

Rasterkraftmikroskope sind essentielle Hilfsmittel zur Untersuchung der atomaren Struktur von Oberflächen. Für die Interpretation der Messung ist es allerdings in vielen Fällen notwendig, genaue Information über die chemischen und strukturellen Eigenschaften des Spitzoclusters zu haben. Im ersten Teil der Arbeit wird gezeigt, dass sowohl die kristallographische Orientierung als auch die chemische Identität des Spitzenatoms einer Metallspitze durch Abtasten eines CO-Moleküls, welches auf einer Kupferoberfläche adsorbiert ist, bestimmt werden kann. Im zweiten Teil wird die Abbildung von epitaktischem Graphen auf SiC mit so charakterisierten Metallspitzen sowie mit einer CO-Spitze untersucht. Dabei zeigt sich, dass Graphen mit Metallspitzen nicht wahrheitsgetreu abgebildet werden kann. Außerdem führt die starke Anziehung zwischen Metallspitzen und Graphen, beziehungsweise auf Graphen adsorbierten Molekülen, zu Problemen in der Abbildung, wie Instabilitäten oder eine Kontamination der Metallspitze. Mit der inerten CO-Spitze wird die Graphenoberfläche bei moderaten Abständen zwischen Spalte und Probe realistisch abgebildet. Für kleine Abstände führt die Relaxation der CO-Spitze allerdings zu Artefakten in den Bildern. Außerdem wird die Schwingung des Kraftsensors anharmonisch, was auf die Ausbildung einer Bindung zwischen der Graphenlage und der darunterliegenden Kohlenstoffschicht zurückgeführt wird.

Universitätsverlag Regensburg



ISBN 978-3-86845-106-1  
gefördert von:



UR

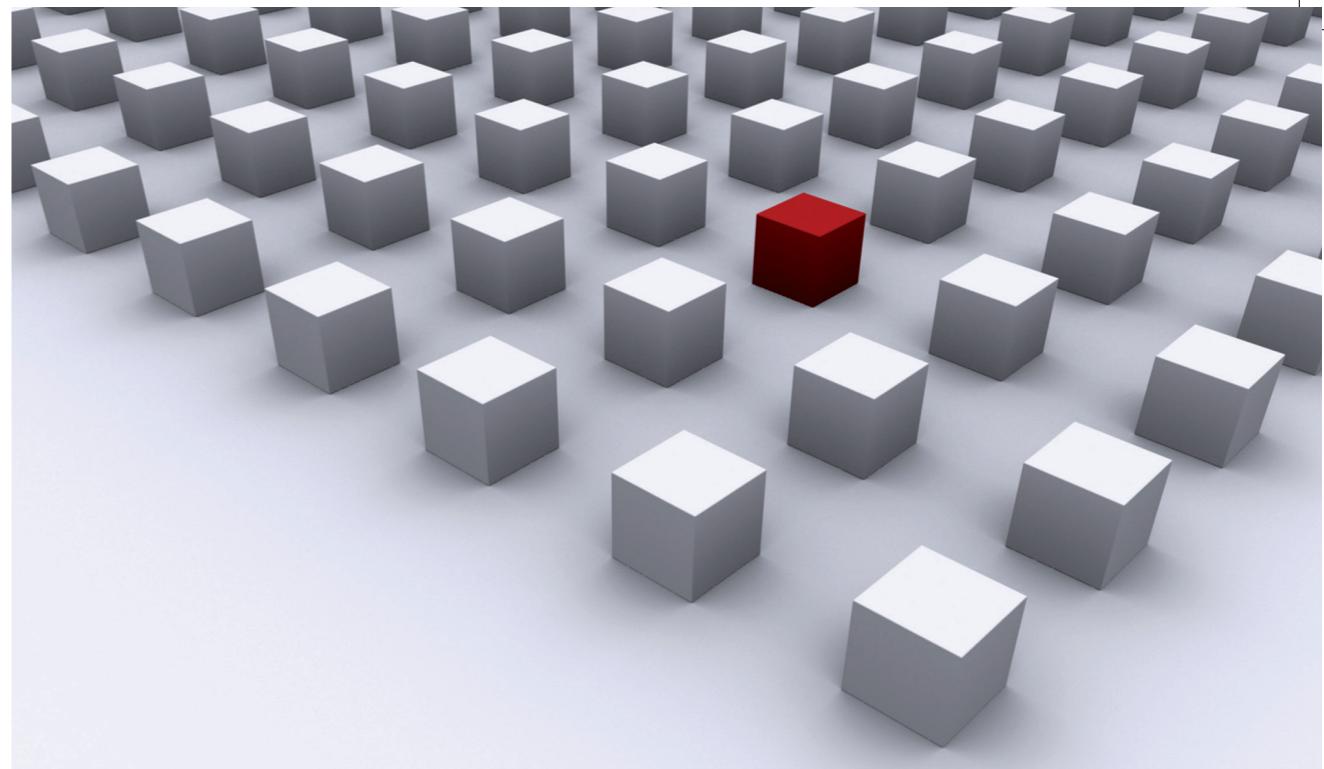
Universität Regensburg

Thomas Hofmann

Dissertationsreihe Physik - Band 37

37

Dissertationsreihe  
Physik



Thomas Hofmann

Hochauflösende

Rasterkraftmikroskopie auf  
Graphen und Kohlenmonoxid

Universitätsverlag Regensburg

Thomas Hofmann



Hochauflösende  
Rasterkraftmikroskopie auf Graphen  
und Kohlenmonoxid

# **Hochauflösende Rasterkraftmikroskopie auf Graphen und Kohlenmonoxid**

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

Dipl. Phys. Thomas Hofmann

aus Traunstein

im Jahr 2014

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

Das Promotionsgesuch wurde am 15.01.2014 eingereicht.

Das Kolloquium fand am 20.03.2014 statt.

Prüfungsausschuss: Vorsitzender: Prof. Dr. John Schliemann  
1. Gutachter: Prof. Dr. Franz J. Gießlbl  
2. Gutachter: UnivProf. Dr. Andrea Donarini  
weiterer Prüfer: Prof. Dr. Dominique Bougeard



## **Dissertationsreihe der Fakultät für Physik der Universität Regensburg, Band 37**

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

**Thomas Hofmann**

**Hochauflösende  
Rasterkraftmikroskopie auf  
Graphen und Kohlenmonoxid**

**Universitätsverlag Regensburg**

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

1. Auflage 2014

© 2014 Universitätsverlag, Regensburg  
Leibnizstraße 13, 93055 Regensburg

Konzeption: Thomas Geiger

Umschlagentwurf: Franz Stadler, Designcooperative Nittenau eG

Layout: Thomas Hofmann

Druck: Docupoint, Magdeburg

ISBN: 978-3-86845-106-1

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

Weitere Informationen zum Verlagsprogramm erhalten Sie unter:  
[www.univerlag-regensburg.de](http://www.univerlag-regensburg.de)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Simultane Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie</b>	<b>5</b>
2.1. Rastertunnelmikroskopie . . . . .	6
2.2. Rasterkraftmikroskopie . . . . .	9
2.2.1. Langreichweitige Kräfte . . . . .	9
2.2.2. Kurzreichweitige Kräfte . . . . .	11
2.2.3. Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie . . . . .	12
2.2.4. Höhere Harmonische in der Rasterkraftmikroskopie . . . . .	15
<b>3. Experimenteller Aufbau</b>	<b>19</b>
3.1. qPlus-Sensoren mit Wolfram- und Kupferspitzen . . . . .	19
3.2. Vakuumsystem und Tieftemperaturmikroskop . . . . .	24
3.2.1. Präparations- und Analysekammer . . . . .	24
3.2.2. Tieftemperaturmikroskop und Elektronik . . . . .	25
<b>4. Charakterisierung verschiedener Spitzen auf CO/Cu(111)</b>	<b>29</b>
4.1. Probensystem CO auf Cu(111) . . . . .	31
4.2. Modifikation und Charakterisierung der Spitze . . . . .	32
4.2.1. Modifikation des Spitzenscluster . . . . .	33
4.2.2. Charakterisierung der Spitzen über dem CO-Molekül - Mess- prozedur und Auswertung . . . . .	35
4.3. Messungen mit Kupferspitzen . . . . .	41
4.3.1. Rotationssymmetrische Spitzen mit starker Anziehung im Zen- trum . . . . .	42
4.3.2. Rotationssymmetrische Spitzen mit schwacher Anziehung im Zentrum . . . . .	44
4.3.3. Zweifach symmetrische Spitzen . . . . .	47
4.3.4. Ursprung und Zuordnung der Spitzensbilder . . . . .	47

