischen Komponenten der Anlage. Die umrandeten elektrischen Komponenten wurden in der Arbeitsgruppe entwickelt.

schließlich mit den Kryostatenleitungen bis zu einer elektrischen Schnittstelle (Macorbuchse) geführt oder direkt an den Vorverstärker angeschlossen. Von der elektrischen Schnittstelle ausgehend werden die Piezos und Temperatur-Dioden versorgt. Die elektrischen Durchführungen für die STM- und AFM-Signale werden direkt an den Vorverstärker angeschlossen. Siehe hierzu Abb. 3.10.

Die elektrischen Komponenten zur Verarbeitung der Signale von STM und AFM wurden in der Arbeitsgruppe entwickelt und aufgebaut. Diese sind:

1. **Vorverstärker:** Signalvorverstärkung der STM- und AFM-Signale und Messbereichswahl für STM im UHV, zum Betrieb bei kryogenen Temperaturen.
2. **Verstärker:** Nachverstärkung der STM- und AFM-Signale und Messbereichswahl für STM luftseitig, zum Betrieb bei Zimmertemperatur.

Im Vorverstärker ist die erste Verstärkerstufe zur Verarbeitung der Signale von STM und AFM, sowie ein Teil der Messbereichsfestlegung für das STM (Relaischaltung) enthalten. Er befindet sich im thermischen Kontakt mit dem He-Bad. Dadurch wird die Arbeitstemperatur der elektronischen Bauelemente gesenkt und das Johnson-Rauschen ( $I_{\text{eff}} \propto \sqrt{T}$ ) minimiert [67]. Die vorverstärkten Signale werden aus dem Kryostaten herausgeführt, nachverstärkt und bandpassgefiltert in die STMAFM-Elektronik eingespeist. Die Anregung des Sensors erfolgt durch einen Oszillatoren in der Steuerelektronik. Dieses Signal wird über eine Transformatorsschaltung eingekoppelt, um Störungen in der Netzspannung abzufangen. Eine Übersicht der Vernetzung der elektrischen Komponenten zeigt Abb. 3.11.

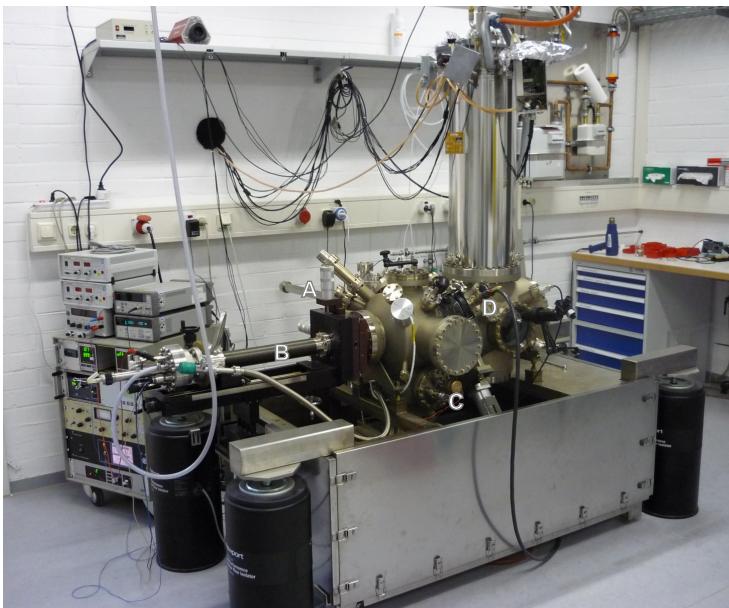
### *3.9 Ausrüstung der Anlage für die Probenpräparation*

## **3.9 Ausrüstung der Anlage für die Probenpräparation**

Neben der Fertigstellung des Kryostaten wurde die UHV-Anlage mit sämtlichen Geräten, die zur Probenpräparation notwendig sind, ausgerüstet:

- **Manipulator** mit Durchflußkryostat (Fa. VAB) und Mechanik zur Probenaufnahme (Fa. Createc) für Transfer der Probe von der Präparationskammer in den Kryostaten.
- **Transferstange** für Transfer der Probe zwischen Ladekammer und Präparationskammer.
- **Sputterkanone** zur Oberflächenbehandlung der Probe.
- **Gasdosiersystem** zur Dosierung von Sputtergas und anderen Gasen, z.B. CO, Xe.
- **Salzverdampfer** zur Bedampfung der Probe mit z.B. NaCl, RbI.
- **Mobile Verdampfer** Molekül-Verdampfer, Metallverdampfer.
- **Quartzwaagen** zur Bestimmung der Adsorptionsrate beim Aufdampfen von Salz, Molekülen, usw.

Die fertiggestellte Anlage ist in Abb. 3.12 zu sehen.



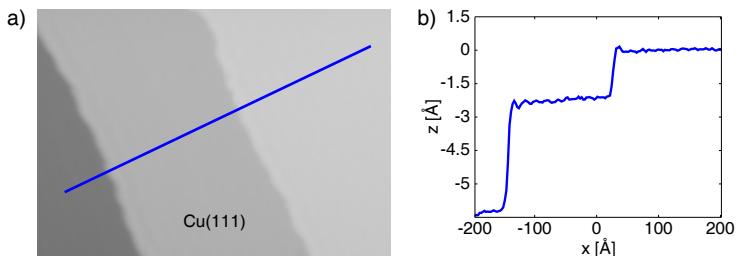
**Abbildung 3.12: Die fertiggestellte Anlage.** Die Anlage wurde für die Probenpräparation u.a. mit A) Transferstab. B) Manipulator. C) Salzverdampfer und D) Sputterkanone ausgerüstet.



## 4 Charakterisierung der Anlage

### 4.1 Test des Scanners

Nach dem Einbau in den Kryostaten wurde die Scannerbasis bei kryogenen Temperaturen getestet. Dazu wurde ein STM-Scankopf nach dem Createc-Design eingesetzt. Die Anlage wurde geschlossen und standardmäßig<sup>1</sup> über drei Tage bei 120°C ausgeheizt. Anschließend wurde der Kryostat eingekühlt, eine Cu(111)-Probe präpariert und in das Mikroskop transferiert. In Abb. 4.1 ist eines der ersten Topografie-Bilder der Anlage zu sehen. Es zeigt einen Ausschnitt einer Cu(111) Oberfläche mit zwei Stufenkanten. Die Auswertung dieser Daten zeigt, dass der



**Abbildung 4.1: Test des Scanners im Experiment.** a) Topografie einer Cu(111)-Oberfläche aufgenommen mit einem STM-Scankopf. b) Lienspektrum über zwei Stufenkanten. (STM-Referenz: 1,3 nA/90 mV)

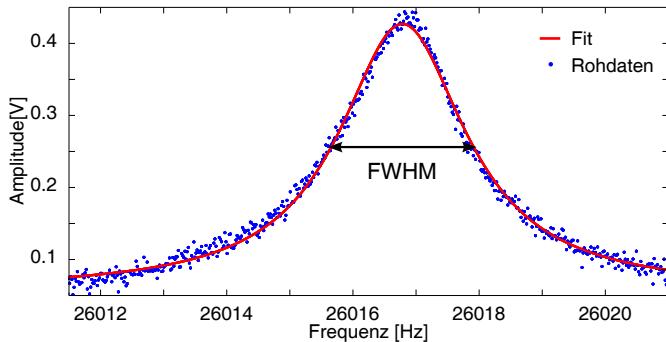
Scanner einwandfrei funktioniert. Anhand der Topografie-Bilder erfolgte auch das Eineichen der Piezokonstanten für tiefe Temperaturen.

<sup>1</sup>Ein Ausheizen über drei Tage stellt sicher, dass alle Teile der Anlage eine Temperatur über 100°C erreichen und somit sämtliches Wasser aus der Anlage entfernt wird.

#### 4.3 Eichung der Amplitude

### 4.2 Bestimmung der Güte

Nachdem das AFM betriebsbereit war, wurde die Güte des Sensors bei tiefen Temperaturen mittels Frequenzspektrum festgestellt. Die Amplitudenregelung wurde ausgeschaltet und das Spektrum knapp unterhalb der Resonanzfrequenz des Sensors bei konstanter Anregung gestartet. Eine exemplarische Resonanzkurve zeigt Abb. 4.2. Aus dieser wurde die Reso-



**Abbildung 4.2: Resonanz eines qPlus-Sensors bei tiefen Temperaturen.** Anhand der Resonanz des qPlus-Sensors wird seine Güte  $Q$  bestimmt.

nenzfrequenz zu  $f_0=26016,7\text{Hz}$  und die Halbwertsbreite zu  $\text{FWHM}=2,27\text{Hz}$  bestimmt. Daraus errechnet sich die Güte zu  $Q = \frac{f_0}{\text{FWHM}} \approx 11460$ .

### 4.3 Eichung der Amplitude

Die Oszillationsamplitude des Sensors wurde wie folgt eingeeicht: Der Sensor wird durch die AFM-Regelung bei einer definierten Amplitude der Anregungsspannung  $A_{\text{PLL}}^1$  zur Oszillation gebracht. Der Abstand zwischen Spitze und Probe liegt im Tunnelregime und der STM-Kanal befindet sich im Constant Current Mode. Das Anregungssignal wird nun geringfü-

gig um  $\Delta A_{\text{PLL}}$  verändert. Dadurch ändert sich der Tunnelstrom und die Piezospansnung wird um  $\Delta U$  nachgeregelt. Ist die Amplitude so groß gewählt, dass näherungsweise nur am unteren Umkehrpunkt der Oszillation Strom fließt, ist  $\Delta U$  proportional zu Amplitudenänderung  $\Delta A$ . Ein exemplarischer Datensatz zur Eineichung der Amplitude des Sensors ist in Tab. 4.1 gezeigt.

Piezospansnung		Amplitudenspannung	
$U_1$	$U_2$	$A_{\text{PLL}}^1$	$A_{\text{PLL}}^2$
-2,12 V	-2,07 V	4 V	3,9 V

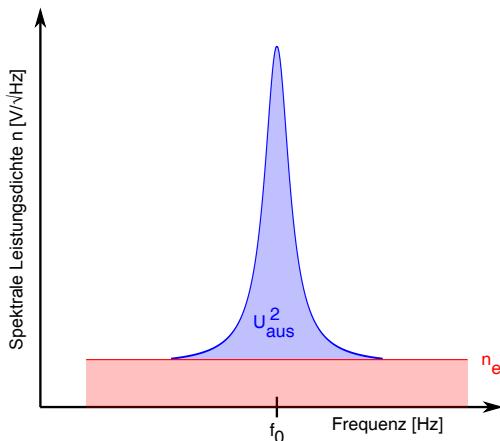
**Tabelle 4.1:** Datensatz zur Amplitudeneichung.

Aus diesen Daten und der kalibrierten Piezokonstante  $C_P^z = 6,4 \frac{\text{\AA}}{\text{V}}$  ergibt als Eichung für  $A_{\text{PLL}}$ :  $1 \text{ V} \hat{=} \frac{\Delta U}{\Delta A_{\text{PLL}}} \cdot C_P = 3,2 \text{ \AA}$ .

## 4.4 Auslenkungsrauschen

Um das Rauschen des AFM-Verstärkers zu bestimmen, wurde nach Eineichung der Amplitude die spektrale Leistungsdichte des Systems bestimmt [67]. Die relevanten Größen im Bereich der Resonanzfrequenz sind in Abb. 4.3 schematisch dargestellt. Es wird angenommen, dass das elektrische Rauschen des Verstärkers  $n_{\text{el}}$  im Bereich der Resonanzfrequenz konstant ist. Das AFM wurde bei einer definierten Amplitude angeregt. Dieses führt zu einer Resonanz in der spektralen Leistungsdichte bei der Frequenz  $f_0$ : Die (blaue) Fläche begrenzt durch die Resonanzkurve und  $n_{\text{el}}$  entspricht dem quadratischen Ausgangssignals des AFM-Verstärker  $U_{\text{aus}}^2$ , verursacht durch die Oszillation des Sensors bei seiner Resonanz. Das elektrische Rauschen wurde zu  $n_{\text{el}} \approx 35 - 40 \frac{\mu\text{V}}{\sqrt{\text{Hz}}}$  bestimmt. Bei einer Amplitude des qPlus-Sensors von  $A = 1 \text{ \AA}$  entspricht  $V_{\text{aus}} \approx 325 \text{ mV}$ . Die Sensitivität ist damit:  $S = \frac{V_{\text{aus}}}{A} = 0,325 \frac{\text{V}}{\text{\AA}}$ . Daraus lässt sich die

#### 4.5 Sensitivität des AFMs



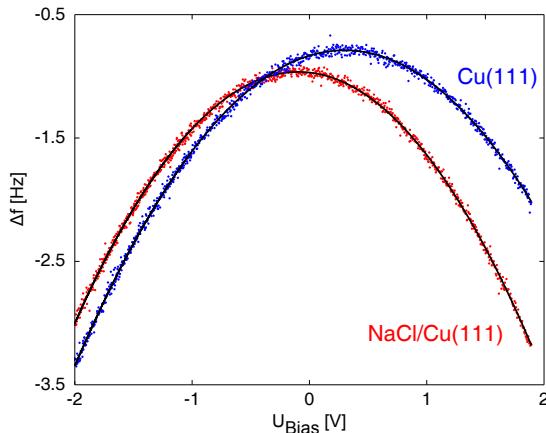
**Abbildung 4.3: Bestimmung der Auslenkungsrauschkenngrößen.** Aus der elektrischen Rauschdichte des Verstärkers  $n_{el}$  und dem Signal des qPlus-Sensors  $U_{aus}^2$  wird die Auslenkungsrauschkenngröße  $n_a$  berechnet.

Auslenkungsrauschkenngröße  $n_a$  bestimmen:

$$n_a = n_{el} \cdot \frac{1}{S} \leq 12 \frac{\text{fm}}{\sqrt{\text{Hz}}}$$

#### 4.5 Sensitivität des AFMs

Das Rauschen im  $\Delta f$ -Signal wurde z.B. anhand von KPFM-Spektren über einer Cu(111) und NaCl/Cu(111)-Oberfläche bestimmt [68]. Die Spannung wurde dazu im Bereich von -2 V bis +2 V kontinuierlich verändert und dabei das  $\Delta f$ -Signal bei konstanter Höhe und einer Spektrumsdauer von 20 s aufgezeichnet. Die Güte Q des Sensors betrug ca. 11460 bei einer Resonanzfrequenz von 26,017 kHz. Die Daten wurden parabolisch angefittet und der RMS-Fehler zu 30 mHz bestimmt (siehe Abb. 4.4). Aus Gl. 8 folgt, dass unter obigen Bedingungen ein Kraftgradient von ca.  $10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}$  detektiert werden kann.

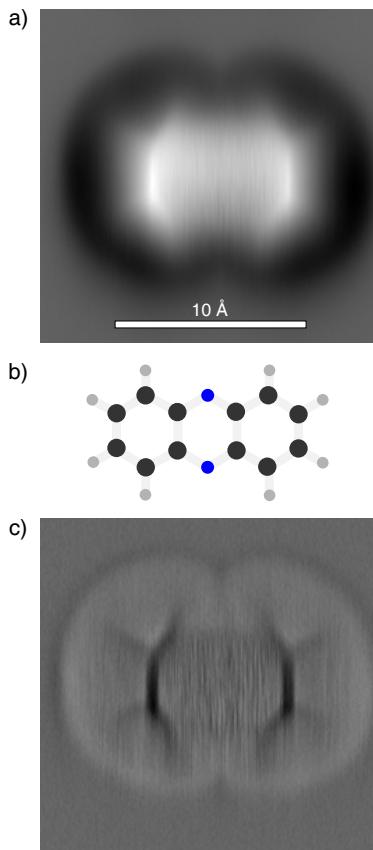


**Abbildung 4.4: Bestimmung des Rauschens im  $\Delta f$ -Signal.** Mittels KPFM-Spektren über einer Cu(111)- und einer NaCl/Cu(111)-Oberfläche wurde das Rauschen in  $\Delta f$  bestimmt. (STM-Referenz: 3,2 pA/-250 mV, A=0,45 Å)

## 4.6 Qualitative Beurteilung der AFM-Performance

Um die geometrische Struktur eines Moleküls auflösen zu können, ist, wie im Abschnitt 2.2.7 beschrieben, das Funktionalisieren der Spitze notwendig. In der Abb. 4.5 ist eines der ersten hochauflösenden Bilder zusehen, die mit dem neuen Rasterkraftmikroskop aufgenommen wurden. Es zeigt ein einzelnes Phenazin-Molekül ( $C_{12}H_8N_2$ ). In diesem Fall war die Spitze mit einem Cl-Atom der NaCl-Oberfläche funktionalisiert worden. In dem Bild sind die Atompositionen und Bindungen des Moleküls sehr klar erkennbar. Diese Qualität des Bildes spricht für eine herausragende Performance des Rasterkraftmikroskops.