4.3.5. Einfluss der Spitzensymmetrie auf den Tunnelstrom . . . . .	52
4.4. Vergleich von Kupfer-, Wolfram- und Eisenspitzen . . . . .	54
4.4.1. Rotationssymmetrische Spitzen . . . . .	54
4.4.2. Spitzen mit mehrzähliger Symmetrie . . . . .	56
4.5. Charakterisierung von CO-Spitzen . . . . .	58
4.5.1. Durchführung der Messungen . . . . .	58
4.5.2. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	59
<b>5. Messungen auf epitaktischem Graphen mit charakterisierten Spitzen</b>	<b>63</b>
5.1. Probensystem - Epitaktisches Graphen auf SiC(0001) . . . . .	65
5.2. Messungen mit uncharakterisierten Metallspitzen . . . . .	68
5.3. Messungen mit charakterisierten Metallspitzen . . . . .	69
5.3.1. Ablauf der Messungen . . . . .	70
5.3.2. Identifizierung der Spitzen . . . . .	72
5.3.3. Messungen mit Cu⟨100⟩-Spitze auf Graphen . . . . .	74
5.3.4. Messungen mit einer Cu⟨110⟩-Spitze auf Graphen . . . . .	75
5.3.5. Kontrast und Auflösung . . . . .	77
5.3.6. Reaktivität der Metallspitzen . . . . .	81
5.4. Messung mit CO-Spitze . . . . .	84
5.4.1. Ablauf der Messung . . . . .	84
5.4.2. Ergebnisse . . . . .	86
5.4.3. Interpretation der Tunnelstromkarten . . . . .	89
5.4.4. Wechselwirkung der CO-Spitze mit Graphen . . . . .	91
5.4.5. Analyse und Diskussion der höheren Harmonischen . . . . .	98
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>111</b>
A.1. Weitere COFI-Bilder von Kupferspitzen . . . . .	111
A.2. Verschiebung des Graphengitter mit uncharakterisierten Spitzen . . .	112
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>110</b>
<b>Danksagung</b>	<b>114</b>

# 1. Einleitung

Mit der Erfindung der Rastersondenmikroskope [1, 2] wurde es erstmals möglich, die Atome von Festkörperoberflächen abzubilden. Seitdem haben sich Rastersondenmikroskope zu einem essentiellen Hilfsmittel der Oberflächenphysiker entwickelt. In den letzten Jahren wurden insbesondere in der Rasterkraftmikroskopie mit atomar definierte Spitzen beeindruckende Ergebnisse erzielt [3–6].

Graphen wird aufgrund herausragende Materialeigenschaften in naher Zukunft in vielen Bereichen Verwendung finden. Für viele Anwendungen ist es wichtig zu wissen, wie und wo Atome und Moleküle an das Graphengitter binden. Da der Abstand benachbarter Atome äußerst klein ist und sich daraus ein sehr feinmaschiges atomares Gitter ergibt, ist es eine Herausforderung dieses zuverlässig auflösen zu können.

Sowohl mit dem Rastertunnel- [7–10] als auch mit dem Rasterkraftmikroskop [11–14] wurde die atomare Struktur von Graphit, Graphen und Kohlenstoffnanostrukturen vielfach untersucht. Dabei wurden sehr unterschiedliche Muster in den Bildern festgestellt, welche zwar die Periodizität des atomaren Gitters aufwiesen, aber in der Regel keine eindeutige Bestimmung der Position der Kohlenstoffatome zuließen. In Referenz [15] ist gezeigt, dass die Abbildung der Oberfläche sehr stark durch die Wechselwirkung der Kohlenstoffatome mit dem Spitzenatom beeinflusst wird. Im Rasterkraftmikroskop ist demnach für moderate Abstände der Kontrast mit einer inerten Spalte genau invertiert zum Kontrast mit einer reaktiven Spalte. Dies konnte erst kürzlich bei Messungen auf Graphen auf Iridium mit CO- und Metallspalte bestätigt werden [16]. Da in den meisten Fällen das Spitzenatom nicht bekannt ist, kann keine Vorhersage über die Wechselwirkung getroffen werden. Dies ist ein wesentlicher Grund für die Schwierigkeiten bei der Interpretation der Bilder.

Bei Messungen mit Wolframspitzen auf Graphit wurde außerdem festgestellt, dass nicht nur das chemische Element, sondern sogar die Orientierung des Spitzenatoms die Wechselwirkung der Spalte mit der Oberfläche beeinflusst [17]. Der Grund ist, dass der Abstand benachbarter Atome deutlich kleiner ist als die Ausdehnung der elektronischen Zustände an der Spalte. Diese ist abhängig von der Orientierung des

---

Spitzenclusters. Eine Interpretation der Bilder und die damit verbundene zweifelsfreie Bestimmung des atomaren Gitters ist daher nur möglich, wenn die chemische Zusammensetzung und die kristallographische Orientierung der Spitze bekannt sind.

Kürzlich wurde herausgefunden, dass durch Abtasten eines CO-Moleküls, welches auf einer Cu(111)-Oberfläche adsorbiert ist, die Elektronenverteilung des Spitzennatoms einer Wolframspitze abgebildet werden kann und dadurch die Orientierung des Spitzenclusters bestimmt werden kann [18]. Diese Methode ist daher gut geeignet, um das Spitzennatom der Sonde vor Messungen auf anderen Oberflächen, z.B. Silizium [6], zu charakterisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, ob es auch möglich ist das chemische Element des Spitzennatoms mit dieser Methode zu bestimmen. Mit so charakterisierten Metallspitzen wurden dann hochauflöste Messungen auf epitaktischem Graphen auf SiC durchgeführt, um den Einfluss der Orientierung des Spitzennatoms auf die Auflösung zu analysieren. Außerdem wurden zum Vergleich Messungen mit einer CO-Spitze auf der Graphenoberfläche durchgeführt.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im zweiten Kapitel werden die Grundlagen der simultanen Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie erläutert. Insbesondere wird auf die Messung der Kräfte zwischen Spalte und Probe mit der Methode der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie und auf möglicherweise auftretende Anharmonizitäten in der Schwingung und deren Interpretation eingegangen.

In der Arbeit wurden qPlus-Sensoren mit Wolfram- und Kupferspitzen verwendet. Deren Herstellung wird im dritten Kapitel beschrieben. Außerdem wird das Tieftemperaturmikroskop und die Verarbeitung der Signale, speziell der Amplituden der höheren Harmonischen, erläutert.

Im vierten Kapitel wird die Charakterisierung von Kupferspitzen mit Hilfe eines CO-Molekül vorgestellt. Die resultierenden Kraftbilder werden mit Hilfe eines Models für das Spitzennatom den kristallographischen Orientierungen von Kupfer zugeordnet. Außerdem werden die Kupferspitzendaten und Messungen mit Wolfram- und Eisen spitzen verglichen, um die Möglichkeit der chemischen Identifizierung des Spitzennatoms anhand dessen Wechselwirkung mit einem CO-Molekül zu evaluieren. Im letzten Abschnitt des Kapitels werden zudem Messungen mit CO-Spitzen über einem CO-Molekül auf der Oberfläche vorgestellt. Dabei wird der Einfluss des Spitzennmaterials auf die Steifigkeit der CO-Spitze untersucht.

Im fünften Kapitel werden Messungen auf epitaktischem Graphen auf SiC mit unterschiedlichen Spitzen beschrieben. Neben Daten, die mit zwei uncharakterisierten Metallspitzen aufgenommen wurden, werden Messungen mit zwei charakterisierten

Kupferspitzen unterschiedlicher Orientierung vorgestellt. Es wird der Kontrast und das Auflösungsvermögen der charakterisierten Metallspitzen und deren Reaktivität diskutiert. Im zweiten Abschnitt des Kapitels werden die Messungen mit der CO-Spitze gezeigt. Der Kontrast im Tunnelstrom wird mit Hilfe einer Rechnung erklärt. Die Wechselwirkung der CO-Spitze mit der Graphenoberfläche wird in drei Abbildungsbereiche eingeteilt, die sich durch die laterale Verbiegung beziehungsweise dem Fixieren der CO-Spitze im Zentrum ergeben. Es wird gezeigt, dass es aufgrund der Verbiegung zur unrealistischen Abbildung der Oberfläche kommt, welche nachträglich korrigiert werden kann. Außerdem wird im dritten Abbildungsbereich ein Signal in der dritten Harmonischen der Schwingung festgestellt. Im letzten Abschnitt des Kapitels wird dieses Signal und die gleichzeitig auftretende Dämpfung analysiert und mögliche Ursachen für das Signal diskutiert. Anhand zusätzlicher Messungen mit einer CO-Spitze auf Graphit und auf einer Monolage Graphen auf Cu(110) wird das Auftreten der anharmonischen Schwingung auf eine Rehybridisierung der Kohlenstoffbindungen aufgrund des lokalen Drucks der AFM Spitze zurückgeführt.



## 2. Simultane Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie

Bei der simultanen Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie (*scanning tunneling and atomic force microscopy*) - im Folgenden simultane STM/AFM genannt - besteht der Sensor zum Abtasten der Oberfläche aus einer scharfen, leitfähigen Spitze, die an einem schwingenden Federbalken befestigt ist. Dies erlaubt eine gleichzeitige Messung des Tunnelstroms  $I_t$  und der Kräfte zwischen Spitze und Probe. Eine genaue Beschreibung der Rastertunnelmikroskopie (STM) ist in Abschnitt 2.1 zu finden. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe wird anhand der Änderung der Resonanzfrequenz des Federbalken  $\Delta f$ , welche proportional zum Kraftgradienten ist, bestimmt. Diese Methode wird als Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie bezeichnet (*frequency-modulation atomic force microscopy*, FM-AFM) und in Abschnitt 2.2.3 genauer beschrieben. In den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 werden die verschiedenen Kräfte, die zwischen Spitze und Probe auftreten können, erläutert. Manchmal führt die Wechselwirkung zu einer anharmonischen Schwingung des Federbalken. In diesem Fall ist es sinnvoll, zusätzlich zu  $I_t$  und  $\Delta f$ , die Amplituden der höheren Harmonischen  $a_n$  aufzuzeichnen. In Abschnitt 2.2.4 wird beschrieben, wie diese interpretiert werden können.

Für die Abbildung der Oberfläche ist der Sensor auf einem Rasterpiezo befestigt. Dadurch kann die Spitze in alle drei Raumrichtung mit einer Genauigkeit besser als ein Pikometer positioniert werden. Um ein Bild der Oberfläche aufzunehmen, wird die Spitze in einem Raster über die Oberfläche geführt. Dabei unterscheidet man zwei Modi:

- geregelter Modus (*constant current mode* oder *constant frequency shift mode*)
- ungeregelter Modus (*constant height mode*)

Beim geregelten Modus wird der Abstand der Spitze zur Oberfläche  $z$  so verändert, dass das Regelsignal ( $I_t$  oder  $\Delta f$ ) konstant gehalten wird. Man erhält ein Bild  $Z(x, y)$

## 2.1. Rastertunnelmikroskopie

---

der Oberfläche. Dabei ist darauf zu achten, dass die Regelschleife und die Geschwindigkeit, mit der die Spitze über die Probe geführt wird, aufeinander abgestimmt sind, um Bildstörungen durch die Regelung zu verhindern.

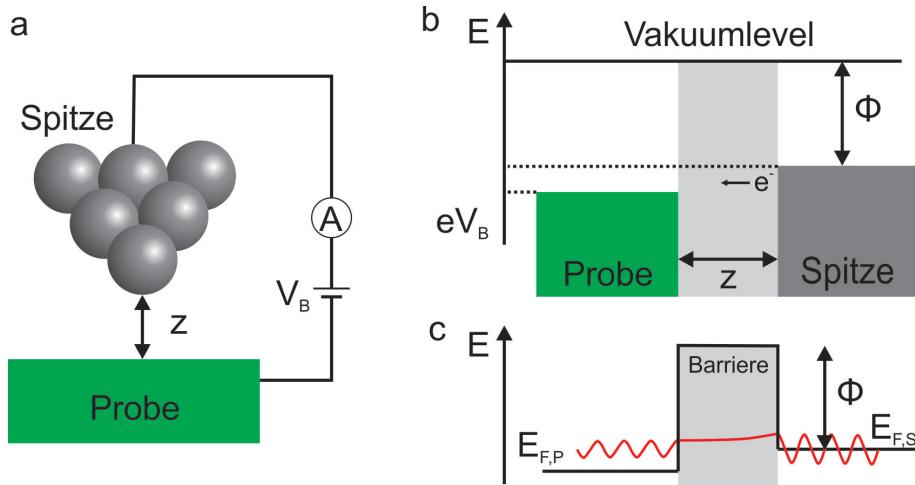
Beim ungeregelten Modus wird die Regelung des Abstandes ausgeschaltet. Beim Abtasten der Oberfläche erhält man in diesem Fall Karten des Tunnelstroms  $I_t(x, y, z = \text{const.})$  und der Frequenzverschiebung  $\Delta f(x, y, z = \text{const.})$ . Der Modus kann nur verwendet werden, wenn die Probe flach ist. Zudem muss das Mikroskop eine hohe Stabilität über eine lange Zeit aufweisen, was durch den Betrieb bei tiefen Temperaturen erreicht wird. Der Vorteil des ungeregelten Modus liegt darin, dass alle aufgenommenen Signale zur Analyse verwendet werden können. Beim geregelten Modus ist dies nicht möglich, da es durch die ständige Änderung des Abstands zu Regelartefakten kommt.

Oft ist es notwendig zu wissen, wie sich die Signale mit dem Abstand zur Probe verändern. Um diese Information zu gewinnen, kann man  $I_t(x, y, z = \text{const.})$ - und  $\Delta f(x, y, z = \text{const.})$ -Karten bei verschiedenen Abständen aufnehmen und diese zu dreidimensionalen Datensätzen  $I_t(x, y, z)$  und  $\Delta f(x, y, z)$  zusammensetzen (siehe Abschnitt 4.2.2). Für die Analyse werden einzelne  $I_t(z)$ - und  $\Delta f(z)$ -Kurven an bestimmten Positionen ausgewählt.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Spitze über einem Punkt  $(x, y)$  zu positionieren und dann kontinuierlich den Abstand zur Probe zu vergrößern, während man  $I_t(x = \text{const.}, y = \text{const.}, z)$  und  $\Delta f(x = \text{const.}, y = \text{const.}, z)$  aufzeichnet. In dieser Arbeit werden die so aufgenommenen Kurven als schnelle  $I_t(z)$ - bzw. schnelle  $\Delta f(z)$ -Kurven bezeichnet, da die Aufnahmezeit im Vergleich zu dem dreidimensionalen Datensatz deutlich kürzer ist.

## 2.1. Rastertunnelmikroskopie

Beim STM wird der quantenmechanische Tunneleffekt zur atomaren Abbildung von leitfähigen Oberflächen genutzt. Dafür positioniert man eine scharfe Metallspitze, die idealerweise in einem einzelnen Atom endet, in einem Abstand  $z$  von einigen hundert Pikometern über der Probenoberfläche. Zwischen Spitze und Probe wird eine Tunnelspannung  $V_B$  von einigen Millivolt bis einige Volt angelegt, wodurch die Fermi-Niveaus der Spitze ( $E_{F,S}$ ) und der Probe ( $E_{F,P}$ ) gegeneinander verschoben werden (vgl. Abb. 2.1). Es fließt ein Strom  $I_t$  zwischen Spitze und Probe, welcher von der Tunnelspannung und dem Abstand der Spitze zur Probe abhängt. Das Abstands-



**Abbildung 2.1.:** a) Die Spitze und Probe eines Rastertunnelmikroskops werden über eine Spannungsquelle und einen Strom-Spannungswandler verbunden. Die Tunnelspannung  $V_B$  wird auf die Probe referenziert;  $z$  ist der Abstand der Spitze zur Probe. b) Wird eine Spannung angelegt, verschieben sich die Fermi-Niveaus der Spitzenelemente  $E_{F,S}$  und der Probe  $E_{F,P}$ . Bei positiver Spannung tunneln die Elektronen von der Spitzenelemente in freie Zustände der Probe. c) Schema des eindimensionalen Tunnelns: die Amplitude der Wellenfunktion ändert sich exponentiell mit der Höhe der Barriere  $\Phi$  und dem Abstand.

verhalten des Tunnelstroms lässt sich anhand des eindimensionalen Tunnelprozesses herleiten. Trifft ein Elektron auf eine Potentialbarriere, kann es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit hinter dieser detektiert werden. Die Höhe der Barriere ist die gemittelte Austrittsarbeit  $\Phi$  des Spitzenelement- und Probenmaterials. Die Breite der Barriere entspricht dem Abstand zwischen Spitzenelement und Probe  $z$  (vgl. Abb. 2.1). Typischerweise ist die angelegte Spannung sehr viel kleiner als die Austrittsarbeit. In diesem Fall kann man eine rechteckige Potentialbarriere annehmen und die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms ergibt sich zu [19]:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-2\kappa z}. \quad (2.1)$$

Für eine typische Austrittsarbeit von  $\Phi = 5$  eV ergibt sich für die Abklingkonstante  $\kappa = \sqrt{2m\Phi}/\hbar$ , mit der Elektronenmasse  $m$ , ein Wert von  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . Das heißt bei einer Abstandsänderung um 100 Pikometern ändert sich der Strom um eine Größenordnung. Der Vorfaktor  $I_0$  gibt den Strom bei  $z = 0$  an und hängt von der Spannung und von den Zustandsdichten der Spitzenelemente und der Probe ab. Bei Messungen mit einer Metallspitze auf einer Metalloberfläche wird  $I_0$  oft mit dem Strom bei Punktkontakt gleichgesetzt:  $I_0 = G_0 \cdot V_B$ , mit  $G_0 = 2e^2/h$  [20].