#### 4.6 Qualitative Beurteilung der AFM-Performance



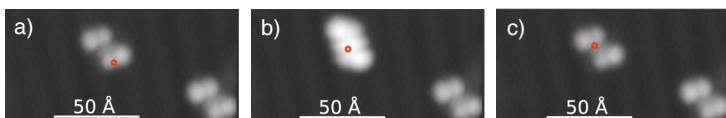
**Abbildung 4.5:** Hochauflösendes AFM-Bild eines einzelnen Phenazin-Moleküls. a)  $\Delta f$ -Bild konstanter Höhe eines einzelnen Phenazin-Moleküls. Die Spitze ist mit einem Cl-Atom funktionalisiert. b) Kugelmodell von Phenazin. c)  $\Delta f$ -Bild Laplace-gefiltert.

## 5 Erste Experimente

Im folgenden werden die beiden ersten Projekte, die mit der neu aufgebauten Anlage realisiert und bereits veröffentlicht wurden, kurz vorgestellt.

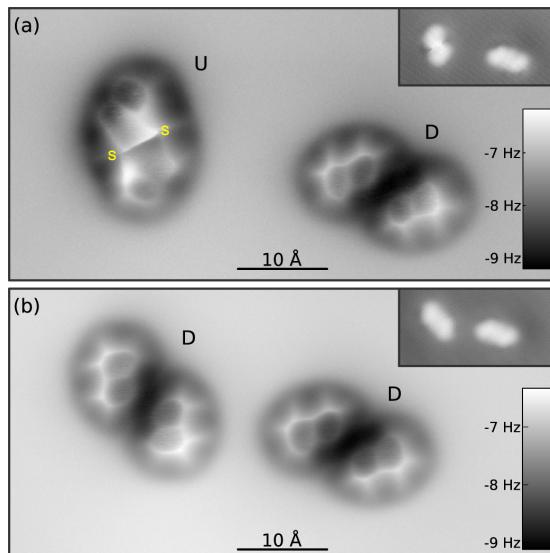
### 5.1 Bestimmung der Konfigurationen des DBTH-Moleküls

Pavliček et al. untersuchten auf der NaCl/Cu(111)-Oberfläche das Molekül Dibenzo[a,h]thianthrene (DBTH) [69, 70]. In den Experimenten mit dem STM wurde festgestellt, dass zwei unterschiedliche Konfigurationen des DBTH existieren. Mit inelastischer Anregung konnte zwischen beiden hin und her geschaltet werden (Abb. 5.1). Über die strukturellen Unterschiede konnte mit dem STM jedoch keine Aussage getroffen werden. Deshalb wurden mit dem AFM die geometrische Struktur beider Konfigurationen untersucht (Abb. 5.2). Das Experiment ergab: Die DBTH Moleküle sind entlang der Achse, die beide Schwefelatome bilden, gefaltet. Die Konfigurationen unterscheiden sich im Faltungswinkel. So zeigen in der einen Konfiguration die S-



**Abbildung 5.1:** Schalten zwischen zwei verschiedenen Konfigurationen des DBTH-Moleküls. a) Zwei DBTH-Moleküle mit der gleichen Konfiguration. b) Durch inelastische Anregung mit dem STM an der Position des Kreises wird das eine Molekül in die andere Konfiguration gebracht. c) Dieser Vorgang ist reversibel. (Abb. aus [69])

## 5.2 Charakterisierung einer Molekül-Metal-Molekül Brücke



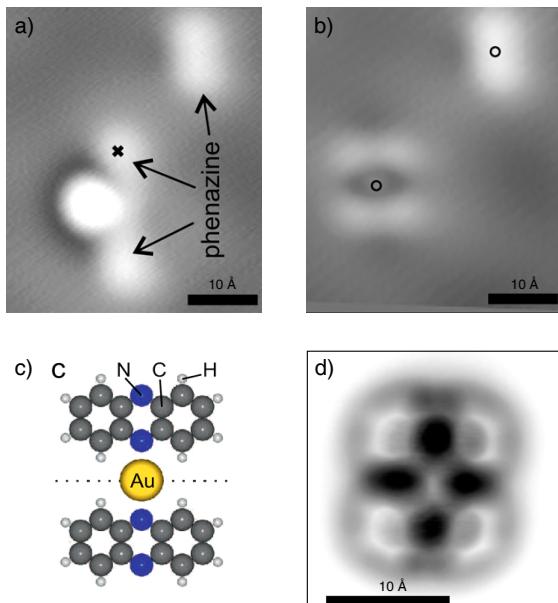
**Abbildung 5.2: AFM-Bilder der beiden DBTH-Konfigurationen.**  
a) Zwei DBTH Moleküle liegen in den Konfigurationen U und D vor. Bei U zeigt die Achse, auf der sich die S-Atome befinden, aufwärts, bei D abwärts. b) Durch inelastische Anregung wird das eine Molekül von der U in die D Konfiguration gebracht: Es tritt strukturell eine Änderung des Faltungswinkels auf. (Abb. aus [69])

Atome aufwärts und in der anderen Konfiguration abwärts.

## 5.2 Charakterisierung einer Molekül-Metal-Molekül Brücke

Mit dem STM formten Albrecht et al. durch inelastische Anregung Metall-Organik Komplexe (Abb. 5.3) [71]. Die elektronische Struktur konnte mittels Abbildungen und Spektroskopie im STM charakterisiert werden. Aufgrund von Symmetrievergleichungen war es zwar möglich, diese mit der Methode der Line-

arkombination von Molekülorbitalen zu erklären, jedoch eignete sich das STM nicht, die Bindungsgeometrie zu untersuchen [72]. Hier war die Verwendung des qPlus-Sensors von Vorteil: Nach der Funktionalisierung der Spitze mit CO, war es möglich im AFM-Modus die Bindungsgeometrie auf atomarer Skala aufzulösen.

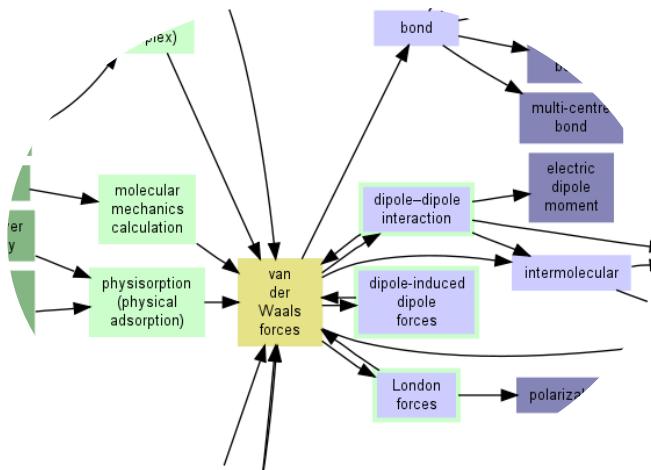


**Abbildung 5.3: Bildung eines Molekül-Metall-Molekül Komplexes und Bestimmung der Bindungsgeometrie** a) STM-Topografie: Zwei Phenazin-Moleküle und ein Gold Atom liegen nebeneinander. b) Mittels inelastischer Anregung wird ein Komplex aus zwei Phenazin-Molekülen und einem Goldatom gebildet. c) Anordnung nach der Komplexbildung im Kugelmodell. d) Abbildung der Bindungsgeometrie mit funktionalisierter Spitze im AFM-Modus. (Abb. aus [71])



## 6 Van-der-Waals Kräfte in molekularen Systemen

Eine Vielzahl mikroskopischer Phänomene der Physik lassen sich auf die van-der-Waals Wechselwirkung zurückführen (siehe Abb. 6.1). Dies verleiht ihr einen besonderen Stellenwert und es besteht grundsätzliches Interesse ihre Eigenschaften genau zu verstehen. Aufgrund komplizierter Abstandsabhängigkeiten ist es jedoch schwer sie zu modellieren, weshalb es zielführender erscheint, Erkenntnisse durch Experimente auf atomarer Skala zu erlangen. Insbesondere wäre ein experimentelles Modellsystem



**Abbildung 6.1:** Stellenwert der van-der-Waals Wechselwirkung. Die vdW-Wechselwirkung steht in Zusammenhang mit vielen anderen Phänomenen nicht nur auf der mikroskopischen Skala. (Abb. aus [73])

## 6 Van-der-Waals Kräfte in molekularen Systemen

wünschenswert an dem Funktionale der DFT getestet und die vdW-Kräfte zuverlässig berechnet werden können [74–76]. Im Bereich der kurzreichweiten Kräfte wurden bereits experimentelle Resultate vorgestellt: So wurde die vdW-Wechselwirkung an einer Metall/Organik-Grenzfläche untersucht und ihr Anteil bei der Bindung eines einzelnen Moleküls auf einer Oberfläche bestimmt [77, 78]. Auf intermolekularer Skala stehen zufriedenstellende Ergebnisse aber noch aus. Dies mag vor allem daran liegen, dass die vdW-Wechselwirkung oft von anderen (chemischen, elektrischen, magnetischen) Wechselwirkungen überdeckt wird und daher schwer zu messen ist.

In diesem Kapitel wird ein Modellsystem vorgestellt, mit dem es möglich ist, die vdW-Wechselwirkung auf atomarer Skala für verschiedene Distanzen zu untersuchen. In einem Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskop wurde dazu die Rastersondenspitze mit einem Fremdatom terminiert und seine Wechselwirkung mit einem Molekül, das auf der Probenoberfläche adsorbiert ist, durch Messung der Kraft untersucht.

Dieses experimentelle Setup hat folgende Vorteile:

1. Die Abstände zwischen den Interaktionspartnern können sehr genau in allen Raumrichtungen eingestellt werden.
2. Durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen wird Diffusion unterdrückt und die experimentelle Anordnung bleibt über einen langen Zeitraum stabil.
3. Mit KPFM-Messungen kann die elektrostatische Wechselwirkung untersucht werden.

## 6.1 Konzeptionelle Überlegungen

Um sicherzustellen, dass die detektierte Wechselwirkung nur von der vdW-Wechselwirkung herrührt, wurde versucht, das Experiment so zu gestalten, dass alle nicht erwünschten Wechselwirkungen vermieden werden. In der Rasterkraftmikroskopie spielt die chemische Wechselwirkung eine untergeordnete Rolle. Möchte man jedoch die geometrische Struktur eines Moleküls abbilden, nutzt man die Pauli Abstoßung zur Erhöhung der Auflösung und die chemische Wechselwirkung wird relevant [50]. Daher wurden die Kräfte nur für Distanzen betrachtet, in denen noch keine repulsive Wechselwirkung festzustellen war. Problematischer ist die elektrostatische Wechselwirkung: Da Spitz und Probe im Allgemeinen unterschiedliche Austrittsarbeiten haben, besteht zwischen ihnen auch ohne angelegte Spannung eine Potentialdifferenz (CPD) und es treten elektrostatische Kräfte auf. Diese können durch Anlegen einer Spannung zwar kompensiert werden, für Distanzen, die im Tunnelregime liegen, würden dann jedoch Ströme auftreten, welche die experimentelle Anordnung der Wechselwirkungspartner zerstören würden. Aus diesem Grund wurde die CPD nicht kompensiert und alle Messungen ohne Anlegen einer Spannung durchgeführt. Die Rolle der elektrostatischen Beiträge wurde in einem weiteren Experiment mittels KPFM Messungen untersucht. Ferner spielt magnetische Wechselwirkung keine Rolle, da keine magnetischen Materialien verwendet werden.

Die Wahl der Interaktionspartner fiel zunächst auf Xenon-Atome. Xenon hat als Edelgasatom eine abgeschlossene Elektronenschale und daher kein permanentes elektrisches Dipolmoment. Bei der Bindung an die Metallspitze wird zwar ein elektrisches Dipolmoment induziert, dieses ist jedoch deutlich kleiner als bei einem permanenten Dipol (z.B. CO). Xenon-Atome sind daher gute Kandidaten, um die vdW-Wechselwirkung zu untersuchen. Die Spitz sollte deshalb mit einem Xe-Atom terminiert werden. Da der zweite Wechselwir-

## 6.1 Konzeptionelle Überlegungen

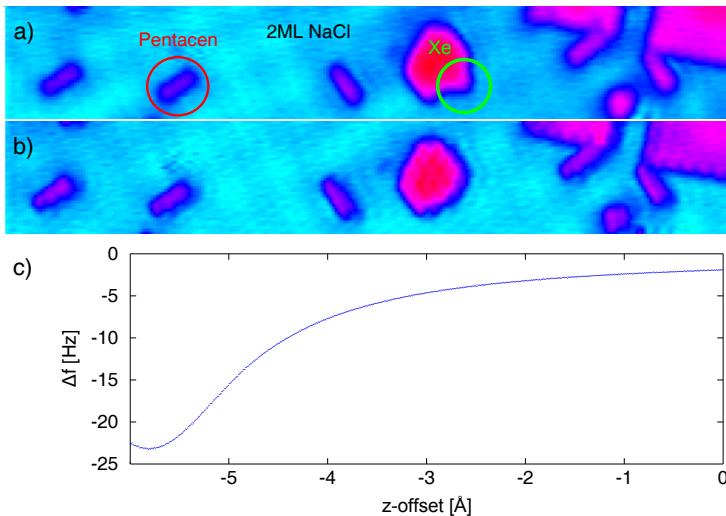
kungspartner auf der Probe adsorbiert werden musste, waren auch Effekte durch das Substrat zu erwarten. Es erschien deshalb sinnvoll, dafür einen größeren Wechselwirkungspartner zu wählen, sodass Effekte über einen „größeren“ lateralen Bereich beobachtet werden können. Daher wurde als zweiter Wechselwirkungspartner das Molekül Pentacen gewählt, da dessen chemische Struktur ( $C_{22}H_{14}$ ) einfach und die Geometrie hoch symmetrisch ist.

Im Experiment soll die Wechselwirkung zwischen einem Atom und einem Molekül untersucht werden. Das Molekül befindet sich jedoch technisch bedingt auf einem Substrat. Bei der Messung der Kraft geht daher das Substrat direkt in ihre vertikale Komponente  $F_{\text{vert}}$  ein. Daher ist es sinnvoll mit der lateralen Komponente  $F_{\text{lat}}$  des Kraftfeldes zu arbeiten: Auf einer homogenen, ebenen Oberfläche ist die laterale Kraft Null. Erst eine Korrugation beispielsweise die eines adsorbierten Moleküls oder einer Stufenkante führt zu einer endlichen lateralen Kraft. In der üblichen Anordnung des Sensors im dynamischen Rasterkraftmikroskop oszilliert der Sensors senkrecht zur Probenoberfläche. Dies hat zur Folge, dass die Kraftmessung sensitiv auf  $F_{\text{vert}}$  des Kraftfeldes ist. Daher ist es nicht möglich die laterale Komponente direkt zu messen. Über einen Umweg kann sie jedoch berechnet werden: Aus der Messung der vertikalen Kräfte kann die Wechselwirkungsenergie bestimmt werden. Aus dieser kann die Kraft in beliebiger Richtung ermittelt werden.

Als Substrat wurde ein Cu(111)-Einkristall gewählt, auf dem NaCl-Inseln gewachsen wurden. Somit ist es möglich mit nur einer Präparation zwei verschiedene Oberflächen zur Verfügung zu haben. Zudem muss die Spitze nicht weit verfahren werden, um zwischen beiden Oberflächen zu wechseln. Das Risiko einer Veränderung der Spitze wird dadurch reduziert, was Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Messdaten ist.

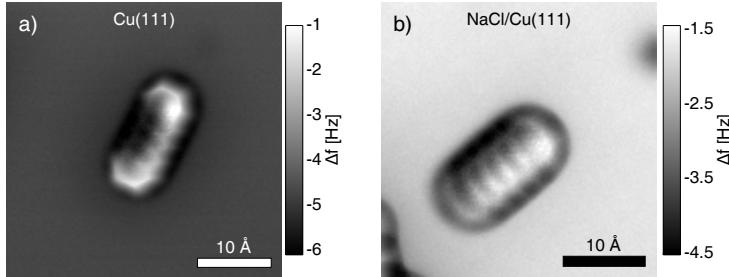
## 6.2 Experimentelle Vorbereitungen und Details

Die Experimente wurden mit dem in Abschnitt 3 vorgestellten Rasterkraftmikroskop im UHV ( $p \approx 5 \cdot 10^{-11}$  mbar) und bei tiefen Temperaturen ( $T \approx 5$  K) durchgeführt. Der qPlus-Sensor entspricht dem Design wie in Abschnitt 3.6 beschrieben und hatte ein Güte  $Q \approx 11.500$  bei einer Resonanzfrequenz von 26,057 kHz. Das AFM wurde im FM-Modus betrieben. Um Sensitivität auf die kurzreichweitigen Anteile der Wechselwirkung zu erreichen, wurde die Schwingungsamplitude des Sen-



**Abbildung 6.2:** Experimentelles Modellsystem: Pentacen befindet sich auf der Probenoberfläche und ein Xe-Atom an der Metallspitze. a) STM-Übersichtsbild auf einer 2 ML NaCl-Insel zeigt einzelne Pentacen-Moleküle und eine Xe-Insel (STM-Referenz: 2 pA/100 mV). b) Von der Xe-Insel wird mit der Metallspitze ein einzelnes Xe-Atom entfernt. Dieses verbleibt am Scheitel der Spitze. Der grüne Kreis markiert die Position des Xe-Atoms. Eine Fehlstelle in der Xe-Insel zeigt das erfolgreiche Entfernen des Xe-Atom. c) Das repulsive Minimum im  $\Delta f(z)$ -Spektrum bestätigt, dass die Spitze funktionalisiert ist (STM-Referenz: 1 pA/600 mV).