Für eine genaue Berechnung des Tunnelstroms muss der Einfluss der Zustandsdichten der Probe und der Spitzenelemente sowie die Tunnelspannung berücksichtigt werden. In der

## 2.1. Rastertunnelmikroskopie

---

Theorie von Bardeen [19, 21] werden Spitze und Probe als zwei unabhängige Systeme angenommen, deren Zustände nicht durch mögliche Wechselwirkungen beeinflusst werden. Die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons von einem besetzten Zustand  $\Psi_i$  der Spitze in einen freien Zustand  $\Phi_j$  der Probe mit gleicher Energie wird anhand zeitabhängiger Störungstheorie berechnet. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist das Betragsquadrat des sogenannten Tunnelmatrixelements  $M_{ij}$ :

$$P_{ij} = |M_{ij}|^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \int (\Psi_i^* \nabla \Phi_j - \Phi_j \nabla \Psi_i^*) dS. \quad (2.2)$$

Der Tunnelstrom berechnet sich aus der Summe aller Übergänge in einem bestimmten Energieintervall, welches durch die Tunnelspannung bestimmt ist. Zusätzlich muss die Besetzung der Zustände anhand der Fermi-Statistik berücksichtigt werden. Im Fall kleiner Temperaturen ( $k_B T \ll |eV_B|$ ) kann die Fermi-Verteilung in guter Näherung als Stufenfunktion angenommen werden und der Tunnelstrom kann mit Hilfe folgender Formel berechnet werden [19]:

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

mit den Zustandsdichten der Spitze  $\rho_S$  und der Probe  $\rho_P$ . In vielen Fällen wird angenommen, dass die Zustandsdichte der Spitze im Intervall  $[E_F; E_F + eV_B]$  konstant ist. In diesem Fall hängt der Tunnelstrom nur noch von der Zustandsdichte der Probe und von der Tunnelspannung ab.

Die Schwierigkeit besteht darin, das Tunnelmatrixelement  $M$  zu bestimmen (siehe Gl. 2.2). Bei der ersten Berechnung des Matrixelements durch Tersoff und Hamann wurde die Wellenfunktion der Spitzenatoms als s-artig angenommen [22]. Chen hat die Theorie auf beliebige Spitzenzustände erweitert [19, 23, 24]. In beiden Fällen ergibt sich das Matrixelement direkt aus der Probenwellenfunktion  $\Psi$ . Für s-artige Spitzenzustände ist das Matrixelement der Wert der Probenwellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_0)$  am Ort des Spitzenatoms  $\mathbf{r}_0$ . Für p- und d-artig Spitzenzustände erhält man  $M$  durch partielles Ableiten des Probenzustandes, wie in Tabelle 2.1 gezeigt. Diese Beziehung wird Chens Ableitungsregel (*Chen's derivative rule*) genannt. Für Metallspitzen wird angenommen, dass nur Zustände, die rotationssymmetrisch zur Probenoberfläche sind (s,  $p_z$  und  $d_{z^2}$ ), zum Tunnelstrom beitragen [25]. In diesem Fall ist der Tunnelstrom proportional zur Probenwellenfunktion [24]. In dieser Arbeit werden neben Metallspitzen auch solche verwendet, die mit einem Kohlenmonoxid-Molekül (CO) terminiert sind. Bei den CO-Spitzen tragen auch p-artige Zustände parallel zur Probenoberfläche erheblich zum Tunnelstrom bei [26, 27].

Zustand	$ M ^2 \propto$	Zustand	$ M ^2 \propto$
s	$ \Psi(\mathbf{r}_0) ^2$	$d_{z^2}$	$ \partial^2\Psi(\mathbf{r}_0)/\partial z^2 ^2$
$p_x$	$ \partial\Psi(\mathbf{r}_0)/\partial x ^2$	$d_{xz}$	$ \partial^2\Psi(\mathbf{r}_0)/\partial x\partial z ^2$
$p_y$	$ \partial\Psi(\mathbf{r}_0)/\partial y ^2$	$d_{yz}$	$ \partial^2\Psi(\mathbf{r}_0)/\partial y\partial z ^2$
$p_z$	$ \partial\Psi(\mathbf{r}_0)/\partial z ^2$	$d_{xy}$	$ \partial^2\Psi(\mathbf{r}_0)/\partial x\partial y ^2$
		$d_{x^2-y^2}$	$ \partial^2\Psi(\mathbf{r}_0)/\partial x^2 - \partial^2\Psi(\mathbf{r}_0)/\partial y^2 ^2$

**Tabelle 2.1.:** Tunnelmatrixelement  $M$  für s-, p- und d-Spitzenzustände,  $\mathbf{r}_0$  bezeichnet das Zentrum des Spitzenatoms. Nach Referenz [24].

Bei der simultanen STM/AFM schwingt die Spitze vertikal zur Probenoberfläche. Durch die Oszillation ändert sich der Abstand der Spitze zur Probe periodisch und es wird ein gemittelter Strom  $\langle I(z) \rangle$  gemessen, wobei  $z$  der Abstand zwischen der Probe und dem unteren Umkehrpunkt der Schwingung ist [28]:

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

mit der modifizierten Besselfunktion  $I_0^{\text{Bessel}}$  [29] und der Schwingungsamplitude  $A$ . Der Maximalstrom am untersten Umkehrpunkt lässt sich aus dem gemittelten Strom berechnen:

$$I_{\max} = \langle I(z) \rangle \cdot \exp(2\kappa A) / I_0^{\text{Bessel}}(2\kappa A). \quad (2.5)$$

## 2.2. Rasterkraftmikroskopie

### 2.2.1. Langreichweitige Kräfte

Die Kräfte zwischen Spitze und Probe lassen sich in lang- und kurzreichweitige Kräfte einteilen. Langreichweitige Kräfte haben eine Reichweite, die größer als einige Nanometer ist. Im Ultrahochvakuum und bei Verwendung von nicht-magnetischen und leitfähigen Spitzen und Proben wirken nur langreichweitige elektrostatische und van-der-Waals-Kräfte.

Die elektrostatische Kraft ist anziehend und ergibt sich aus der Potenzialdifferenz zwischen Spitze und Probe, die zusammen einen Kondensator bilden. Dessen Kapazität  $C$  ist durch die Geometrie der Spitze bestimmt und hängt vom Abstand zur

## 2.2. Rasterkraftmikroskopie

---

Probe ab. Für die elektrostatische Kraft erhält man [30]:

$$F_e = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_B - V_{CPD})^2, \quad (2.6)$$

mit der angelegten Spannung  $V_B$  und der Kontaktspannung  $V_{CPD}$ , welche sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten von Spitze und Probe zu  $V_{CPD} = (\Phi_S - \Phi_P)/e$  ergibt.

Durch Anlegen einer Spannung  $V_B = -V_{CPD}$  kann die elektrostatische Kraft aufgehoben werden.

Im Gegensatz zur elektrostatischen Kraft kann die van-der-Waals-Kraft - auch London-Kraft genannt - nicht kompensiert werden. Sie ist eine Dipol-Dipol Wechselwirkung, die bei Atomen oder Molekülen mit oder ohne permanentem Dipol auftritt. Die van-der-Waals-Wechselwirkung ist generell attraktiv. Im Fall von Atomen/Molekülen ohne intrinsischem Dipol kann durch Fluktuation der Ladungswolke um den Atomkern ein spontaner Dipol entstehen. Dadurch wird in einem benachbarten Teilchen im Abstand  $q$  ein Dipol induziert und die Teilchen ziehen sich entsprechend folgender Gleichung an [31]:

$$V_{vdW}(q) = -\frac{C_6}{q^6}. \quad (2.7)$$

$C_6$  ist die materialspezifische van-der-Waals-Konstante.

Die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen zwei einzelnen Teilchen fällt stark mit dem Abstand ab und zählt daher zu den kurzreichweiten Kräften (siehe Abschnitt 2.2.2). Allerdings müssen für die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe die Beiträge aller Atome berücksichtigt werden. Dadurch vergrößert sich die Reichweite um mehrere Größenordnungen. Hamaker hat eine Methode entwickelt, bei der Spitze und Probe als Kontinuum mit einer Atomdichte  $\rho_{S,P}$  angenommen werden [32]. Die Probe wird zudem vereinfacht als unendliche Halbebene betrachtet. Damit kann die van-der-Waals-Kraft für verschiedene Spitzenformen durch eine Integration über das Volumen der Spitze und einer Halbebene berechnet werden. Für eine Spitze in Form einer Pyramide mit Öffnungswinkel  $\alpha$  ergibt sich [33]:

$$F_{pyr}(z) = -\frac{2A_{Ham}}{3\pi} \tan^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \frac{1}{z}, \quad (2.8)$$

mit der Hamaker-Konstante  $A_{Ham} = \pi^2 C_6 \rho_S \rho_P$ . Eine parabolische Spitze mit Spitzenradius  $R$  besitzt eine stärkere Abstandsabhängigkeit:

$$F_{para}(z) = -\frac{A_{Ham} \cdot R}{6} \frac{1}{z^2}. \quad (2.9)$$

## 2.2.2. Kurzreichweitige Kräfte

Unter kurzreichweitigen Kräften versteht man Kräfte, welche auf atomaren Längenskalen stark variieren. Folgende drei Typen sind für diese Arbeit relevant:

- van-der-Waals-Kräfte zwischen einzelnen Atomen oder Molekülen
- kovalente Bindungskräfte
- Pauli-Abstoßung

**van-der-Waals-Kraft** Die van-der-Waals-Kraft ist bereits im Abschnitt 2.2.1 beschrieben. Sie stellt eine schwache, attraktive Wechselwirkung dar und beschreibt beispielsweise die Anziehung zwischen einer CO-Spitze und organischen Molekülen [3]. Für die Modellierung dieser Wechselwirkung kann das Lennard-Jones-Potential verwendet werden, dessen attraktiver Anteil durch die van-der-Waals-Wechselwirkung gebildet wird [34]:

$$V_{\text{L-J}}(z) = -4E_B \left( \frac{\sigma^6}{z^6} - \frac{\sigma^{12}}{z^{12}} \right). \quad (2.10)$$

Das Minimum des Potentials  $E_B$  wird bei einem Abstand  $2^{1/6}\sigma$  erreicht. Der repulsive Anteil des Lennard-Jones-Potentials hat seinen Ursprung in der Abstoßung der Teilchen aufgrund des Pauli-Ausschluss-Prinzips (siehe weiter unten in diesem Abschnitt). Allerdings ist der Wert des Exponenten, der die Abstandsabhängigkeit der repulsiven Kraft beschreibt, nur aus Symmetriegründen so gewählt worden.

**Kovalente Bindungskräfte** Überlappen die Wellenfunktionen der Valenzelektronen zweier Atome, so bilden sich bindende und antibindende Molekülorbitale. Bei einer kovalenten Bindung wird das bindende Molekülorbital besetzt, das antibindende bleibt unbesetzt, wodurch die Gesamtenergie verringert wird. Das einfachste Beispiel für eine kovalente Bindung ist das  $H_2^+$ -Molekül [35]. Bei Messungen mit dem AFM ist in vielen Fällen die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Spitze und Probe für den atomaren Kontrast verantwortlich. Ein Beispiel hierfür ist die Silizium(111) –  $7 \times 7$ -Oberfläche [36]. Die kovalenten Bindung wird oft mit Hilfe des Morse-Potential modelliert [37]:

$$V_M(z) = -E_B \left( 2 \exp \left( -\frac{z - \sigma}{\lambda} \right) - \exp \left( -2 \frac{z - \sigma}{\lambda} \right) \right), \quad (2.11)$$

mit dem Abstand der beiden Kerne der Bindungspartner  $z$ , der Bindungsenergie  $E_B$  und der Abklinglänge  $\lambda$ . Der erste Term des Potentials beschreibt die Anziehung

## 2.2. Rasterkraftmikroskopie

---

bei Auslenkung aus der Gleichgewichtslage, welche bei einem Abstand von  $z = \sigma$  liegt. Der zweite Term beschreibt die Abstoßung aufgrund des Pauli-Auschlussprinzips (Pauli-Abstoßung).

**Pauli-Abstoßung** Ist der Abstand zwischen zwei Atomen kleiner als der Gleichgewichtsabstand, so wirkt eine abstoßende Kraft zwischen beiden. Der Ursprung der Abstoßung liegt im Pauli-Ausschlussprinzip. Dieses besagt, dass zwei Elektronen nicht denselben Quantenzustand besetzen dürfen [38]. Bei Messungen mit einer CO-Spitze auf organischen Molekülen ist die sogenannte Pauli-Abstoßung für den atomaren Kontrast verantwortlich [3, 39]. Bei einer CO-Spitze sind alle Molekülorbitale vollständig gefüllt. Daher kann das CO-Molekül an der Spitze keine Bindung mit den Atomen der Probe eingehen. Verringert man den Abstand zwischen der CO-Spitze und den Probenatomen so weit, dass sich die Wellenfunktionen überlappen würden, vergrößert sich die Steigung der Wellenfunktionen, um die Überlappung zu verhindern [39]. Dies führt zu einer Erhöhung der kinetischen Energie und somit zu einer Abstoßung. Die Pauli-Abstoßung kann näherungsweise mit Hilfe eines einfachen Potenzgesetz beschrieben werden [40]:

$$V_{\text{Pauli}}(z) = \Delta E_{\text{kin}}(z) = A \cdot \rho_P(z)^B. \quad (2.12)$$

Die Energie hängt nur von der Zustandsdichte der Probe  $\rho_P$  beim Abstand  $z$  und zwei Parametern  $A$  und  $B$  ab. Die Zustandsdichte nimmt näherungsweise exponentiell mit kleiner werdendem Abstand zu (vgl. Slater-Type-Orbitals [41]), wodurch sich der exponentielle Anstieg im Morse-Potential (Gl. 2.11) erklären lässt. Beim Lennard-Jones-Potential (Gl. 2.10) ist die Pauli-Abstoßung phänomenologisch durch den  $z^{12}$ -Term berücksichtigt.

### 2.2.3. Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie

Bei der FM-AFM [42] wird die Kraft  $F_{\text{SP}}$  zwischen Spitze und Probe durch die Verschiebung der Resonanzfrequenz  $\Delta f$  eines schwingenden Federbalkens, an dessen Ende die Spitze aufgeklebt ist, gemessen. In unserem Fall wird ein qPlus-Sensor verwendet, bei dem der Federbalken aus einer Zinke einer Quarz-Stimmgabel besteht [43] (siehe Abschnitt 3.1). Dieser wird bei seiner Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt, wobei die Amplitude  $A$  konstant gehalten wird. Bei einem großen Abstand zwischen Spitze und Probe wirken keine Kräfte auf die Spitze und der Federbalken schwingt mit seiner freien Resonanzfrequenz  $f_0$ . Bringt man die Spitze näher an die

Probe, so schwingt sie in deren Kraftfeld und die Schwingung des Federbalken wird gestört. Ist die Schwingungsenergie des Federbalkens gegenüber dem Spitzen-Proben-Potentials groß, kann die Schwingung in erster Näherung harmonisch angenommen werden [33]. Allerdings verändert sich die Resonanzfrequenz  $f(x, y, z)$  mit der Position  $(x, y, z)$  der Spitze über der Probe. Die Frequenzverschiebung zur freien Resonanzfrequenz ist proportional zum Kraftgradienten  $k_{\text{SP}} = -\partial F_{\text{SP}}/\partial z$  [44]:

$$\Delta f(x, y, z) = f(x, y, z) - f_0 = \frac{f_0}{2k} \langle k_{\text{SP}} \rangle(x, y, z), \quad (2.13)$$