## 6.2 Experimentelle Vorbereitungen und Details



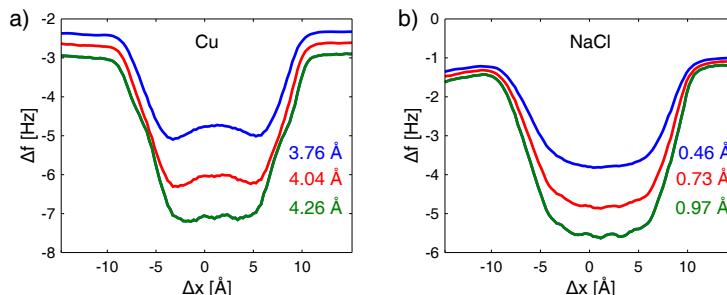
**Abbildung 6.3:  $\Delta f$ -Bild von Pentacen mit Xe-Spitze.** Das  $\Delta f$ -Signal wurde bei  $z = -1.2 \text{ \AA}$  auf a) Cu(111) und b) NaCl/Cu(111) über einem einzelnen Pentacen-Molekül aufgenommen. Die Spitze wurde zuvor mit einem Xe-Atom funktionalisiert. In b) ist links unten der Anfang einer Xe-Insel zusehen.

sors auf  $0,3 \text{ \AA}$  eingestellt. 2 ML dicke NaCl-Inseln wurden auf der Oberfläche eines Cu(111)-Einkristalls bei Temperaturen von  $0^\circ\text{C} < T < 10^\circ\text{C}$  gewachsen. Pentacen-Moleküle wurden in geringen Mengen in situ auf die Probe gedampft. In das UHV-System wurde Xenon-Gas bis zu einem Druck von  $p \approx 10^{-6} \text{ mbar}$  dosiert, um einzelne Xe-Atome auf die Probe zu bekommen. Ver einzelt wuchsen auch kleine Xe-Inseln. So konnte ein einzelnes Xe-Atom mit der Metallspitze von einer Xe-Insel auf einer NaCl/Cu(111)-Oberfläche entfernt oder auch direkt von der Metalloberfläche aufgenommen werden (siehe Abbildung 6.2 oder [6]). Ein  $\Delta f(z)$ -Spektrum über der Cu-Oberfläche weist als charakteristisches Merkmal ein repulsives Minimum auf. Dies bestätigt, dass das Xe-Atom tatsächlich an die Spitze gebunden hat (siehe 6.2c). Im AFM wird die Auflösung durch die Spitzenfunktionalisierung deutlich erhöht und die geometrische Struktur eines Moleküls kann für genügend kleine Abstände abgebildet werden (Abbildung 6.3). Die Abbildung weist zudem keine Merkmale einer Mehrfachspitze auf. Demnach sitzt das Xe-Atom am Scheitel der Metallspitze. Allerdings besteht eine leichte Asymmetrie im Kontrast bezüglich der langen Symme-

trieachse des Moleküls. Dies deutet auf eine nicht ganz isotrope Beschaffenheit der Metallspitze hin.

### 6.3 Referenz für den Abstand zwischen Spitze und Probe

Um die Ergebnisse der Messungen auf den beiden Oberflächen vergleichen zu können, ist es wichtig, dass die Abstände zwischen Spitze und Molekül jeweils die gleichen sind. Es wurde deshalb eine Referenz festgelegt, die sich auf den Abstand zum Molekül bezieht: Bei verschiedenen Höhen wurden  $\Delta f$ -Linienspektren entlang der langen Achse des Pentacen-Moleküls auf beiden Oberflächen aufgenommen (Abb. 6.4). Daraus wurde der z-offset  $z_0$  der Piezos bestimmt, bei dem die atomare Korrugation des Moleküls im Spektrum gerade nicht mehr zu sehen war (siehe Tab. 6.1). Dieser Abstand wurde als neuer Nullpunkt für die z-Richtung festgelegt. Damit spielen unterschiedliche Adsorptionseigenschaften auf verschiedenen Oberflächen keine Rolle. Alle im folgenden genannten z-Werte beziehen sich auf diese Referenz.



**Abbildung 6.4: Bestimmung des Ansatzes der atomaren Korrugation.** Linienspektren entlang der langen Symmetrieachse eines Pentacen-Moleküls adsorbiert auf a) Cu(111) und b) NaCl/Cu(111). Für einen z-offset größer  $4,04 \text{ \AA}$  bzw.  $0,73 \text{ \AA}$  wird die Korrugation des Moleküls sichtbar. (STM-Referenz: 1 pA/600 mV)

## 6.4 Erfassung der Messdaten

Spitzenatom	Xe	
Substrat	Cu(111)	NaCl
STM-Referenz	1 pA / 600 mV	
$z_0$	4,04 Å	0,73 Å

Tabelle 6.1: Daten zur Definition einer allgemeinen Referenz für die z-Richtung.

## 6.4 Erfassung der Messdaten

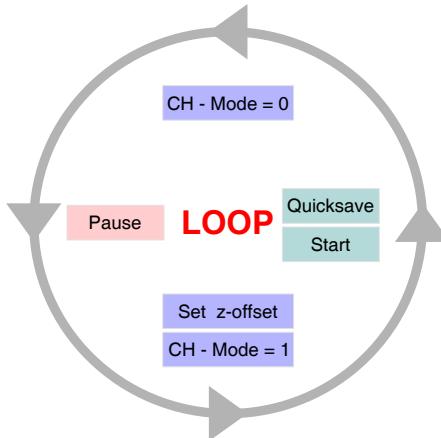
Die lateralen Kräfte können, wie bereits angesprochen, nicht direkt gemessen werden, sondern müssen aus dem Wechselwirkungspotential  $U$  bestimmt werden. Da der Kraftgradient  $k_{\text{sp}}$  deutlich kleiner als die Steifigkeit des Sensors  $k_0$  ist, kann Gl. 8 verwendet werden<sup>1</sup>. Weiterhin ist wichtig, dass die Messung sensativ auf die kurzreichweite Wechselwirkung ist, sodass idealer Weise die Wechselwirkung nur mit dem Frontatom der Spitze stattfindet. Dies ist hier der Fall, da die Oszillationsamplitude des Sensors ( $A = 0,3 \text{ Å}$ ) deutlich kleiner als die Abklinglänge der kurzreichweiten Wechselwirkung ist [28, 52]. Der Zusammenhang zwischen  $U$  und dem Messsignal  $\Delta f$  ist gegeben durch [58]:

$$\begin{aligned} U(x,y,z) &= - \int_z^\infty F_z(x,y,\zeta) \cdot d\zeta \\ &= -\frac{2k_0}{f_0} \iint_z^\infty \Delta f(x,y,\zeta) d\zeta^2 \end{aligned}$$

Demnach muss die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  als Funktion der Raumkoordination  $x$ ,  $y$  und  $z$  erfasst werden. Es wurden deshalb  $\Delta f$ -Bilder im Const. Height Mode bei verschiedenen Abständen aufgenommen. Für ein gutes Verhältnis zwischen Signal und Rauschen wurde die Scan-Geschwindigkeit auf  $3 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$

---

<sup>1</sup>  $\Delta f$  ist minimal -6 Hz (siehe Abb 6.3). Dies entspricht  $k_{\text{sp}} \approx 0,8 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ .



**Abbildung 6.5: Matlab-Messschleife.** Die Messdatenerfassung wurde mittels MATLAB-Skript automatisiert. Innerhalb einer Messschleife wird das  $\Delta f$ -Signal in einer Ebene konstanter Höhe aufgezeichnet.

reduziert. Um eine hohe Auflösung in der Kraftmessung zu erreichen, ist eine hohe Dichte an Messpunkten erforderlich, was jedoch auf Kosten der Messzeit geht. Die Messzeit wiederum ist durch die Standzeit des Kryostaten begrenzt. Aus diesen Gründen wurden die Abstände zwischen den  $\Delta f$ -Bildern exponentiell gewählt, sodass in Bereichen, in denen sich  $\Delta f$  in  $z$ -Richtung schnell ändert (nahe der Probe), eine hohe Datendichte erreicht wird und bei größeren Distanzen, bei denen sich  $\Delta f$  in  $z$ -Richtung nur langsam ändert, die Datendichte geringer ist.

Da die verwendete Messsoftware über eine MATLAB-Schnittstelle verfügt, wurde die Messdatenerfassung mittels Skript automatisiert. Zur Minimierung von Piezocreep wurde nach dem Füllen des Kryostaten die Spitze der Probe angenähert und dann mehrere Stunden mit eingeschalteter Stromregelung gewartet bis die Piezos relaxiert waren. Zu

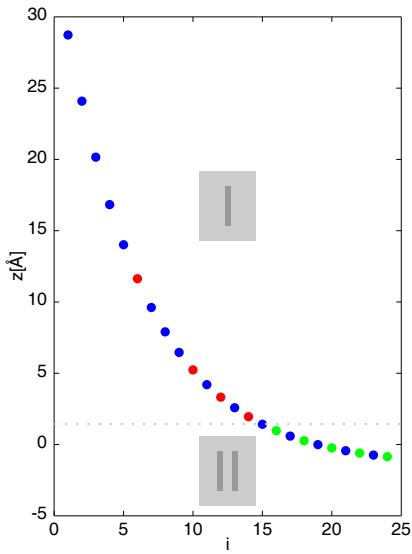
## 6.5 Darstellung der Messdaten

Beginn des Skripts wird die STM-Regelung sehr langsam eingestellt, sodass die vertikale Positionierung der Spitze beim Einschalten der STM-Regelung nach Ablauf einer Messschleife nicht schlagartig erfolgt (Abb. 6.5). Anschließend wird der Wert für den z-Vorschub der Piezos eingestellt und die Erfassung des  $\Delta f$ -Signals bei konstanter Höhe durchgeführt. Nach dem Speichern der Daten wird die STM-Regelung für wenige Minuten eingeschaltet. Dadurch wird erreicht, dass die Spitzenposition bei der STM-Referenz stets neu geregelt wird. Anschließend beginnt die Messschleife mit geändertem z-Vorschub von vorne.

Um mögliche Effekte durch ein Driften der Spitz positionierung auszuschließen, wurde zwischen den AFM-Bildern regelmäßig ein Topografie-Bild im STM-Modus genommen. Die AFM-Daten wurden dann nachträglich mittels Cross Correlation korrigiert. Die Abweichung der Rohdaten vom korrigierten Datensatz war jedoch so gering, dass schließlich die Rohdaten für die Berechnungen verwendet wurden.

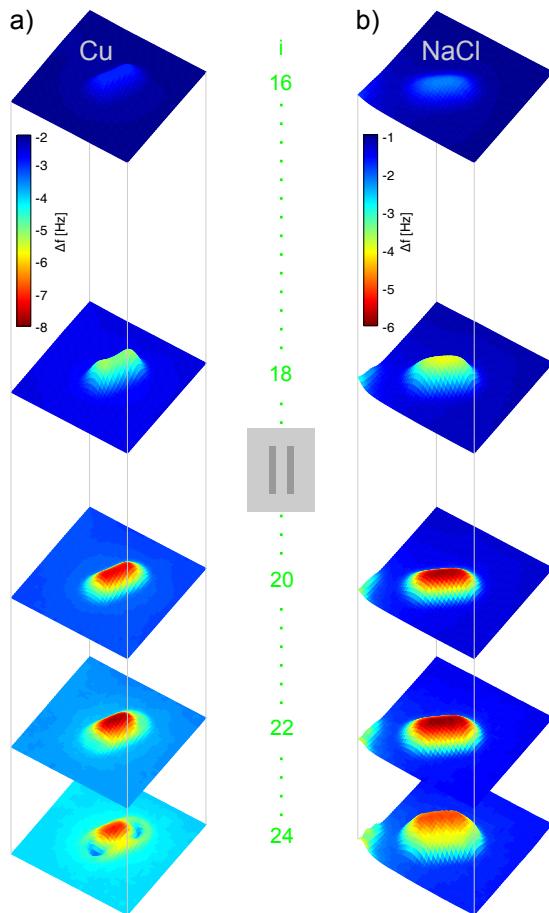
## 6.5 Darstellung der Messdaten

Es wurden bei den Abständen  $z_i$  für  $1 \leq i \leq 24$  Messungen vorgenommen (siehe Abb. 6.6). Der minimale Abstand beträgt  $z_{\min} = -0.9 \text{ \AA}$  und der maximale Abstand  $z_{\max} = 28,7 \text{ \AA}$  (siehe Abschnitt 6.3). Die Abstandsbereiche  $z > 2 \text{ \AA}$  und  $z \leq 2 \text{ \AA}$  werden im folgenden mit I und II gekennzeichnet. Eine Zusammenstellung der Rohdaten im Bereich II zeigt Abbildung 6.7. Die Daten im Bereich I sind in Abbildung 6.8 extra gezeigt, da hier qualitative Unterschiede hinsichtlich der Oberfläche zu finden sind: Auf der Cu(111)-Oberfläche tritt in diesem Abstandsreich im Gegensatz zur NaCl-Oberfläche eine Kontrastumkehr über dem Molekül auf, dessen Amplitude zu größeren Abständen hin kontinuierlich abnimmt. Sie beträgt ca. 20 mHz bei  $z_{10}$  und ca. 10 mHz bei  $z_6$ .

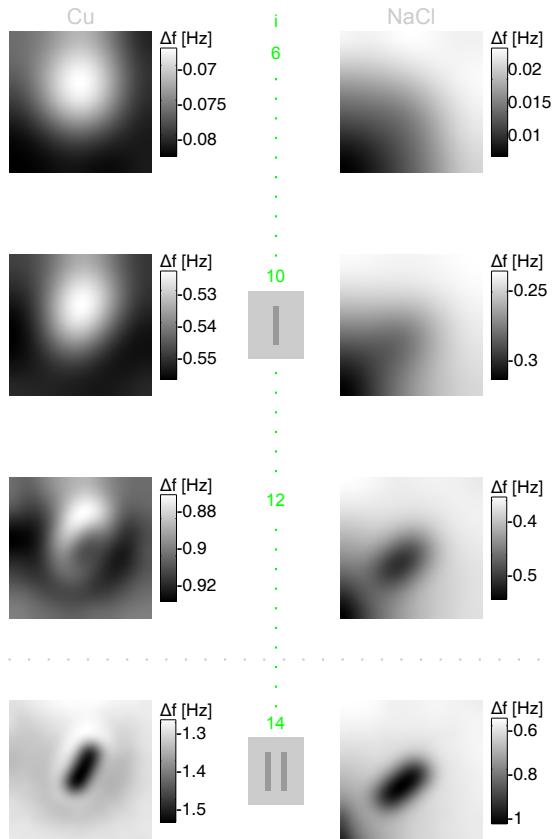


**Abbildung 6.6:**  $z$ -Werte der Messreihe. Es wurden 24 Messungen bei verschiedenen Höhen  $z_i$  durchgeführt. Die Abstände zwischen den  $z_i$  verlaufen exponentiell. Bereich I:  $z > 2$  Å und Bereich II:  $z \leq 2$  Å.

## 6.5 Darstellung der Messdaten



**Abbildung 6.7: 3D-Datensatz des  $\Delta f$ -Signals.** In Ebenen über dem Pentacen-Molekül wurde das  $\Delta f$ -Signal bei den Höhen  $z_i$  aufgezeichnet. Die dargestellten Daten befinden sich im Bereich II. Sie wurden mit einer Xe-terminierten Spitze aufgezeichnet. ( $A_{osc} = 0.3\text{\AA}$ )

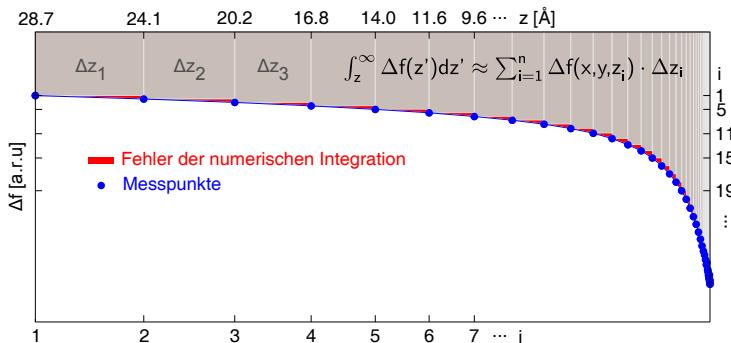


**Abbildung 6.8:**  $\Delta f$ -Daten im Übergangsbereich I/II. Bei  $z_{14}$  ist auf beiden Substraten die Wechselwirkung mit dem Molekül attraktiv: Ein Minimum in  $\Delta f$  tritt auf. Ab  $z \geq z_{12}$  unterscheiden sich die Daten hinsichtlich der Oberfläche: Auf der Cu-Oberfläche tritt eine Kontrastumkehr auf.