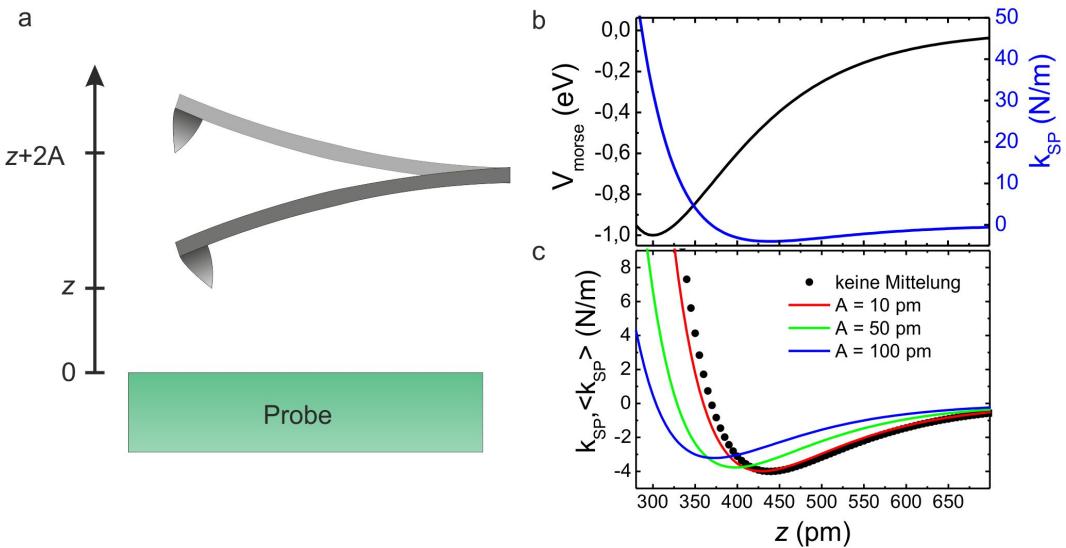
mit der Federhärte des Balkens  $k$ . Aufgrund der Schwingung wird ein gemittelter Kraftgradient gemessen:

$$\langle k_{\text{SP}} \rangle(x, y, z) = \frac{2}{\pi A^2} \int_0^{2A} k_{\text{SP}}(x, y, z + q) \cdot \sqrt{A^2 - (q - A)^2} dq. \quad (2.14)$$

Der Abstand zwischen Spitze und Probe  $z$  ist wie in Gleichung 2.4 auf den unteren Umkehrpunkt der Schwingung referenziert (siehe Abb. 2.2 a). Um besonders sensitiv auf kurzreichweite Kräfte zu sein, sollte die Amplitude möglichst klein gewählt werden. Dadurch wird der Beitrag der langreichweiten Kräfte zum gemittelten Kraftgradienten minimiert. Damit die Oszillation bei kleinen Amplituden stabil ist, muss die Rückstellkraft des Federbalken größer als die Wechselwirkung mit der Probe sein ( $kA > F_{\text{SP}}$ ). Der qPlus-Sensors hat eine Federhärte zwischen  $k = 1000 - 3500 \text{ N/m}$  und ermöglicht daher Messungen mit Amplituden kleiner als 100 pm.

Im Folgenden wird der Einfluss der Amplitude auf den gemittelten Kraftgradienten betrachtet. In Abbildung 2.2 b ist ein Morsepotential mit typischen Parametern ( $E_B = 1 \text{ eV}$ ,  $\lambda = 100 \text{ pm}$  und  $\sigma = 300 \text{ pm}$ ) und der dazugehörige Kraftgradient gezeigt. Ein Vergleich des gemittelten Kraftgradienten für verschiedene Amplituden mit dem tatsächlichen Kraftgradienten (Abb. 2.2 c) zeigt, dass bereits bei einer Amplitude von 50 pm große Abweichungen festzustellen sind. Dies bedeutet, dass die Näherung  $\Delta f \propto k_{\text{SP}}$ , welche oft zur Berechnung der Kraft herangezogen wird, nur für deutlich kleinere Amplituden gilt. Allerdings ist das Rauschen in der Frequenzverschiebung indirekt proportional zur Amplitude. Eine Verringerung der Amplitude führt zu einem größeren Rauschen. Ein ausführliche Beschreibung aller Rauschbeiträge ist in Referenz [45] zu finden. Um ein optimales Verhältnis zwischen Signal und Rauschen zu erreichen, darf die Amplitude daher nicht zu klein gewählt werden. Für eine Kraft, die durch ein exponentielles Abstandsgesetz mit einer Abklinglänge  $\lambda$  (vgl. Gl. 2.11) beschrieben wird, ist die optimale Amplitude  $A_{\text{opt}} \approx 1,545 \cdot \lambda$  [45, 46]. In dieser Arbeit wird normalerweise eine Amplitude von 50 pm verwendet, womit die höchste

## 2.2. Rasterkraftmikroskopie



**Abbildung 2.2.:** a) Bei der FM-AFM schwingt die Spitze mit konstanter Amplitude  $A$  im Abstand  $z$  zur Probe;  $z$  ist der Abstand zwischen unterem Umkehrpunkt der Spitze und der Probenoberfläche. b) Modellpotential  $V_M$  (schwarz) nach Gl. 2.11 mit den Parametern  $E_B = 1 \text{ eV}$ ,  $\lambda = 100 \text{ pm}$  und  $\sigma = 300 \text{ pm}$  und dazugehöriges  $k_{\text{SP}} = \partial^2 V_M / \partial z^2$  (blau). c) Abweichung des gemittelten Kraftgradienten  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$  (Linien) vom tatsächlichen  $k_{\text{SP}}$  (Punkte) für unterschiedliche Amplituden  $A$ .

Empfindlichkeit bei kurzreichweiten Kräfte mit einer Abklinglänge von  $\lambda \approx 30 \text{ pm}$  erreicht wird. Da bereits bei dieser Amplitude Abweichungen des gemittelten vom tatsächlichen Kraftgradienten bestehen, muss die Kraft zwischen Spalte und Probe mit Hilfe von Entfaltungsmethoden aus der Frequenzverschiebung bestimmt werden.

Am häufigsten werden die Sader-Jarvis- [47] und die Matrix-Methode [44] verwendet. Eine genaue Beschreibung sowie ein detaillierter Vergleich beider Entfaltungsmethoden findet sich in Referenz [48]. Bei beiden Entfaltungsroutinen wird die Kraft aus  $\Delta f(z)$ -Kurven bestimmt. Damit die  $\Delta f(z)$ -Kurven entfaltet werden können, muss die Kurve für große Abstände gegen Null gehen ( $\Delta f(z \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ ). Für die Matrix-Methode ist es zudem notwendig, dass  $d\Delta f/dz|_{z \rightarrow \infty} \rightarrow 0$  erfüllt ist. Ansonsten kommt es zu numerischen Artefakten. Diese Bedingung kann bei den Messungen auf Graphen nicht erfüllt werden, da bei dieser Oberfläche kein Abzug der langreichweiten Kräfte möglich ist (siehe Abschnitt 5). Aus diesem Grund wird generell die Sader-Jarvis-Methode verwendet.

**Dissipation** In der bisherigen Betrachtung wurde angenommen, dass die Kräfte zwischen Spalte und Probe konservativ sind. Für eine rein anziehende Kraft bedeutet dies, dass die Kraft innerhalb eines Schwingungszyklus beim Annähern der Spalte an die

Probe im gleichen Maße zunimmt wie sie beim Entfernen der Spitze abnimmt. Ist dies nicht der Fall, spricht man von einer Hysterese zwischen Vorwärts- und Rückwärtsbewegung der Spitze, und die Schwingung des Federbalken wird gedämpft. Auch ohne Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe verliert der Federbalken aufgrund von innerer Reibung Energie. Der intrinsische Energieverlust pro Zyklus ist:

$$\Delta E_{\text{intr.}} = 2\pi \frac{E}{Q}, \quad (2.15)$$

mit der Schwingungsenergie des Federbalken  $E = \frac{1}{2}kA^2$  und der Güte  $Q$ . Durch kontinuierliche Anregung  $A_{\text{intr.}}$  des Federbalken wird dieser Energieverlust ausgeglichen (vgl. Abschnitt 3.2.2). Verliert der Federbalken zusätzlich noch Energie aufgrund der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, so steigt die Anregung auf einen Wert  $A'$  an. Der Energieverlust  $\Delta E_{\text{SP}}$  als Folge der Wechselwirkung kann somit wie folgt berechnet werden [36]:

$$\Delta E_{\text{SP}} = 2\pi \frac{E}{Q} \left( \frac{|A'|}{|A_{\text{intr.}}|} - 1 \right). \quad (2.16)$$

### 2.2.4. Höhere Harmonische in der Rasterkraftmikroskopie

Die vorangegangene Betrachtung erfolgte unter der Annahme, dass die Schwingung des Federbalken durch die Kraft zwischen Spitze und Probe  $F_{\text{SP}}$  als harmonisch angesehen werden darf [33]. Im Allgemeinen ist die Schwingung des Federbalken im Kraftfeld  $F_{\text{SP}}$  jedoch nicht harmonisch. Drückt man die Schwingung als Fourier-Reihe

$$q(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(2\pi n \cdot f \cdot t) \quad (2.17)$$