## 6.6 Berechnung der physikalischen Größen

### 6.6 Berechnung der physikalischen Größen

Das Wechselwirkungspotential  $U$ , die vertikale Kraft  $F_{\text{vert}}$  und die laterale Kraft  $F_{\text{lat}}$  wurden aus den 3D-Datensätzen des  $\Delta f$ -Signals berechnet. Da die Berechnung numerisch erfolgt, wird die Integration als Summation ausgeführt:



**Abbildung 6.9: Numerische Integration des  $\Delta f$ -Signals.** Die Integration wurde numerisch durchgeführt. Da die Verteilung der  $z$ -Werte dem globalen Verhalten von  $\Delta f(z)$  angepasst wurde, bleibt der Fehler relativ klein.

#### Vertikale Kraft

$$F_{\text{vert}}(x,y,z_n) = \frac{k_0}{2f_0} \cdot \sum_{i=1}^n \Delta f(x,y,z_i) \cdot \Delta z_i$$

#### Wechselwirkungspotential

$$U(x,y,z_n) = \sum_{i=1}^n F_{\text{vert}}(x,y,z_i) \cdot \Delta z_i$$

## Laterale Kraft

$$F_{\text{lat}}(x,y,z_n) = -\vec{\nabla}_{x,y} U(x,y,z_n)$$

Da die Abstände  $\Delta z_i$  nicht konstant sind und der Abstandsabhängigkeit von  $\Delta f(z)$  angepasst wurden, fällt der Fehler durch die numerische Integration relativ gering aus (siehe Abb. 6.9).

## 6.7 Die laterale Kraft

Aus den  $\Delta f$ -Daten wurde, wie oben beschrieben, die laterale Kraft berechnet. Die Projektionen der lateralen Kraft entlang der Symmetriearchsen des Moleküls sind in Abb. 6.10 für  $z_{24} = -0.9 \text{ \AA}$  dargestellt. Grundsätzlich befinden sich am Rand des Moleküls Bereiche maximaler lateraler Kraft. Aufgrund der Vorzeichen ist diese stets attraktiv. Die Projektion entlang der langen Symmetriearchse zeigt aufgrund des alternierenden Vorzeichens von  $F_{\text{lat}}$  die interne Struktur des Moleküls. Auf dem Cu-Substrat werden sogar die Positionen der H-Atome aufgelöst. Besonders in der Projektion entlang der kurzen Symmetriearchse werden Unterschiede hinsichtlich der Substrate deutlich: Die laterale Ausdehnung von  $F_{\text{lat}}$  ist auf dem NaCl-Substrat signifikant größer als auf der Kupfer-Oberfläche (Abb. 6.10c und d). Zudem erscheint auf dem Cu-Substrat lateral eine Kontrastumkehr von innen nach außen (siehe rote Einrahmungen in Abb. 6.10c). Dies ist auf dem NaCl-Substrat nicht zu beobachten. Diese Effekte werden im folgenden detailliert untersucht.

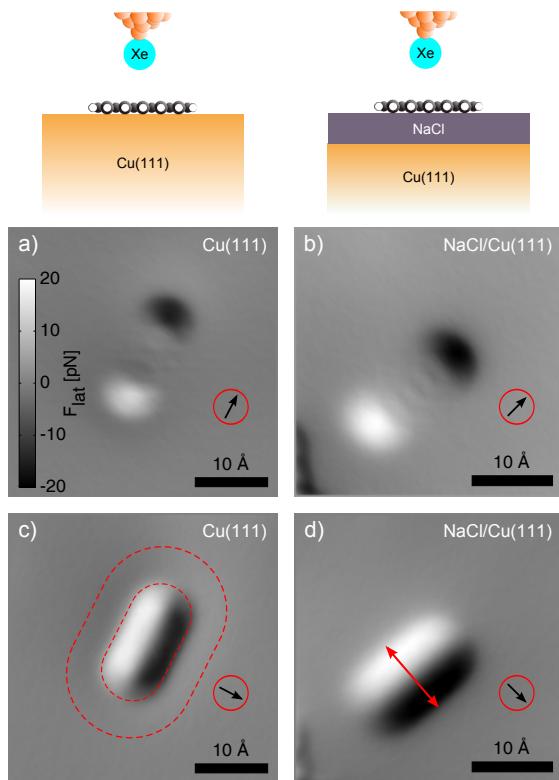
## 6.8 Analyse der Kontrastinversion

Aufgrund der Symmetrie des Pentacen-Moleküls wurden für eine genauere, quantitative Untersuchung Linienspektren<sup>2</sup> entlang der kurzen Symmetriearchse sowohl für das  $\Delta f$ -Signal

---

<sup>2</sup>Die Linienspektren wurde auf einer Breite von  $2 \text{ \AA}$  gemittelt, um das Rauschen zu minimieren.

## 6.8 Analyse der Kontrastinversion

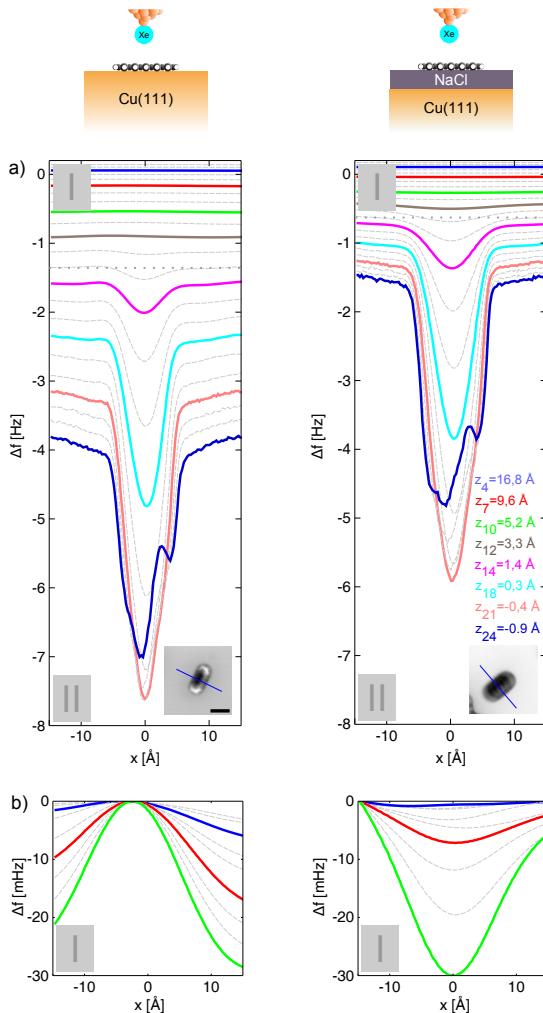


**Abbildung 6.10: Laterale Kraft.** Die laterale Kraft bei  $z_{24} = -0.9 \text{ \AA}$  auf Cu(111) entlang der a) langen und c) kurzen Achse, sowie auf NaCl/Cu(111) entlang der b) langen und d) kurzen Achse des Pentacen-Moleküls.

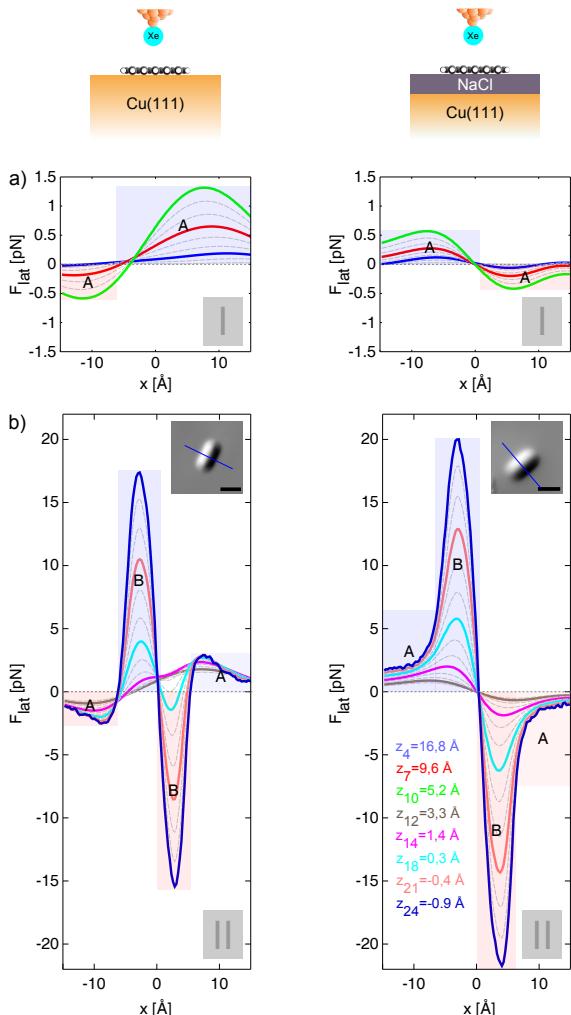
als auch der lateralen Kraft erstellt. Das  $\Delta f$ -Signal zeigt auf beiden Substraten im Bereich II ein Minimum als Folge der attraktiven Wechselwirkung zwischen dem Xe-Atom und Pentacen (Abb. 6.11a). Es ergeben sich rein quantitative Unterschiede: Bei gleichen Abständen ist das  $\Delta f$ -Signal auf der Cu-Oberfläche sowohl neben dem Molekül als auch darüber signifikant größer als auf der NaCl-Oberfläche. Relativ zum Substrat bewirkt das Molekül jedoch auf der NaCl-Oberfläche ein stärkeres Signal in  $\Delta f$  als auf der Cu-Oberfläche. Die vergrößerte Darstellung der Daten im Bereich I zeigt, dass dort deutliche Unterschiede aufgrund des Substrats auftreten (Abb. 6.11b): Die Krümmung ist in  $\Delta f$  unterschiedlich. Während auf der NaCl-Oberfläche die Daten stets attraktive Merkmale aufweisen, sieht man im Falle des Cu-Substrats Repulsion. Die Amplituden der Signale bewegen sich in diesem Bereich auf der mHz-Skala und sind im Vergleich zur attraktiven Wechselwirkung im Bereich II erheblich kleiner.

Zu Berechnung der lateralen Kraft wird das  $\Delta f$ -Signal zweimal in  $z$ -Richtung integriert. Dies führt dazu, dass selbst das kleine  $\Delta f$ -Signal im Bereich I eine laterale Kraft auf der pN-Skala verursacht (Abb. 6.12a). Die unterschiedliche Krümmung im  $\Delta f$ -Signal äußert sich auch hier. In Bezug auf das Zentrum des Moleküls ( $\Delta x = 0$ ) ist das Vorzeichen der lateralen Kraft hinsichtlich beider Substrate entgegengesetzt (Markierungen A in Abb. 6.12a). Folglich treten bei diesen Distanzen ausschließlich repulsive laterale Kräfte zwischen Xe-Spitze und Pentacen auf der Cu-Oberfläche auf. Auf der NaCl-Oberfläche sind es ausschließlich attraktive Kräfte. Für Abstände, die im Bereich II liegen, sieht man auf beiden Oberflächen, ca. 3 Å vom Molekülzentrum entfernt, signifikante laterale Kräfte hinzukommen (Markierungen B in Abb. 6.12b). Diese umgeben das gesamte Molekül, wie bereits in Abb. 6.10 dargestellt wurde. Sie erreichen auf der NaCl-Oberfläche bei  $z_{24} = -0,9 \text{ Å}$  ca. 20 pN. Auf der Cu-Oberfläche sind sie um ca. 20-30% kleiner. Die Beiträge von Bereich I sind aufgrund

## 6.8 Analyse der Kontrastinversion



**Abbildung 6.11: Linienspektren des  $\Delta f$ -Signal.** a) Linienspektren des  $\Delta f$ -Signals über dem Moleköl auf Cu(111) und NaCl/Cu(111) entlang der kurzen Symmetriechse für Abstände in den Bereichen I und II. b) Vergrößerung der Daten im Bereich I (zur besseren Darstellung wurde von jedem Linienspektrum der Maximalwert abgezogen).



**Abbildung 6.12: Linienspektren der lateralen Kraft  $F_{\text{lat}}$ .** Linienspektren von  $F_{\text{lat}}$  über dem Molekül auf Cu(111) und NaCl/Cu(111) entlang der kurzen Symmetriechse für Abstände in den Bereichen a) I und b) II.

## 6.9 KPFM-Messungen

der Integration auch im Bereich II enthalten und machen betragsmäßig bis zu 3-4 pN aus. Diese führen auch dazu, dass  $F_{\text{lat}}$  in lateraler Richtung auf der Cu-Oberfläche deutlich schneller abfällt als auf der NaCl-Oberfläche.

Zusammenfassend kann man feststellen: Auf der NaCl-Oberfläche ist die laterale Kraft zwischen Xe-Spitze und dem Pentacen-Molekül stets attraktiv und es besteht kein Zweifel, dass diese aus der vdW-Wechselwirkung resultiert. Im Gegensatz dazu ist sie auf der Cu-Oberfläche ab einer lateralen Distanz  $|\Delta x| \geq 5 \text{ \AA}$  vom Molekülzentrum repulsiv. Dies ist mit der vdW-Wechselwirkung nicht erklärbar.

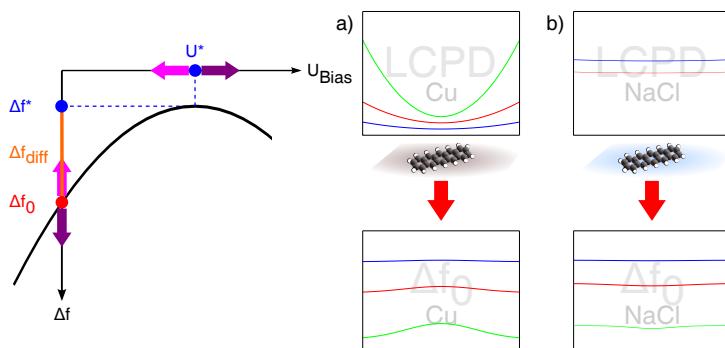
## 6.9 KPFM-Messungen

Da die Messungen, wie eingangs erläutert wurde, ohne angelegte Spannung durchgeführt werden mussten, ist die lokale Kontaktpotentialdifferenz (LCPD) zwischen Probe und Spitze nicht kompensiert. Daher treten neben der vdW-Wechselwirkung auch elektrostatische Effekte auf. Welche Rolle diese in der lateralen Kraft spielen, soll im folgenden geklärt werden.

Nimmt man an, dass das Pentacen-Molekül die Austrittsarbeit auf der Cu-Oberfläche senkt, könnte man die Kontrastinversion im  $\Delta f$ -Signal bei  $U_{\text{Bias}} = 0$  (im folgenden als  $\Delta f_0$  bezeichnet) erklären. Wie schematisch in Abb. 6.13 dargestellt, verläuft  $\Delta f(U_{\text{Bias}})$  mit steigender Spannung parabolisch (siehe hierzu auch Abschnitt 2.2.6). Beim Maximalwert  $\Delta f^*$  ist die LCPD bei der Spannung  $U^*$  kompensiert und die elektrostatischen Kräfte minimal. Wird die LCPD kleiner, so wird die Parabel zu kleineren Werten verschoben. Ist die vdW-Wechselwirkung kleiner als der Effekt durch die Änderung der Austrittsarbeit, steigt der Wert von  $\Delta f_0$  (siehe Abb. 6.13a). In einem Linienspektrum, wie beispielsweise in Abb. 6.11, kommt es dann zu einem Maximum in  $\Delta f_0$ . Nimmt man weiter an, dass das

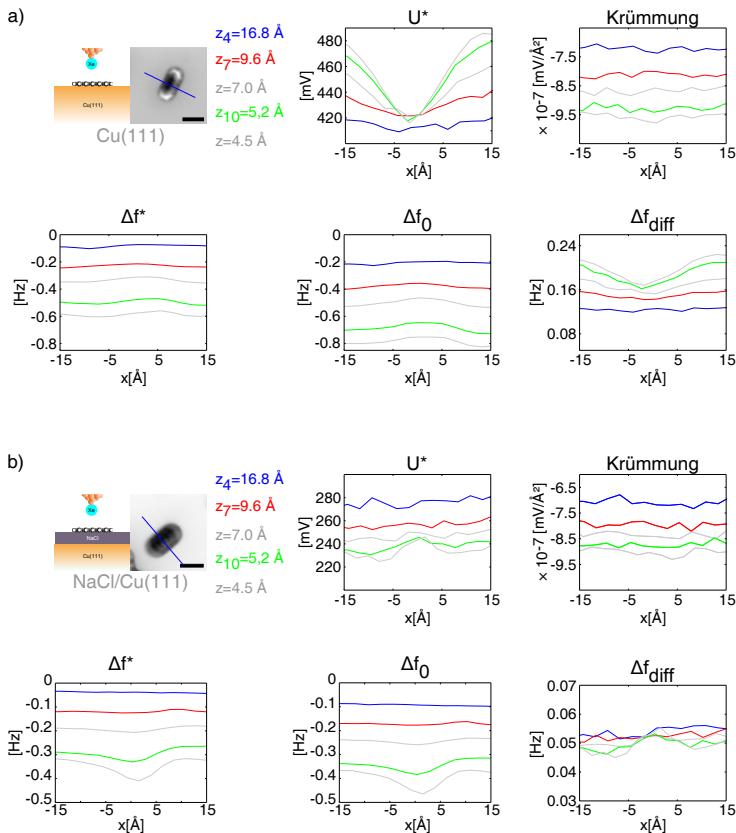
Molekül die Austrittsarbeit auf der Salzoberfläche praktisch nicht ändert, kommt zur vdW-Wechselwirkung lediglich ein konstanter Beitrag durch die elektrostatische Wechselwirkung hinzu. Im Linienspektrum von  $\Delta f_0$  liegt dann ein Minimum vor (Abb. 6.13b).

Zur Bestimmung der LCPD wurden in einem weiteren Experiment KPFM-Messungen im Bereich I durchgeführt. Entlang der kurzen Symmetriearchse des Pentacen-Moleküls wurde bei konstanter Höhe auf einer Länge von 30 Å an 20 Punkten die Spannung variiert und  $\Delta f$  als Funktion der Spannung  $U_{\text{Bias}}$  aufgezeichnet. Die KPFM-Parabeln wurden angefittet und die Größen  $U^*$ ,  $\Delta f^*$ ,  $\Delta f_0$ , die Krümmung der Parabel, sowie die Differenz  $\Delta f_{\text{diff}} = \Delta f^* - \Delta f_0$  berechnet (siehe Abb. 6.14). Aus der Auswertung dieser Größen lassen sich folgende Aussagen für die Messungen auf dem Cu-Substrat machen: Die LCPD ist über dem Molekül kleiner als daneben. Werden die Abstände kleiner, erhöht sich die LCPD neben dem Molekül auf bis zu 480 meV ( $z = 4,5 \text{ Å}$ ). Über dem Molekül ist sie ca. 420 meV und stagniert dort für Abstände  $z \geq z_7 = 9,6 \text{ Å}$ . Bei  $z = 4,5 \text{ Å}$



**Abbildung 6.13: Auswirkungen der LCPD auf  $\Delta f_0$ .** Eine Verschiebung der LCPD zu kleineren (größeren) Werten führt zu einer Zunahme (Abnahme) von  $\Delta f_0$ .

## 6.9 KPFM-Messungen



**Abbildung 6.14: Auswertung der KPFM-Messungen.** Aus den KPFM-Messungen werden die Spannung  $U^*$  bei kompensierter LCPD, Krümmung,  $\Delta f^*$ ,  $\Delta f_0$  sowie  $\Delta f_{\text{diff}}$  auf der a) Cu(111) und b) NaCl/Cu(111)-Oberfläche bestimmt.

senkt demnach das Molekül die LCPD um ca. 50 meV. In der Größe  $\Delta f_0$  sind sowohl vdW- als auch elektrostatische Beiträge enthalten, wohingegen in  $\Delta f^*$  letztere minimal sind. Folglich ist  $\Delta f_{\text{diff}}$  eine gute Größe, um den Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkung zu diskutieren: Sowohl über als auch neben dem Molekül sind elektrostatische Beiträge feststellbar. Diese sind neben dem Molekül größer als darüber. Bei  $z = 5,2 \text{ \AA}$  macht der Unterschied ca. 200 mHz aus. Demnach führt die Absenkung der Austrittsarbeit durch das Molekül auf dem Cu-Substrat zu einer geringeren elektrostatischen Wechselwirkung über dem Molekül als daneben. Dies äußert sich in einem Maximum in  $\Delta f_0$ .

Auf der Salzoberfläche ist die Situation anders: Die LCPD ist über und neben dem Molekül praktisch gleich. Das Molekül ändert also die Austrittsarbeit auf der NaCl-Oberfläche nicht. Sie nimmt allgemein für größere Abstände zu. Dies ist konsistent mit dem Verhalten der LCPD auf der Cu-Oberfläche. Je größer die Abstände werden, desto stärker mitteln sich die Unterschiede in den Austrittsarbeiten der Probenoberfläche und die LCPD der Cu- und NaCl-Oberflächen streben einen Mittelwert an.  $\Delta f_{\text{diff}}$  ist praktisch konstant und beträgt im Mittel ca. 50 mHz. Die Änderung innerhalb der betrachteten Abstände beträgt ca. 20%. Damit ist die elektrostatische Wechselwirkung etwa um den Faktor 4 kleiner als auf der Cu-Oberfläche. Die elektrostatische Wechselwirkung bewirkt einen konstanten Beitrag und  $\Delta f_0$  wird insgesamt zu kleinere Werten verschoben.

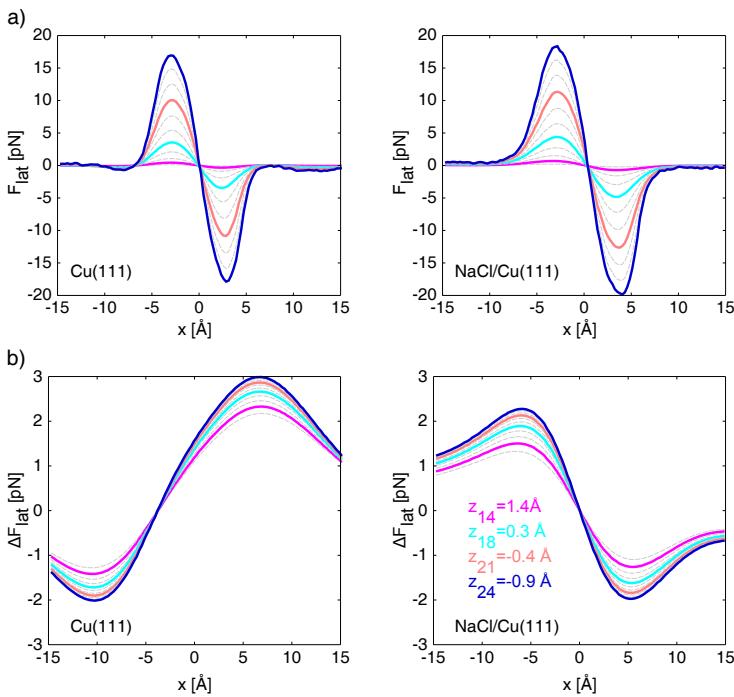
Einen weiteren Effekt könnte eine Änderungen der Krümmung der KPFM-Parabeln hervorrufen, falls die Kapazität  $C$  zwischen Spitze und Probe in  $z$ -Richtung lokal unterschiedlich abfällt (siehe Abschnitt 2.2.6). Die Messergebnisse in Abb. 6.14 zeigen jedoch, dass dies hier nicht der Fall ist und die Krümmung der Parabeln in jedem Linienspektrum praktisch konstant ist.

## 6.10 Diskussion

Um die Beiträge der elektrostatischen Wechselwirkung in der Berechnung von  $F_{\text{lat}}$  zu reduzieren, wurde die obere Integrationsgrenze auf  $z = 2,6 \text{ \AA}$  gesenkt. Die Kontrastinversion ist dann in  $F_{\text{lat}}$  fast vollständig unterdrückt und  $F_{\text{lat}}$  fällt auf beiden Substraten gleichmäßig in lateraler Richtung ab (Abb. 6.15a). Es werden auch die Beträge der lateralen Kraft für beide Oberflächen und gleiche Höhen vergleichbar. In Abb. 6.15b sind die Beiträge der Abstände  $z > 2,6 \text{ \AA}$  dargestellt, welche nicht in die Berechnung eingingen. Demnach fehlen in dieser Darstellung Kräfte von bis zu 3 pN, welche hauptsächlich aus elektrostatischer Wechselwirkung resultieren. Geringe Anteile stammen aber auch aus der vdW-Wechselwirkung. Da die Beiträge voneinander nicht getrennt werden können, führt ein Ausschluss dieser Daten auch zu einer geringfügig kleineren vdW-Kraft wie hier dargestellt.

## 6.10 Diskussion

In diesem Kapitel wurde die van-der-Waals Wechselwirkung zwischen einem Xe-Atom an einer Rastersondenspitze und einem Pentacen-Molekül adsorbiert auf zwei verschiedenen Probenoberflächen untersucht. Um ausschließlich die Wechselwirkung zwischen Atom und Molekül zu betrachten, war es notwendig die direkten Einflüsse des Substrates auszuschließen. Dies wurde erreicht, indem die laterale Komponente der Kraft berechnet und betrachtet wurde. Diese ist betragsmäßig auf der Cu-Oberfläche etwas kleiner als auf der NaCl-Oberfläche und im Allgemeinen attraktiv, d.h. das Xe-Atom und das Pentacen-Molekül sich anziehen. Im ersten Fall wurde eine Kontrastinversion in den Daten festgestellt. Mittels Linienspektren des  $\Delta f$ -Signals und  $F_{\text{lat}}$  wurde diese genauer untersucht. Als Ergebnis steht fest, dass weit entfernte Beiträge zu einer repulsiven Wechselwirkung führen. Auf der NaCl-Oberfläche ist die Wechselwirkung auch dort attraktiv. Dies ist mit der vdW-Wechselwirkung nicht zu erklären. Um zu klären,



**Abbildung 6.15: Linienspektren der reduzierten lateralen Kraft.**  
 a) Die laterale Kraft unter Ausschluss der Beiträge von  $z > 2,6 \text{ \AA}$  auf der Cu- und NaCl-Oberfläche. b) Beiträge der lateralen Kraft für Abstände  $z > 2,6 \text{ \AA}$ .

## 6.10 Diskussion

welchen Einfluss elektrostatische Beiträge haben, wurden KPFM-Messungen durchgeführt. Diese ergaben, dass das Molekül die Austrittsarbeit des Cu-Substrats senkt. Ursache dafür ist, dass das Elektronensystem des Moleküls den Oberflächendipol der Metalloberfläche reduziert und damit die Austrittsarbeit senkt [79, 80]. Auf der NaCl-Oberfläche ändert sich die Austrittsarbeit praktisch nicht, da der NaCl-Film eine Wechselwirkung des Elektronensystems des Moleküls mit dem darunterliegenden Cu-Substrat nahezu unterbindet. Zur Beurteilung, welche Auswirkungen dieser Effekt auf das  $\Delta f$ -Signal hat, wurde  $\Delta f_{\text{diff}} = \Delta f^* - \Delta f_0$  betrachtet, da es hauptsächlich elektrostatische Beiträge enthält, mit folgendem Ergebnis: Die elektrostatischen Beiträge sind auf der Cu-Oberfläche neben dem Molekül größer als darüber. Dadurch entsteht eine Wechselwirkung die lateral repulsiven Charakter hat. Dagegen sind die elektrostatischen Beiträge auf der NaCl-Oberfläche konstant. In  $\Delta f^*$  sind die elektrostatischen Beiträge minimal, da dort durch Anlegen der Spannung  $U^*$  die LCPD kompensiert wurde. Demnach spiegelt  $\Delta f^*$  die Beiträge, die von vdW-Wechselwirkung herrühren, wider. Tatsächlich wird aber auch in  $\Delta f^*$  eine schwache Kontrastinversion auf der Cu-Oberfläche beobachtet. Dies kann folgende Ursache haben: Der Kraftsensor wird mit sehr kleinen Amplituden betrieben. Damit soll erreicht werden, dass die Messung der Kraft für kurzreichweitige Wechselwirkung sensitiv ist, d.h. dass die Wechselwirkung hauptsächlich mit dem Xe-Atom erfolgt. Daher könnte es sein, dass die langreichweitige elektrostatische Wechselwirkung zwischen Metallspitze und Probe bei  $U^*$  nicht vollständig kompensiert ist. Im Falle der NaCl-Oberfläche sind  $\Delta f$  und  $\Delta f^*$  nur gegeneinander verschoben. Dies kann auf die global konstante LCPD zurückgeführt werden: Die elektrostatischen Kräfte addieren sich gleichmäßig zur vdW-Wechselwirkung. Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, dass die vdW-Wechselwirkung bei kleinen Abständen die relevante Wechselwirkung zwischen Xe und Pentacen ist. Ab  $z \geq z_{12} = 3,3 \text{ \AA}$  ist ihre laterale Komponente jedoch

soweit abgefallen, daß die langreichweitelektrostatische Wechselwirkung dominiert. Vergleicht man diesen Wert mit der Simulation in Ref. [52], entspricht dies näherungsweise einem absoluten vertikalen Abstand zwischen Pentacen und Spitze von ca. 10 Å. Aus Abb. 6.15 wurde entnommen, dass die vdW-Wechselwirkung eine laterale Reichweite von ca. 4,5 Å hat.

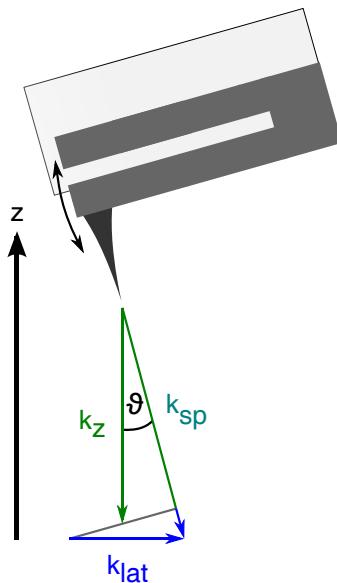
Da das Xe-Atom aufgrund seiner abgeschlossenen Edelgaskonfiguration eine relativ schwache Bindung mit der Metallspitze eingeht, führen laterale Kräfte zu einer Verschiebung des Xe-Atoms an der Metallspitze. Ist diese nicht uniform beschaffen, so ist die Kopplung des Xe-Atoms anisotrop. Diese Möglichkeit könnte die leichte Asymmetrie in den Daten relativ zu kurzen Symmetriearchse des Moleküls erklären (siehe z.B. Abb. 6.3 und 6.11).

Der qPlus-Sensor muss etwas geneigt eingebaut werden, um sicherzustellen, dass die Spitze vor allen anderen Bauteilen des Sensors den geringsten Abstand zur Probenoberfläche hat. Dies hat zur Folge, dass der detektierte Kraftgradient  $k_{\text{sp}}$  nicht parallel zur  $z$ -Achse ist, wie jedoch in der Berechnung von Wechselwirkungspotential und lateraler Kraft angenommen wurde. In diesem Fall geht auch der laterale Kraftgradient  $k_{\text{lat}}$  ein und  $k_{\text{sp}}$  ist gegeben durch (siehe Abb. 6.16):

$$k_{\text{sp}} = k_z \cos(\vartheta) + k_{\text{lat}} \sin(\vartheta) \quad (15)$$

Der Neigungswinkel des Sensors, der für die Messungen dieser Arbeit verwendet wurde, betrug max.  $\vartheta = 5^\circ$ . In Bezug auf Gl. 15 wurde deshalb davon ausgegangen, dass der Fehler aufgrund der Sensorneigung nicht relevant ist. Bei einer genaueren Fehleranalyse müsste jedoch untersucht werden, inwiefern sich kleine Abweichungen in der Messung des Kraftgradienten nach der Gradientenbildung und zweifachen Integration zur Berechnung der lateralen Kraft auswirken.

## 6.10 Diskussion

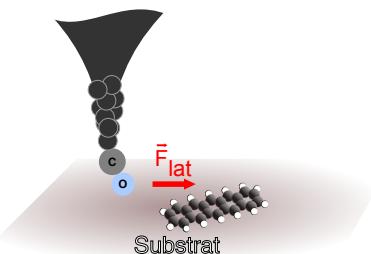


**Abbildung 6.16: Einfluss der Neigung des Sensors auf den detektierten Kraftgradienten.** Da der Sensor geneigt eingebaut werden muss, spielt nicht nur der Kraftgradient  $k_z$  in z-Richtung eine Rolle, sondern auch der Kraftgradient  $k_{\text{lat}}$  in lateraler Richtung.

## 7 Korrektur von AFM-Bildern

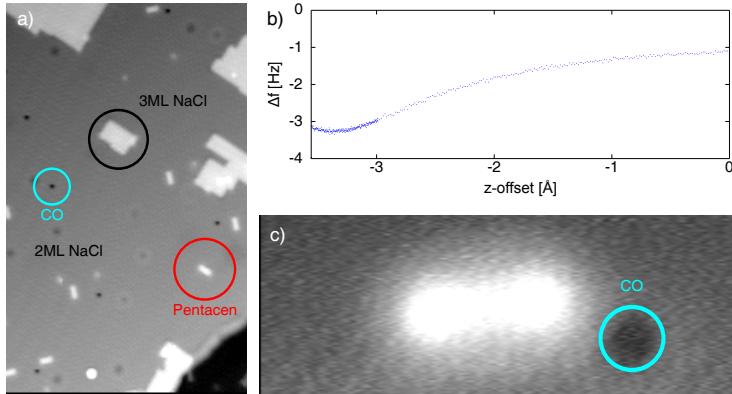
Nähert man die Spitze des Rasterkraftmikroskops einem auf der Probenoberfläche adsorbierten Molekül, treten für genügend kleine Abstände starke attraktive Kräfte auf. Diese resultieren im Allgemeinen aus der vdW-Wechselwirkung, wie im Kapitel 6 dargestellt. Ist die Spitze zudem mit einem Fremdatom oder kleinem Molekül funktionalisiert, kann die Pauli Abstoßung genutzt werden, um die Auflösung drastisch zu erhöhen (siehe Abschnitt 2.2.7). Mit dieser Methode geht man jedoch unvermeidlich einen Kompromiss ein: Das Kraftfeld der Probe lenkt das Fremdatom/Molekül an der Spitze aus und es kommt zu Verzerrungen in den AFM-Bildern [50]. Deshalb entspricht die Geometrie eines abgebildeten Moleküls nicht der realen.