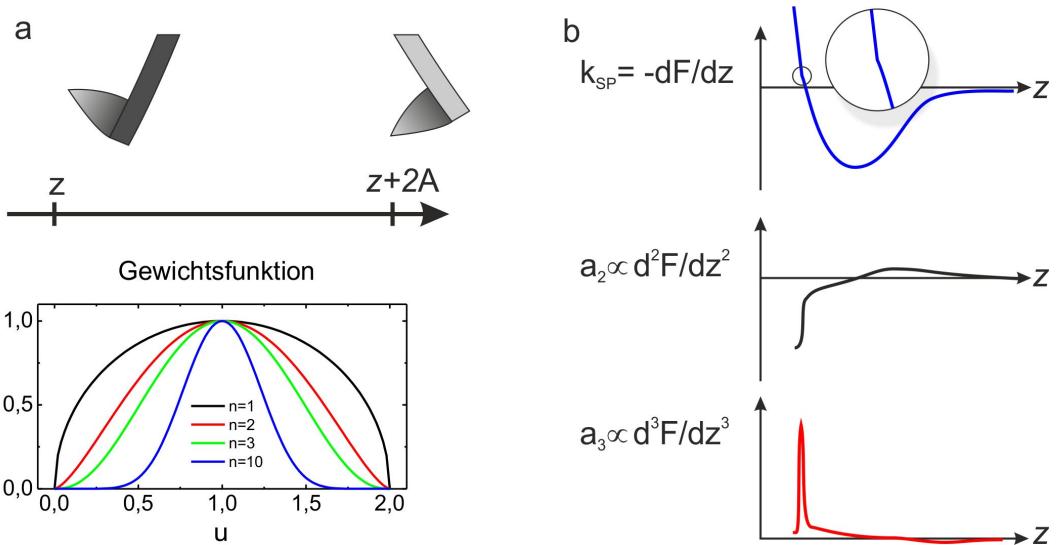
aus, bedeutet dies, dass die Amplituden der höheren Harmonischen  $a_n$  ( $n > 1$ ) von Null verschieden sind. Allerdings sind diese im Vergleich zur Amplitude der fundamentalen Schwingung  $a_1 = A$  sehr viel kleiner. Der Koeffizient  $a_0$  beschreibt die statische Auslenkung des Federbalken, welche beim qPlus-Sensor einige Pikometer beträgt - für  $F_{\text{SP}} = 5 \text{ nN}$  erhält man  $a_0 < 3 \text{ pm}$ . Die Frequenz  $f(x, y, z)$  ist die momentane Schwingungsfrequenz, also die freie Resonanzfrequenz  $f_0$  verschoben um  $\Delta f(x, y, z)$ .

Die Amplituden der höheren Harmonischen sind proportional zum gewichteten Integral der  $n$ -ten Ableitung der Kraft ( $n > 1$ ) [49]:

$$a_n(z) = \frac{2A^n}{\pi k(1-n^2)(2n-1) \dots 3 \cdot 1} \int_0^2 \frac{dF_{\text{SP}}^n(z + Au)}{dz^n} (1 - (u-1)^2)^{n-0.5} du. \quad (2.18)$$

Der Abstand  $z$  ist auf den unteren Umkehrpunkt referenziert. Die Gewichtsfunktion  $(1 - (u-1)^2)^{n-0.5}$  stellt eine Glockenkurve dar, deren Breite mit steigender Ordnung

## 2.2. Rasterkraftmikroskopie



**Abbildung 2.3.:** a) Darstellung der Gewichtsfunktion für verschiedene Ordnungen  $n$ . Das Maximum ist bei  $z + A$ . Die Abstände sind analog zu Abb. 2.2 definiert. b) Beispiel eines Kraftgradienten, dessen Verlauf einen plötzlichen Anstieg zeigt (vergrößerter Bereich). Dieser Anstieg führt zu einer Stufe in der ersten Ableitung (zweite Ableitung der Kraft) bzw. zu einem Zacken in der zweiten Ableitung (dritte Ableitung der Kraft).

$n$  abnimmt (siehe Abb. 2.3 a). Das Maximum der Glockenkurve liegt zwischen oberen und unteren Umkehrpunkt der Schwingung (bei  $z + A$ ). Ist die  $n$ -te Ableitung der Kraft bei einem Abstand von  $z + A$  groß genug, dass sie über dem Rauschen liegt, können durch Aufzeichnen von  $a_n$  Kraftgradienten höherer Ordnung detektiert werden. Dies erlaubt einen genaueren Einblick in die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Prinzipiell steckt in einer Kraft-Kurve, die durch Entfaltung einer  $\Delta f(z)$ -Kurve gewonnen wird, dieselbe Information. In der Praxis führt allerdings das Rauschen in  $\Delta f$  dazu, dass die  $n$ -ten Ableitungen der entfalteten Kraft keine verwertbare Information liefern.

Das Beispiel in Abbildung 2.3 b zeigt, dass die Detektion der höheren Harmonischen helfen kann, die Wechselwirkung der Spitze mit der Probe genauer zu erfassen. Dazu betrachtet man einen ähnlichen Kraftgradient  $k_{SP}$  wie in Abbildung 2.2, mit dem Unterschied, dass sich an der markierten Stelle abrupt die Steigung ändert. Da im Experiment der Kraftgradient aber über die Oszillation der Spitze gemittelt wird und zusätzlich das Signal verrauscht ist, ist die Änderung der Steigung unter Umständen nicht erkennbar. Nimmt man allerdings zusätzlich die Amplitude der zweiten und dritten Harmonischen ( $a_2$  und  $a_3$ ) auf, kann die plötzliche Änderung im Kraftgradienten detektiert werden. Der Grund ist, dass  $a_2$  und  $a_3$  proportional zur ersten

beziehungsweise zweiten Ableitung des Kraftgradienten sind und daher die plötzliche Änderung des Kraftgradienten als Stufe in  $a_2$  beziehungsweise Zacken in  $a_3$  detektiert werden.

Alternativ zu Gleichung 2.18 kann man die Amplituden der höheren Harmonischen auch durch die Harmonischen der Kraft  $F_{\text{SP}}$  ausdrücken. Dazu wird  $F_{\text{SP}}$  wie die Schwingung  $q(t)$  als Fourier-Reihe ausgedrückt:

$$F_{\text{SP}}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{F}_n \cos(2\pi n \cdot f \cdot t). \quad (2.19)$$

Setzt man  $q(t)$  und  $F_{\text{SP}}(t)$  in die Bewegungsgleichung des harmonischen Oszillators mit externer Störung ein, so ergibt sich folgender Ausdruck:

$$a_n = \frac{\hat{F}_n}{k(1 - n^2 f^2 / f_0^2)}.$$

Unter der Annahme, dass sich die momentane von der freien Resonanzfrequenz nur wenig unterscheidet ( $f \approx f_0$ ) erhält man:

$$a_n = \frac{\hat{F}_n}{k(1 - n^2)}. \quad (2.20)$$

Nimmt man beispielsweise eine Kraft an, bei der alle Fourierkomponenten  $\hat{F}_n$  gleich groß sind - dies ist der Fall für ein Stufenpotential ("harte Wand") - so besagt die Gleichung, dass die Amplituden der höheren Harmonischen mit steigender Ordnung  $n$  schnell sehr klein werden [50].



# 3. Experimenteller Aufbau

Alle Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem Tieftemperaturmikroskop der Firma Omicron Nanotechnology<sup>1</sup> (Omicron LT STM/AFM) durchgeführt [51]. Das Mikroskop ist für die Verwendung von qPlus-Sensoren [52] zur simultanen Messung von Strom und Kraft optimiert. Die Eigenschaften der verwendeten qPlus-Sensoren und die Herstellung von Sensoren mit Wolfram- und Kupferspitzen ist in Abschnitt 3.1 erläutert. In Abschnitt 3.2 wird das Vakuumsystem und das Tieftemperaturmikroskop beschrieben.

## 3.1. qPlus-Sensoren mit Wolfram- und Kupferspitzen

Der qPlus-Sensor besteht aus einer Quarzstimmgabel, bei der eine der beiden Zinken fixiert wird. Die freie Zinke bildet einen Federbalken, der mechanisch zum Schwingen angeregt wird. An der Stirnseite des Balkens ist die Spitze aufgeklebt. Die Resonanzfrequenz des Federbalken liegt im Bereich von 25 bis 30 kHz, abhängig von der Masse der Spitze. Da Quarz ein piezoelektrisches Material ist, werden durch die Schwingungen Ladungen an der Oberfläche generiert, welche über Goldbahnen abfließen können. Die generierte Ladung ist proportional zur Auslenkung des Federbalkens [52] und wird im Omicron LT STM/AFM mit Hilfe eines zweistufigen Verstärkers detektiert (siehe Kap. 3.2.2). Die verwendeten Gabeln haben eine Steifigkeit von 1800 N/m. Ein Vorteil der qPlus-Sensoren besteht darin, dass jedes Material als Spitze verwendet werden kann. Für simultane STM/AFM ist die einzige Einschränkung, dass die Spitzen leitfähig sein müssen.