Dazu schlagen wir eine einfache Methode zur Entzerrung vor: Man nimmt an, dass die Verzerrungen  $\vec{\Delta}(x,y,z)$  in den Bildern näherungsweise linear von der lateralen Kraft  $\vec{F}_{\text{lat}}(x,y,z)$



**Abbildung 7.1: Spitzenfunktionalisierung im Kraftfeld der Probe.** Die Metallspitze des Rasterkraftmikroskops wird zur Steigerung des Auflösungsvermögens mit einem CO-Molekül terminiert. Im Kraftfeld der Probe wird das CO-Molekül ausgelenkt.

## 7.1 Experimentelle Vorbereitungen und Details



**Abbildung 7.2: Experimentelles Setup.** a) STM-Topografie einer Salzinsel  $\text{NaCl}(2 \text{ ML})/\text{Cu}(111)$  mit adsorbierten Pentacen- und CO-Molekülen (STM-Referenz:  $1 \text{ pA}/500 \text{ mV}$ ). b) Nach Aufpicken eines CO-Moleküls zeigt das  $\Delta f(z)$ -Spektrum über  $\text{Cu}(111)$  ein Minimum aufgrund repulsiver Wechselwirkung des CO mit der Oberfläche. c) STM-Topografie aufgenommen mit einer CO-Spitze: Neben dem Pentacen ist ein CO-Molekül adsorbiert (STM-Referenz:  $1 \text{ pA}/400 \text{ mV}$ ).

auf die Spitze abhängt:

$$\vec{\Delta}(x,y,z) = \alpha \cdot \vec{F}_{\text{lat}}(x,y,z)$$

Dieser Zusammenhang wurde in einem MATLAB-Skript verwendet, um AFM-Bilder, die mit einer funktionalisierten Spitze aufgenommen wurden, zu entzerren. Die Verzerrungen sind besonders bei der Funktionalisierung mit einem CO-Molekül ausgeprägt. Da dieses mit der langen Achse an die Metallspitze bindet, kann die Auslenkung relativ groß sein (siehe Abb. 7.1). Aus diesem Grund wurde die Korrekturmethode mit dieser Funktionalisierung getestet.

## 7.1 Experimentelle Vorbereitungen und Details

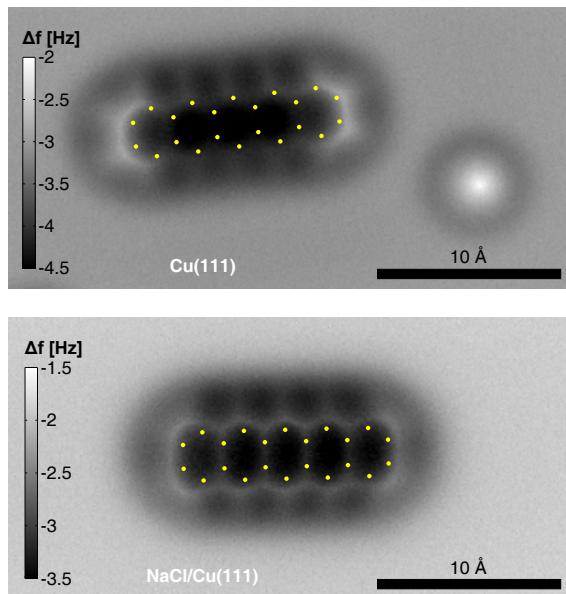
Auf einer Cu(111)-Oberfläche wurden NaCl-Inseln gewachsen, sodass mit exakt derselben Spalte zwei unterschiedliche Oberflächen zu Verfügung stehen (siehe Abb. 7.2). Als abzubildendes Molekül wurde Pentacen gewählt, da seine Struktur relativ einfach und symmetrisch ist. Geringe Mengen wurden verdampft, sodass einzelne Moleküle auf der Probe adsorbierten. Zusätzlich wurde CO in das UHV-System dosiert, um einzelne CO-Moleküle auf die Probe zu bekommen. Von einer NaCl-Oberfläche wurde ein CO aufgepickt. Mit einem  $\Delta f(z)$ -Spektrum wurde kontrolliert, ob es tatsächlich an die Spitze gebunden hat (Abb. 7.2b): Bei ca.  $3,2 \text{ \AA}$  tritt ein Minimum auf, das auf die repulsive Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche zurückzuführen ist. Dies bestätigt, dass das CO-Molekül an die Metallspitze gebunden hat. In der STM-Topografie ist zu erkennen, dass keine Mehrfachspitze vorliegt (Abb. 7.2c). Demnach sitzt das CO am Scheitel der Spitze.

Im Const. Height Mode wurde das  $\Delta f$ -Signal bei einem z-offset von  $3,2 \text{ \AA}$  (nahe dem Minimum in Abb. 7.2b) über dem Molekül aufgezeichnet. Wie in Abb. 7.3 zu sehen, werden die Atompositionen und Bindungen von Pentacen sehr klar abgebildet. Die eingangs diskutierten Verzerrungen sind deutlich zu erkennen. Die Bindungslängen zwischen den C-Atomen in der Abbildung stimmen nicht mit den bekannten von Pentacen überein. Die Abweichungen sind auf der NaCl-Oberfläche insgesamt größer. Entlang der kurzen Symmetriearchse des Moleküls sind sie etwa doppelt so groß als auf der Cu-Oberfläche.

## 7.2 Erfassung der Messdaten

Mit exakt derselben Spalte wurde über einem einzelnen Pentacen-Molekül auf Cu(111) und NaCl/Cu(111) das  $\Delta f$ -Signal aufgezeichnet. Details dazu sind in Abschnitt 6.4 beschrieben.

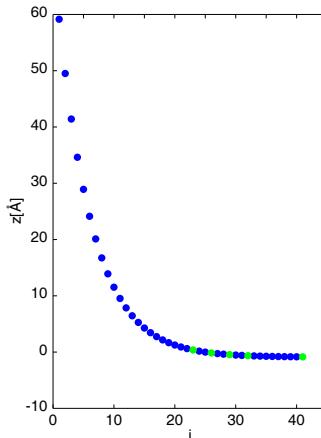
## 7.2 Erfassung der Messdaten



**Abbildung 7.3: Verzerrungen in AFM-Bildern.** Ein einzelnes Pentacen-Moleköl ist mit einer CO-terminierten Spitzenspitze auf Cu(111) und NaCl/Cu(111) abgebildet worden. Die Bilder sind aufgrund der lateralen Kräfte, die das CO-Moleköl auslenken, verzerrt: Die Bindungslängen zwischen den C-Atomen des abgebildeten Pentacen-Moleküls stimmen nicht mit den bekannten Bindungslängen überein (gelbe Punkte). Der Verzerrungseffekt ist auf dem NaCl größer als auf Cu(111). (z-offset: 3,2 Å bzw. -0,2 Å bei 1 pA/400 mV)

Spitzenatom	CO	
Substrat	Cu(111)	NaCl
STM-Referenz	1 pA / 400 mV	
$z_0$	2,35 Å	-1,05 Å

**Tabelle 7.1: Daten zur Definition einer allgemeinen Referenz für die z-Richtung.**



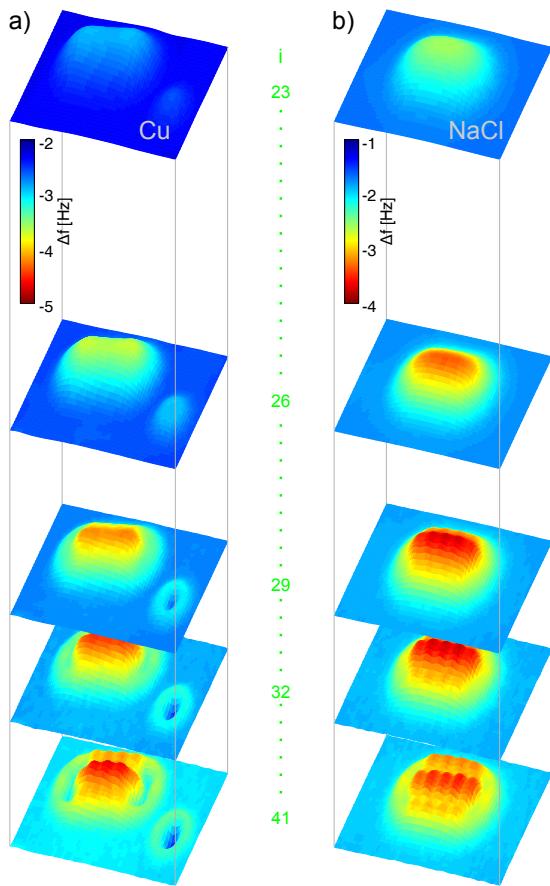
**Abbildung 7.4:**  $z$ -Werte der Messreihe. Es wurden 41 Messungen bei verschiedenen Höhen  $z_i$  durchgeführt. Die Abstände der  $z_i$  verlaufen exponentiell.

Es wurden bei den Abständen  $z_i$  für  $1 \leq i \leq 41$  Messungen vorgenommen (siehe Abb. 7.4). Der minimale Abstand ist  $z_{\min} = -0.9 \text{ \AA}$  und der maximale Abstand ist  $z_{\max} = 59,2 \text{ \AA}$ . Die Referenz für die  $z$ -Richtung wurde, wie in Abschnitt 6.3 geschildert, festgelegt. Die dafür relevanten Daten zeigt Tab. 7.1.

### 7.3 Darstellung der Messdaten

Eine graphische Darstellung der Rohdaten zeigt Abb. 7.5. Für  $z < z_{23}$  ist die attraktive Wechselwirkung zwischen Spitze und Pentacen sowie einem adsorbierten CO-Molekül in den  $\Delta f$ -Daten deutlich zu sehen. Ab etwa  $z < z_{29}$  wird die Pauli Abstoßung signifikant und die atomare Korrugation des Moleküls wird erkennbar.

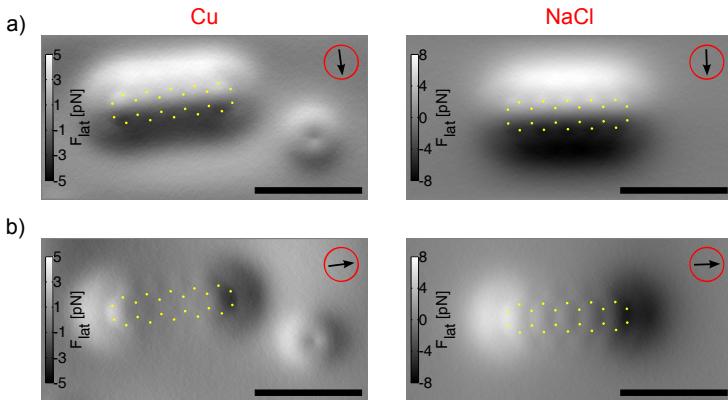
### 7.3 Darstellung der Messdaten



**Abbildung 7.5: 3D-Daten des  $\Delta f$ -Signals.** In Ebenen über dem Pentacen-Molekül wurde das  $\Delta f$ -Signal bei verschiedenen Höhen aufgezeichnet. Die Rastersondenspitze wurde zuvor mit einem CO-Molekül funktionalisiert. ( $A_{osc} = 0.45\text{\AA}$ )

## 7.4 Die laterale Kraft

Aus den  $\Delta f$ -Daten wurde, wie in Abschnitt 6.6 beschrieben, die laterale Kraft berechnet. Die Projektionen der lateralen Kraft entlang der Symmetriearchsen des Moleküls sind in Abb. 7.6 dargestellt. Diese zeigen Extrema entlang der Molekülkontur. Deren Vorzeichen geben an, dass die auftretenden Kräften zwischen CO-Spitze und Molekül attraktiv sind. Diese sind auf der NaCl-Oberfläche lokal um bis zu 40% größer als auf Cu-Oberfläche. Die Auflösung in  $F_{\text{lat}}$  ist so hoch, dass anhand des Kraftfeldes die innere Struktur von Pentacen nachvollzogen werden kann.



**Abbildung 7.6:** Laterale Kraft über einem Pentacen-Molekül auf einer Cu(111)- und NaCl/Cu(111)-Oberfläche. Projektionen entlang der a) kurzen und b) langen Symmetriearchse des Moleküls zeigen sehr detailliert das laterale Kraftfeld. (Obere Integrationsgrenze  $z = 11.5 \text{ \AA}$ , untere Integrationsgrenze  $z = -0.9 \text{ \AA}$ )

## 7.5 Die Korrektur

Die Entzerrung der  $\Delta f$ -Daten erfolgte in einer selbstkonsistenten Weise und wurde mit einem MATLAB-Skript realisiert.

## 7.5 Die Korrektur

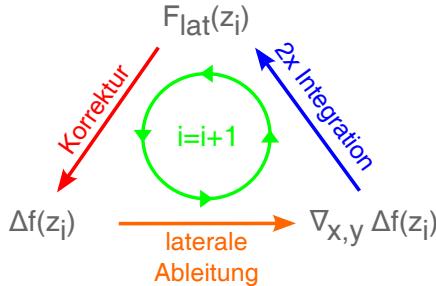


Abbildung 7.7: Selbstkonsistente Schleife zur Korrektur und Berechnung der lateralen Kraft.

Hierfür ist es erforderlich, Integration und Ableitung bei der Berechnung der lateralen Kraft zu vertauschen. Die laterale Kraft wird daher bei der Entzerrung folgendermaßen berechnet:

$$F_{\text{lat}}(x,y,z_n) = -\frac{k_0}{2f_0} \cdot \sum_{i=1}^n (\nabla_{x,y} \Delta f(x,y,z_i)) \cdot \Delta z_i^2$$

Die Berechnung erfolgt für jede Distanz  $\Delta z_i = z_i - z_{i+1}$  schrittweise gemäß dem Schema in Abb. 7.7: Mit der lateralen Kraft  $F_{\text{lat}}(x,y,z_i)$  wird  $\Delta f(x,y,z_i)$  korrigiert. Von den korrigierten Daten  $\Delta f(x,y,z_i)$  wird der laterale Gradient gebildet und anschließend mit  $\Delta z_{i+1}$  die (bereits korrigierte) laterale Kraft  $F_{\text{lat}}(x,y,z_{i+1})$  berechnet. Durch die wiederholte Ausführung dieser Schleife wird die Korrektur der Daten  $\Delta f$  und  $F_{\text{lat}}$  für jeden Wert  $z_i$  durchgeführt. Die Entzerrung wird dadurch erreicht, dass jeder Pixel eines Bildes  $\Delta f(x,y,z)$  um  $\tilde{\Delta}(x,y) = -\alpha \cdot \nabla_{x,y} F_{\text{lat}}(x,y,z)$  verschoben wird. Das Maß der Verschiebung der Pixelposition wird über den Parameter  $\alpha$  beeinflusst.

Zur Korrektur der AFM-Bilder werden die  $\Delta f$ -Daten iterativ solange entzerrt, bis der Wert  $\alpha$  gefunden ist, bei dem die geometrische Struktur des Moleküls bestmöglich mit seinen be-

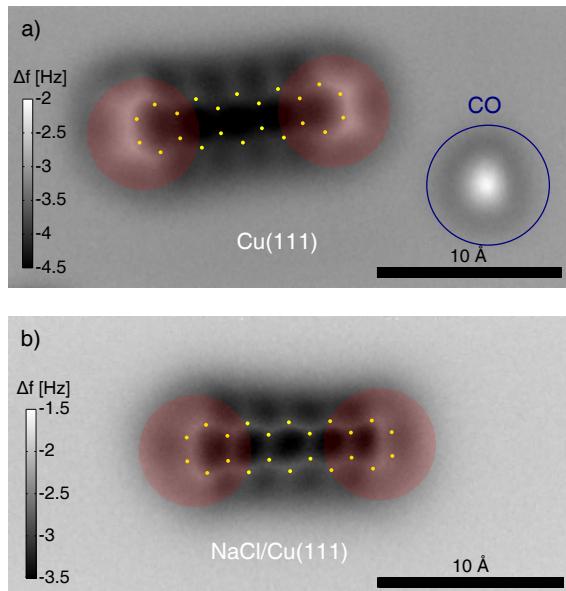
kannten Bindungslängen übereinstimmt. Unter der Annahme, dass die Auslenkung des CO-Moleküls linear mit der lateralen Kraft zusammenhängt, entspricht  $\alpha$  der inversen effektiven Steifigkeit, mit der das CO an der Metallspitze ausgelenkt wird:  $\alpha = k_{\text{CO}}^{-1}$ .

Für  $\alpha = 15 \pm 1 \frac{\text{m}}{\text{N}}$  wurde die bestmögliche Korrektur für die Abb. 7.3 gefunden. Dies entspricht  $k_{\text{CO}} \approx 0,07 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ . Dies ist deutlich kleiner als der maximale Kraftgradient in  $z$ -Richtung  $k_{\text{sp}} \approx 1 \frac{\text{N}}{\text{m}}$  und der Wert, der für ein auf der Probe adsorbiertes CO-Molekül gefunden wurde [81]. Abb 7.8 zeigt die korrigierten Daten aus Abb. 7.3. Die Positionen der C-Atome im mittleren Bereich des Moleküls wurden sehr gut korrigiert. Allerdings sind die Enden des Moleküls noch deutlich verzerrt. Auch das auf der Cu(111)-Oberfläche adsorbierte CO-Molekül erscheint asymmetrisch. Demnach liegt nicht die erwartete Rotationsymmetrie der lateralen Kraft in diesem Bereich vor. Um festzustellen, bei welchen Distanzen die Beiträge zur Korrektur von Bedeutung sind, wurde der Gesamtbetrag des lateralen Gradienten von  $\Delta f(x,y,z)$  in Abhängigkeit von  $z$  untersucht (Abb. 7.9):

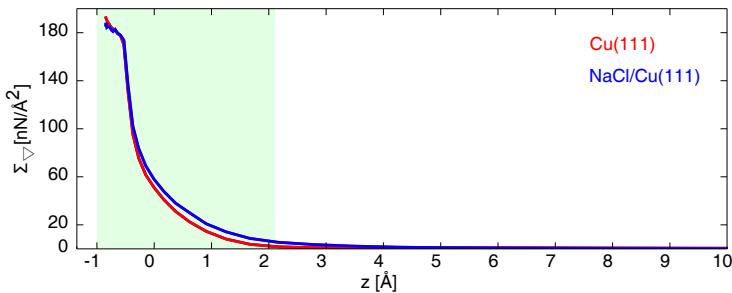
$$\Sigma_{\nabla}(z) = \sum_{x,y} |\nabla_{x,y} \Delta f(x,y,z)|$$

Für  $z > 2,2 \text{ \AA}$  ist  $\Sigma_{\nabla}$  praktisch vernachlässigbar klein. Erst für  $z \leq 2,2 \text{ \AA}$  nimmt  $\Sigma_{\nabla}$  stetig zu. Die Ursache dafür zeigt Abb. 7.10a und b: Es kommt zwischen Spitze und Molekül für  $z \leq 2,2 \text{ \AA}$  zu einer signifikanten attraktiven Wechselwirkung und daher einem ausgeprägtem Minimum im  $\Delta f$ -Bild. Dies führt zu einem radialen Gradienten in Bezug auf das Zentrum des Moleküls. Dieser bewirkt in der Korrektur eine Verkleinerung der Molekülkontur und ist damit der Haupteffekt der Korrektur. Für Abstände  $z \gg 2,2 \text{ \AA}$  können, wie in Kapitel 6 beschrieben, Effekte aufgrund von Unterschieden in der Austrittsarbeit dominant werden. Der Gradient ist dort, wie in Abb. 7.10c und

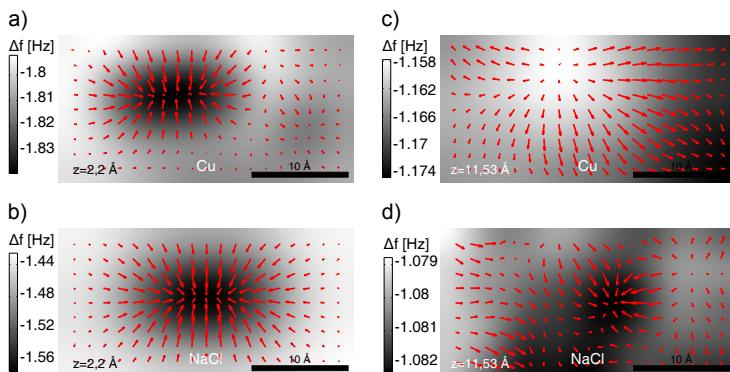
## 7.5 Die Korrektur



**Abbildung 7.8: Korrektur der AFM-Bilder.** Die AFM-Bilder wurden auf a) Cu(111) und b) Cu/NaCl(111) mit gleichem  $\alpha$  korrigiert. Allerdings sind die Enden des Moleküls noch deutlich verzerrt (rote Markierungen). Auch das CO-Molekül auf Cu(111) erscheint entgegen der Erwartung asymmetrisch.



**Abbildung 7.9: Beiträge zur Korrektur.** Der Gesamtbetrag des lateralen Gradienten in Abhängigkeit von der Höhe zeigt, dass die signifikanten Beiträge zur Korrektur von den Höhen  $z \leq 2,2 \text{ \AA}$  kommen.



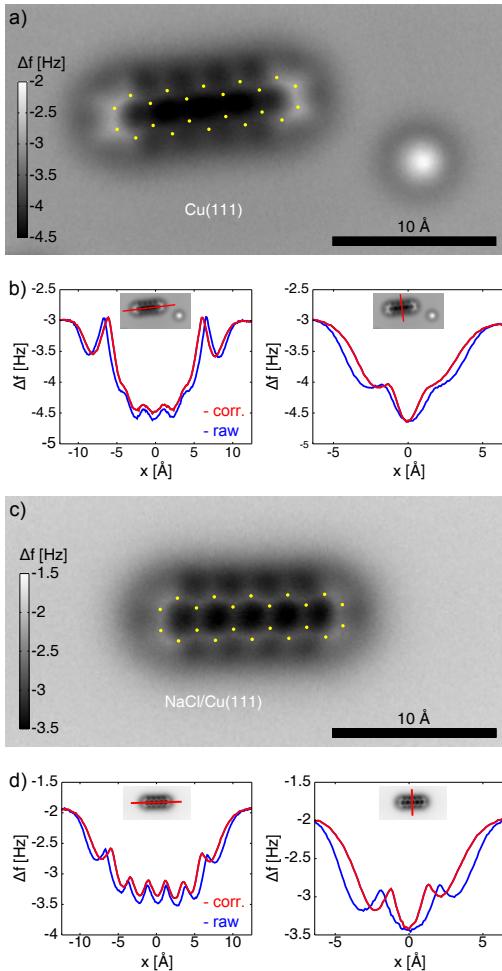
**Abbildung 7.10: Beiträge zur Korrektur.**  $\Delta f(x,y)$ -Bild mit Gradientenfeld  $\nabla_{x,y} \Delta f(x,y)$  über dem Pentacen-Molekül für  $z = 2,2 \text{ \AA}$  auf a) Cu(111) und b) NaCl/Cu(111) und  $z = 11,5 \text{ \AA}$  auf c) Cu(111) und d) NaCl/Cu(111).

## 7.6 Diskussion

d zu sehen, repulsiv oder ungerichtet und betragsmäßig relativ klein. Jedoch werden diese Beiträge zweimal über eine große Distanz integriert und können deshalb erheblich in die laterale Kraft eingehen. Es wurden nun für die Korrektur nur diejenigen Beiträge zur lateralen Kraft berücksichtigt, welche attraktiv ( $z \leq 2,2 \text{ \AA}$ ) sind. Die Abbildungen 7.11a und c zeigen schließlich eine deutlich bessere Korrektur auch an den Enden des Moleküls. Der Vergleich der Rohdaten und korrigierten Daten zeigt, dass die Korrektur im wesentlichen die Molekülkontur verkleinert (Linienspektren in den Abbildungen 7.11b und d).

## 7.6 Diskussion

In diesem Kapitel wurde eine Methode vorgestellt, mit der AFM-Bilder, die mit einer funktionalisierten Spitze aufgenommen wurden, entzerrt werden können. Die Korrektur basiert auf dem linearen Zusammenhang zwischen Verzerrung und lateraler Kraft. In einer beispielhaften Anwendung wurde die Methode an AFM-Bildern von Pentacen, die mit einer CO-Spitze aufgenommen wurden, demonstriert. Dabei wurde festgestellt, dass die obere Integrationsgrenze zur Berechnung der lateralen Kraft für die Korrektur nicht beliebig gesetzt werden darf. Werden sehr weit entfernte Beiträge berücksichtigt, gelingt die Entzerrung nur bedingt. Erst, wenn nur die attraktiven Beiträge der vdW-Wechselwirkung zwischen Spitze und Molekül verwendet werden, kann mit derselben effektiven Steifigkeit  $k_{\text{CO}}$  auf beiden Substratoberflächen eine sehr gute Korrektur erzielt werden. Dies lässt sich wie folgt begründen: Zur Abbildung der geometrischen Struktur eines adsorbierten Moleküls muss der Abstand zwischen Spitze und Molekül so klein gewählt sein, dass Pauli Repulsion auftritt. Diese ist lokal extrem begrenzt und moduliert zwar die vdW-Wechselwirkung. Allein letztere ist jedoch für die Auslenkung des CO-Moleküls verantwortlich.



**Abbildung 7.11: Optimierte Korrektur der AFM Bilder.** Die Korrektur der AFM-Bilder wurde in den Randbereichen durch Ausschluss entfernter Kraftbeiträge deutlich verbessert. Sowohl auf a) Cu(111) als auch auf c) NaCl/Cu(111) wurden die Bindungslängen optimal korrigiert. Die Linienspektren entlang der Symmetriearchsen des Moleküls in b) und d) stellen die korrigierten Daten (rot) den Rohdaten (blau) zum Vergleich gegenüber.

## 7.6 Diskussion

In der präsentierten Methode wurden die lateralen Kräfte nicht direkt gemessen, sondern aus dem Wechselwirkungspotential bestimmt. Dies hat zur Folge, dass in  $z$ -Richtung im Prinzip bis  $\infty$  integriert werden muss. Zwangsläufig sind dann auch Effekte enthalten, die bei großen Distanzen dominieren - beispielsweise aufgrund von lokal unterschiedlichen Austrittsarbeiten (siehe Kapitel 6). Zweimaliges Integrieren über große Distanzen kann hier zu erheblichen Beiträgen zur lateralen Kraft führen. Diese Effekte spielen aber bei der Auslenkung des Funktionalisierungsmoleküls bei kleinen Abständen keine Rolle und dürfen daher bei der Korrektur nicht berücksichtigt werden.

Die effektive Steifigkeit, mit der das CO-Molekül an der Metallspitze ausgelenkt wird, wurde zu  $k_{\text{CO}} \approx 0,07 \frac{\text{N}}{\text{m}}$  bestimmt. Die Korrekturmethode wurde auch auf Abbildungen, die mit einer Xe-Spitze gemacht wurden, angewandt. Hier wurde eine um etwa 40% größere effektive Steifigkeit von  $k_{\text{Xe}}$  gegenüber  $k_{\text{CO}}$  gefunden. Dies ist konsistent, wenn man annimmt, dass das Xe-Atom entgegen der Bindung zur Metallspitze verschoben wird, wohingegen das CO-Molekül relativ zur Metallspitze nur ausgelenkt wird.

Die effektive Steifigkeit  $k$ , mit der das Funktionalisierungsmolekül/-atom an der Metallspitze ausgelenkt wird, hängt von der Form der Metallspitze ab. Daher muss für jede „unbekannte“ Spitze der Korrekturparameter  $\alpha$  neu bestimmt werden. Dies kann an einem bekannten Molekül durchgeführt werden - wie in diesem Kapitel demonstriert. Dann ist es möglich beliebige Strukturen zu entzerren. Diese Methode bietet sich insbesondere zur Anwendung in einem kombinierten STM/AFM an: Dort besteht die Möglichkeit, die Korrekturen auch auf die STM-Daten zu übertragen.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Tieftemperatur qPlus-Rasterkraftmikroskop aufgebaut und erfolgreich in Betrieb genommen. Sämtliche Details zum Aufbau der Anlage wurden dokumentiert und die Lösungen aufgetretener Probleme erläutert. Verschiedene Tests wurden durchgeführt, um die Leistung der Anlage zu charakterisieren. Diese zeigten auf, dass die Performance der Anlage zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme deutlich besser war als kommerziell erhältliche Anlagen. Dieser Umstand ermöglichte es, qualitativ hochwertige Studien durchzuführen: So konnten in ersten Experimenten die Bindungsgeometrie eines Metall-Molekül-Komplexes und die Konfigurationen des DBTH-Moleküls bestimmt und veröffentlicht werden [69–71].

Ein weiteres und in dieser Arbeit erstmals veröffentlichtes Projekt war die Untersuchung der van-der-Waals Wechselwirkung zwischen einem Edelgasatom und einem kleinen Molekül. Um ausschließlich die Wechselwirkung zwischen diesen beiden zu detektieren, wurde folgendermaßen vorgegangen: 1. Der Sensor wurde bei Amplituden im sub-Å-Bereich betrieben. Dies führte zu einer hohen Sensitivität für die kurzreichweite Wechselwirkung. 2. Aus der gemessenen Frequenzverschiebung  $\Delta f$  wurde die laterale Komponente des Kraftfeldes bestimmt und ausgewertet. Dies ist deshalb von Vorteil, da das Substrat nur indirekt in die laterale Kraft eingeht. Um die Bedeutung des Substrats einschätzen zu können, wurden Experimente sowohl auf einer Cu(111)- als auch einer NaCl(2 ML)/Cu(111)-Oberfläche durchgeführt. In der Auswertung der Daten wurde eine laterale Kraft zwischen Xe-Atom und Pentacen-Molekül im pN-Bereich festgestellt. Zusätzlich traten qualitative Un-

## *8 Zusammenfassung und Ausblick*

terschiede in Abhängigkeit der verwendeten Substrate auf. So wurde in den Daten, die auf der Cu-Oberfläche genommen wurden, eine Kontrastinversion in den Ebenen parallel zum Molekül beobachtet. Diese war auf der NaCl-Oberfläche nicht zu sehen, stattdessen war die Kraft auf diesem Substrat betragsmäßig etwas größer. Da die Experimente ohne Anlegen einer Spannung durchgeführt werden mussten, war mit Beiträgen durch elektrostatische Wechselwirkung zu rechnen. Aus diesem Grund wurden KPFM-Messungen durchgeführt. Diese ergaben, dass das Molekül die Austrittsarbeit auf der Cu-Oberfläche senkt und es deshalb zu lateral repulsiven Kräften aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung kommt. Dies war die Ursache für die beobachtete Kontrastinversion. Auf der NaCl-Oberfläche änderte sich dagegen die Austrittsarbeit nicht. Der Abstand, innerhalb der die vdW-Wechselwirkung dominant ist, wurde abgeschätzt, indem die dominanten Anteile der elektrostatischen Wechselwirkung von der Berechnung ausgeschlossen wurden.

Ein weiteres Projekt befasste sich mit der Korrektur von hochauflösenden AFM-Bildern, welche aufgrund der Verwendung einer funktionalisierten Spitze verzerrt sind. Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, die Daten mit der lateralen Komponente der vdW-Kraft zu entzerrn. Dazu wurde mit einer CO-terminierten Spitze die geometrische Struktur von Pentacenen auf den Oberflächen Cu(111) und NaCl(2 ML)/Cu(111) abgebildet und die Korrekturmethode getestet. Als Korrekturparameter diente die inverse effektive Steifigkeit  $k_{\text{CO}}^{-1}$ , welche durch die Kopplung des CO-Moleküls an die Metallspitze bestimmt ist. Die entzerrten Daten zeigten eine sehr gute Übereinstimmung der dargestellten mit den erwarteten Bindungslängen, was belegt, dass die Entzerrung gut anwendbar ist.

An den für die Performance entscheidenden Komponenten, wie Vorverstärker und Scanner, wurde intensive Entwicklungsarbeit geleistet, bis es schließlich möglich war, die Struktur

einzelner Moleküle mit sehr hohem Kontrast aufzulösen. Hier bestehen weiterhin Möglichkeiten der Optimierung: Das Design des Vorverstärkers kann mit Hinblick auf ein noch besseres Verhältnis zwischen Signal und Rauschen überarbeitet werden. Die thermische Ankopplung des Sensors an das Helium-Bad kann verbessert werden, um die Güte zu steigern. Auch neuere Designs des qPlus-Sensors versprechen einer höhere Güte und könnten in der Anlage getestet werden. Die Rastersonden spitzen, wie sie aktuell im Mikroskop verwendet werden, sind nicht optimal, da sie mit einer gewöhnlichen Haushaltsschere geschnitten wurden. Daher ist davon auszugehen, dass ihre Geometrie auf der sub- $\mu\text{m}$  Skala völlig undefiniert ist. Bessere Spitzen könnten zukünftig in dem neuen FIB der Fakultät hergestellt werden und so zu stabileren Bedingungen während der Messung beitragen.



## Abkürzungen

**AFM** Atomic Force Microscopy

**AM** Amplitude Modulated

**DBTH** Dibenzo[a,h]thianthrene

**DFT** Dichte Funktional Theorie

**DOS** Density Of States

**FIB** Focused Ion Beam

**F<sub>lat</sub>** Laterale Komponente der Kraft

**FM** Frequency Modulated

**MFM** Magnetic Force Microscope

**NaCl** Natriumchlorid

**NC-AFM** Non Contact - Atomic Force Microscopy

**LDOS** Local Density Of States

**LCPD** Local Contact Potential Differenz

**QMS** Quadrupol-Massenspektrometer

**Rbl** Rubidiumiodid

**STM** Scanning Tunneling Microscope

**vdW** van-der-Waals



## Anhang

### A.1 Belegung der UHV-Durchführungen und Verdrahtungsplan des Mikroskops

Nr.	Anzahl	Draht	Versorgung	Details
<b>1</b> (10er)	10x	75 µm isol. Cu	Coarse-Piezos	Außenelektrode
<b>2</b> (10er)	1x	25 µm isol. Cu	Main-Piezo	Außenelektrode
	1x	”	Main-Piezo	Innenelektrode
	1x	75 µm isol. VA	Coarse-Piezo	Innenelektrode
	2x	75 µm isol. Cu	Si-Diode	He-Grundplatte
	2x	”	Si-Diode	STM-Platte
<b>3</b> (10er)	4x	75 µm isol. Cu	Sub-D	Bias Probe
	2x	”	Schalter	Erdung STM
	2x	”	Schalter	Z-Diode
<b>4</b> (32er)	3x	75 µm isol. VA	Vorverstärker	
	2x	25 µm isol. Cu		AFM Signal
	1x	25 µm isol. Cu		STM Signal

### *A.3 Drähte*

## **A.2 UHV Kleber**

- Nichtleitender Kleber: Loctite® 1C™ Hysol® Epoxy Adhesive (Fa. Henkel)
- Leitender Kleber: EPO-TEK® H20E (EPOXY TECHNOLOGY, INC)

## **A.3 Drähte**

- 25 µm m Kupferdraht 99.99%, CDA 101 (CFW Material #: 100-156), geglüht vergütet, aufgewickelt, rund, isoliert mit HML-Natural (California Fine Wire Company)
- 75 µm Kupferdraht 99.99%, CDA 101 (CFW Material #: 100-156), geglüht vergütet, aufgewickelt, rund, isoliert mit HML-Natural (California Fine Wire Company)
- 75 µm Edelstahldraht 304 (CFW Material #: 100-156), geglüht vergütet, aufgewickelt, rund, isoliert mit HML-Natural (California Fine Wire Company)
- 10 µm Gold 99.99% (CFW Material #: 100-082), geglüht vergütet, aufgewickelt, (California Fine Wire Company)
- 25 µm Platin-Iridium Draht (Pt90/Ir10), hart (Advent Research Materials)

## A.4 Datenblatt Röhren-Piezo

<b>Hersteller</b>	PI Ceramic
<b>Typ</b>	PT130.14
<b>Material</b>	PIC 255
<b>Maße: L x AD x ID</b>	30 x 6.35 x 5.35 [mm]
<b>Max. Spannung</b>	$\pm 200$ V
<b>Elektr. Kap.</b>	4 x 3.8 nF $\pm 20\%$
<b>Axiale Kontraktion</b>	6 $\mu$ m @ max. V
<b>Radiale Kontraktion</b>	1 $\mu$ m @ max. V
<b>XY-Auslenkung</b>	8 $\mu$ m



## Literatur

1. Binnig, G. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters* **40**, 178 (1982).
2. Giaever, I. Energy Gap in Superconductors Measured by Electron Tunneling. *Physical Review Letters* **5**, 147–148 (1960).
3. Fisher, J. C. & Giaever, I. Tunneling Through Thin Insulating Layers. *Journal of Applied Physics* **32**, 172 (1961).
4. Lambe, J. & Jaklevic, R. Molecular Vibration Spectra by Inelastic Electron Tunneling. *Physical Review* **165**, 821–832 (1968).
5. Hla, S.-w. S., Bartels, L., Meyer, G. & Rieder, K. K.-h. Inducing all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip: towards single molecule engineering. *Physical review letters* **85**, 2777–80 (2000).
6. Eigler, D. M., Lutz, C. P. & Rudge, W. E. An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope. *Nature* **352**, 600–603 (1991).
7. Liljeroth, P., Repp, J. & Meyer, G. Current-induced hydrogen tautomerization and conductance switching of naphthalocyanine molecules. *Science (New York, N.Y.)* **317**, 1203–6 (2007).
8. Mohn, F. *u. a.* Reversible Bond Formation in a Gold-Atom–Organic-Molecule Complex as a Molecular Switch. *Physical Review Letters* **105**, 266102 (2010).
9. Tam, E. S. *u. a.* Single-molecule conductance of pyridine-terminated dithienylethene switch molecules. *ACS nano* **5**, 5115–23 (2011).

## Literatur

10. Eigler, D. M. & Schweizer, E. K. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature* **344**, 524–526 (1990).
11. Repp, J. & Meyer, G. Scanning tunneling microscopy of adsorbates on insulating films. From the imaging of individual molecular orbitals to the manipulation of the charge state. *Applied Physics A* **85**, 399–406 (2006).
12. Gottlieb, A. D. & Wesoloski, L. Bardeen's tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy: a technical guide to the traditional interpretation. *Nanotechnology* **17**, R57–R65 (2006).
13. Schwabl, F. *Quantenmechanik (QM I)* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007).
14. Binnig, G. *u. a.* Energy-Dependent State-Density Corrugation of a Graphite Surface as Seen by Scanning Tunneling Microscopy. *Europhysics Letters (EPL)* **1**, 31–36 (1986).
15. Park, S.-I. & Quate, C. F. Tunneling microscopy of graphite in air. *Applied Physics Letters* **48**, 112 (1986).
16. Soler, J., Baro, A., García, N. & Rohrer, H. Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface. *Physical Review Letters* **57**, 444–447 (1986).
17. Chen, C. J. Role of atomic force in tunneling-barrier measurements. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **9**, 503 (1991).
18. Binnig, G. & Quate, C. F. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* **56**, 930–933 (1986).
19. Rugar, D., Mamin, H. J. & Guethner, P. Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* **55**, 2588 (1989).
20. Göddenhenrich, T. Force microscope with capacitive displacement detection. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **8**, 383 (1990).

21. Pethica, J. B. On the stability of a tip and flat at very small separations. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **6**, 2490 (1988).
22. Dransfeld, K., Kienle, P. & Kalvius, G. M. *Physik I* (Oldenbourg Verlag, München, 01/2005).
23. Martin, Y., Williams, C. C. & Wickramasinghe, H. K. Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *Journal of Applied Physics* **61**, 4723 (1987).
24. Albrecht, T. R., Grütter, P., Horne, D & Rugar, D. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics* **69**, 668 (1991).
25. Dürig, U., Züger, O. & Stalder, A. Interaction force detection in scanning probe microscopy: Methods and applications. *Journal of Applied Physics* **72**, 1778 (1992).
26. Dürig, U., Steinauer, H. R. & Blanc, N. Dynamic force microscopy by means of the phase-controlled oscillator method. *Journal of Applied Physics* **82**, 3641 (1997).
27. Nolting, W. *Grundkurs Theoretische Physik 1* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006).
28. Morita, S., Giessibl, F. J. & Wiesendanger, R. *Noncontact Atomic Force Microscopy* (Hrsg. Morita, S., Giessibl, F. J. & Wiesendanger, R.) (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009).
29. Giessibl, F. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Physical Review B* **56**, 16010–16015 (1997).
30. Dürig, U. Relations between interaction force and frequency shift in large-amplitude dynamic force microscopy. *Applied Physics Letters* **75**, 433 (1999).
31. Sader, J. E. & Jarvis, S. P. Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy. *Applied Physics Letters* **84**, 1801 (2004).

## Literatur

32. Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics* **75**, 949–983 (2003).
33. Giessibl, F. J., Hembacher, S, Herz, M, Schiller, C. & Mannhart, J. Stability considerations and implementation of cantilevers allowing dynamic force microscopy with optimal resolution: the qPlus sensor. *Nanotechnology* **15**, S79–S86 (2004).
34. Giessibl, F. J. Subatomic Features on the Silicon (111)-(7x7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy. *Science* **289**, 422–425 (2000).
35. Sugimoto, Y., Namikawa, T., Miki, K., Abe, M. & Morita, S. Vertical and lateral force mapping on the Si(111)-(7×7) surface by dynamic force microscopy. *Physical Review B* **77**, 195424 (2008).
36. Giessibl, F. J. Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by non-contact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork. *Applied Physics Letters* **76**, 1470 (2000).
37. Rychen, J., Ihn, T., Studerus, P., Herrmann, A. & Ensslin, K. A low-temperature dynamic mode scanning force microscope operating in high magnetic fields. *Review of Scientific Instruments* **70**, 2765 (1999).
38. Zerweck, U., Loppacher, C., Otto, T., Grafström, S. & Eng, L. Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy. *Physical Review B* **71**, 125424 (2005).
39. Dransfeld, K. & Kienle, P. *Physik 2: Elektrodynamik und Spezielle Relativitätstheorie* (Oldenbourg Wissensch. Vlg, 2008).
40. Hudlet, S., Saint Jean, M., Guthmann, C. & Berger, J. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *The European Physical Journal B* **2**, 5–10 (1998).

41. Lacheisserie, E. d. T., Gignoux, D. & Schlenker, M. *Magnetism* (Springer US, Boston, MA, 2002).
42. Martin, Y. & Wickramasinghe, H. K. Magnetic imaging by „force microscopy” with 1000 Å resolution. *Applied Physics Letters* **50**, 1455 (1987).
43. Wiesendanger, R., Güntherodt, H.-J., Güntherodt, G., Gambino, R. & Ruf, R. Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters* **65**, 247–250 (1990).
44. Foster, A. & Shluger, A. Spin-contrast in non-contact SFM on oxide surfaces: theoretical modelling of NiO(001) surface. *Surface Science* **490**, 211–219 (2001).
45. Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, London, 01/1991).
46. Latscha, H. P. & Klein, H. A. *Anorganische Chemie*: (Springer, 2002).
47. London, F. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society* **33**, 8b (1937).
48. Hamaker, H. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *Physica* **4**, 1058–1072 (1937).
49. Burke, S. A. u. a. Determination of the local contact potential difference of PTCDA on NaCl: a comparison of techniques. *Nanotechnology* **20**, 264012 (2009).
50. Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Liljeroth, P. & Meyer, G. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science (New York, N.Y.)* **325**, 1110–4 (2009).
51. Haken, H. & Wolf, H. C. *Atom- und Quantenphysik* (Springer-Verlag GmbH, 2003).
52. Moll, N., Gross, L., Mohn, F., Curioni, A. & Meyer, G. The mechanisms underlying the enhanced resolution of atomic force microscopy with functionalized tips. *New Journal of Physics* **12**, 125020 (2010).

## Literatur

53. Mohn, F., Schuler, B., Gross, L. & Meyer, G. Different tips for high-resolution atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy of single molecules. *Applied Physics Letters* **102**, 073109 (2013).
54. Sugimoto, Y. *u. a.* Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy. *Nature* **446**, 64–7 (2007).
55. Loppacher, C. *u. a.* Direct Determination of the Energy Required to Operate a Single Molecule Switch. *Physical Review Letters* **90**, 066107 (2003).
56. Sugimoto, Y. *u. a.* Atom inlays performed at room temperature using atomic force microscopy. *Nature materials* **4**, 156–9 (2005).
57. Sugimoto, Y. *u. a.* Complex patterning by vertical interchange atom manipulation using atomic force microscopy. *Science (New York, N.Y.)* **322**, 413–7 (2008).
58. Ternes, M., Lutz, C. P., Hirjibehedin, C. F., Giessibl, F. J. & Heinrich, A. J. The force needed to move an atom on a surface. *Science (New York, N.Y.)* **319**, 1066–9 (2008).
59. Kaiser, U., Schwarz, A. & Wiesendanger, R. Magnetic exchange force microscopy with atomic resolution. *Nature* **446**, 522–5 (2007).
60. Meyer, G. A simple low-temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope capable of atomic manipulation. *Review of Scientific Instruments* **67**, 2960 (1996).
61. Zöphel, S. *Der Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops und Strukturuntersuchungen auf vicinalen Kupferoberflächen* (2000).
62. Melmed, A. J. The art and science and other aspects of making sharp tips. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **9**, 601 (1991).

63. Oliva, A. I., Romero G., A., Peña, J. L., Anguiano, E & Aguilar, M. Electrochemical preparation of tungsten tips for a scanning tunneling microscope. *Review of Scientific Instruments* **67**, 1917 (1996).
64. Gross, L. *u. a.* Measuring the charge state of an adatom with noncontact atomic force microscopy. *Science (New York, N.Y.)* **324**, 1428–31 (2009).
65. Besocke, K. An easily operable scanning tunneling microscope. *Surface Science* **181**, 145–153 (1987).
66. Bhushan, B. *Springer Handbook of Nanotechnology* (Springer, 2007).
67. Tietze, U. & Schenk, C. *Halbleiter-Schaltungstechnik* (Springer Verlag, 2002).
68. Bennewitz, R. *u. a.* Aspects of Dynamic Force Microscopy on NaCl / Cu ( 111 ) : Resolution , Tip – Sample Interactions and Cantilever Oscillation Characteristics. *Surface And Interface Analysis* **466**, 462–467 (1999).
69. Pavliček, N. *u. a.* Atomic Force Microscopy Reveals Bi-stable Configurations of Dibenzo[a,h]thianthrene and their Interconversion Pathway. *Physical Review Letters* **108**, 086101 (2012).
70. Pavliček, N. *u. a.* High-resolution scanning tunneling and atomic force microscopy of stereochemically resolved dibenzo[a,h]thianthrene molecules. *physica status solidi (b)* (2013).
71. Albrecht, F., Neu, M., Quest, C., Swart, I. & Repp, J. Formation and characterization of a molecule-metal-molecule bridge in real space. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 9200–3 (2013).
72. Atkins, P. W. *Physical Chemistry* (Macmillan Higher Education, 1997).

## Literatur

73. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg. Nič, M., Jirát, J., Košata, B., Jenkins, A. & McNaught, A.) (IUPAC, Research Triangle Park, NC, 06/2009).
74. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
75. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).
76. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry* **27**, 1787–99 (2006).
77. Aradhya, S. V., Frei, M., Hybertsen, M. S. & Venkataraman, L. Van der Waals interactions at metal/organic interfaces at the single-molecule level. *Nature materials* **11**, 872–6 (2012).
78. Wagner, C., Fournier, N., Tautz, F. & Temirov, R. Measurement of the Binding Energies of the Organic-Metal Perylene-Teracarboxylic-Dianhydride/Au(111) Bonds by Molecular Manipulation Using an Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* **109**, 1–5 (2012).
79. Zangwill, A. *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, 1988).
80. Linke, R., Becker, C., Pelster, T., Tanemura, M. & Wandelt, K. Adsorption of ethene on Cu(111). *Surface Science* **377-379**, 655–658 (1997).
81. Welker, J. & Giessibl, F. J. Revealing the angular symmetry of chemical bonds by atomic force microscopy. *Science (New York, N.Y.)* **336**, 444–9 (2012).

## Danksagung

Während des Aufbaus der Anlage und der Durchführung der Messprojekte habe ich wertvolle Unterstützung erfahren. Ich möchte daher folgenden Personen außerordentlich danken:

**Prof. Dr. Jascha Repp** für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe ein kombiniertes Tieftemperatur-Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskop mit herausragender Performance aufzubauen zu können und die hervorragende Betreuung.

**Andreas Pöllmann** für tatkräftige Unterstützung beim Aufbau der Anlage und für die wertvollen technischen Ratschläge.

**Dr. Niko Pavlicek** für die fachlichen Diskussionen und der kritischen Korrektur dieser Arbeit.

**Florian Albrecht** für die produktive gemeinsame Zeit am AFM.

**Gerhard Münnich, Dr. Christof Uhlmann** und allen anderen Mitgliedern und Ehemaligen der AG Repp für die stets freundschaftliche Atmosphäre und gute Zusammenarbeit.

**Dr. Gerhard Mayer** für den fachlichen Austausch während des Aufbaus der Anlage und die Implementation diverser Vorschläge in die STMAFM-Software.

**Dr. Leo Gross und Dr. Nikolaj Moll** für die Kollaboration im Projekt zur Korrektur von AFM-Bildern.

**Prof. Dr. Franz J. Gießibl** Bereitstellung des Materials zur Fertigung von qPlus-Sensoren, für diverse fachliche Diskussionen und seine Anregung zum Projekt zur Korrektur von AFM-Bildern.

## *Danksagung*

**AG Gießibl** und insbesondere Thomas Hofmann und Dr. Thorsten Wutscher für Tutorials zur Anfertigung von qPlus-Sensoren und zur Entkapselung von Quarz-Stimmgabeln.

**Dieter Riedl und Norbert Sommer** für die stets freundliche und zufriedenstellende Umsetzung aller Aufträge in ihren Werkstätten.

**Prof. Josef Zweck** für die Nutzung der Diamantsäge zum Kürzen von Piezos.

**Meinen Eltern** die mir das Studium und die Promotion ermöglichten.

**Meiner Freundin Monika** für ihre liebevolle Unterstützung in den guten und schlechten Zeiten der Promotion.