**Herstellung der Sensoren** Die Sensoren werden im Labor von Hand gefertigt. Dazu wird die Gabel mit einem nicht-leitfähigen Epoxidharz-Kleber auf ein Keramiksubstrat geklebt. Es wurde ausschließlich ein neuer Gabeltyp von Statek<sup>2</sup> verwendet, bei

---

<sup>1</sup>LT STM mit qPlus Option der Firma Omicron Nanotechnology GmbH, 65232 Taunusstein, Deutschland

<sup>2</sup>Statek Corporation, Kalifornien, USA

### 3.1. qPlus-Sensoren mit Wolfram- und Kupferspitzen

---

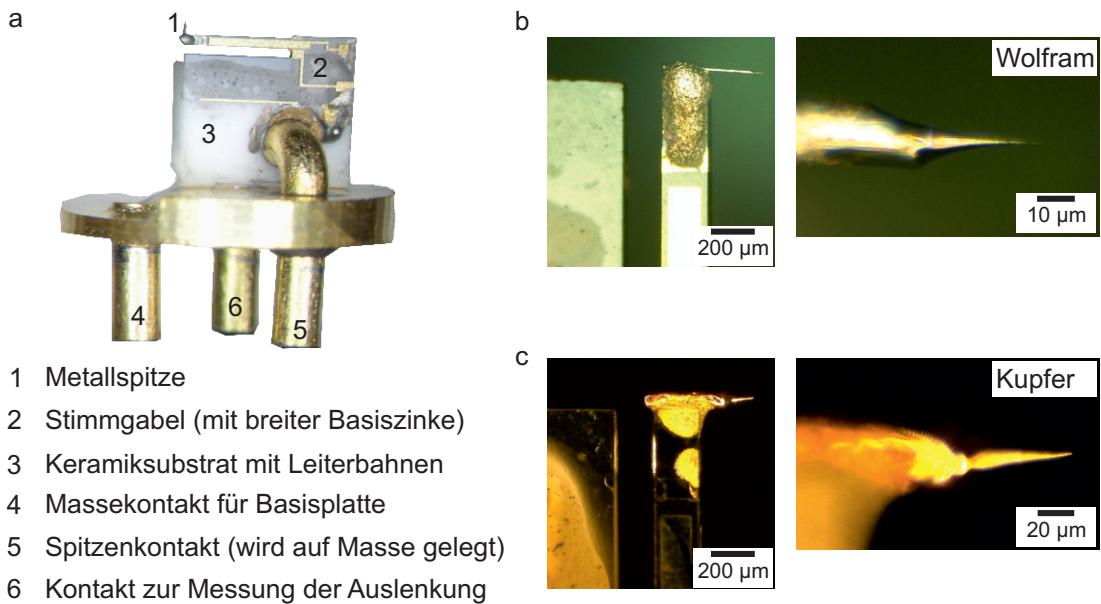
dem die fixierte Zinke deutlich breiter ist als die frei schwingende Zinke. Durch die größere Auflagefläche ist die Gabel besser auf dem Keramiksubstrat befestigt, wodurch höhere Güten  $Q$  erreicht werden können. Im Omicron LT STM/AFM erhält man mit diesen Gabeln typischerweise  $Q$ -Werte zwischen  $10^4$  bis  $2 \times 10^6$ . Dieser Wert hängt stark von der Ankopplung des Sensors an den Rasterpiezo ab.

Bei den qPlus-Sensoren, wie sie im Omicron LT STM/AFM Verwendung finden, ist das Keramiksubstrat senkrecht auf einem Halter mit drei Kontakten befestigt (siehe Abb. 3.1 a). Zwei der Kontakte sind von der Basisplatte isoliert, mit dem dritten wird diese geerdet. Einer der isolierten Kontakte wird zur Detektion des Schwingungssignals genutzt, der zweite ist über eine Goldbahn der freien Zinke mit der Spitze verbunden und dient zur Kontaktierung derselbigen.

Für die Messungen in dieser Arbeit wurden Wolfram- und Kupferspitzen verwendet, welche durch elektrochemisches Ätzen geformt wurden. Das wichtigste Merkmal einer guten Spalte ist deren Form, insbesondere die Größe des Krümmungsradius am vordersten Ende. Damit die Spalte mittels Feldevaporation gereinigt werden kann, sollte der Krümmungsradius deutlich kleiner als  $1 \mu\text{m}$  sein [53]. Für eine stabile Spalte ist es außerdem notwendig, dass sich diese auf einer Distanz von weniger als  $100 \mu\text{m}$  verjüngt. Neben der Form ist es ebenfalls wichtig, die Masse der Spalte so klein wie möglich zu halten. Dies garantiert, dass die Resonanzfrequenz und somit die Sensitivität des Sensors nicht zu stark verringert werden [52]. Eine gute Spalte ist beispielsweise in Abbildung 3.1 b dargestellt.

Die Spitzen wurden direkt am Sensor aus einem circa 5 mm langen Drahtstück geätzt. Der Draht wurde vorbehandelt und anschließend mit leitfähigem Epoxidkleber an die Stirnseite der freien Zinke aufgeklebt. Dabei muss man darauf achten, dass das Drahtstück senkrecht zur Federgabel ausgerichtet ist und in der Schwingungsebene der Gabel liegt. Damit sich die Position beim Aushärten des Klebers nicht änderte, wurde der Sensor in einer speziell dafür konzipierten Vorrichtung gehalten.

Das Ätzen der Spalte erfolgte in einem Ätzstand, in dem der Sensor magnetisch gehalten wird und die Eintauchtiefe des Drahtes in die Ätzlösung mittels einer Mikrometerschraube eingestellt werden kann. Gleichzeitig wird die Spalte über den Magneten mit der Spannungsquelle verbunden (siehe Abb. 3.2 a). Mit einem optischen Mikroskop wurde die Eintauchtiefe kontrolliert und der Ätzvorgang beobachtet. Ein Edelstahldraht bildete die Kathode der elektrochemischen Zelle. Damit der Ätzvorgang an der Spalte nicht durch aufsteigende Gasblasen gestört wird, trennt ein Glaszyylinder Kathode und Anode.

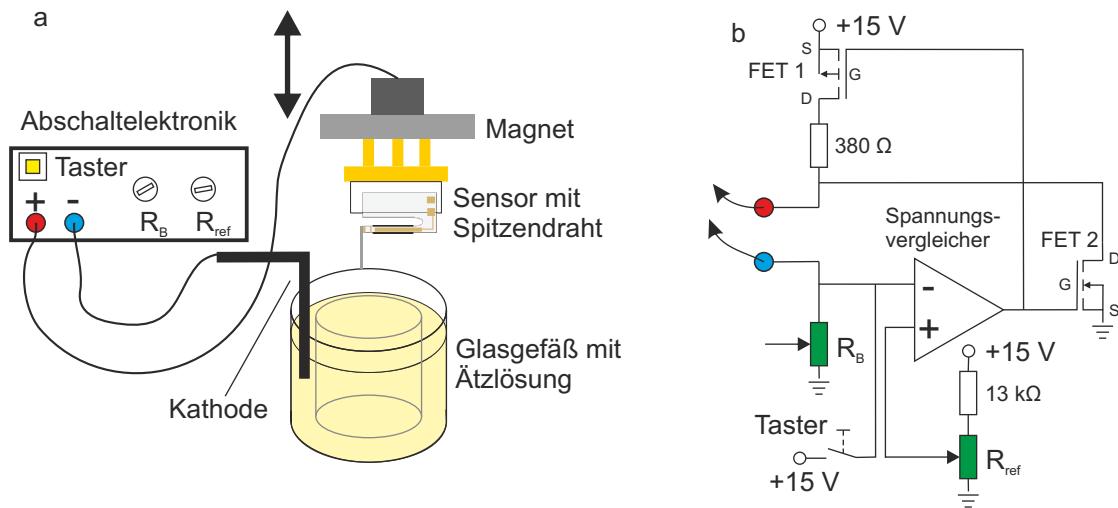


**Abbildung 3.1.:** a) qPlus-Sensor, wie er im Omicron LT STM/AFM verwendet wird. Fotos einer am Sensor geätzten Wolfram- (b) und Kupferspitze (c).

Um beim elektrochemischen Ätzen scharfe Spitzen zu erhalten, ist es wichtig, dass der Ätzprozess nach Fertigstellung der Spitzte sofort gestoppt wird [54]. Aus diesem Grund wird die Spannung an der Zelle mittels einer Abschaltelektronik gesteuert, welche nach dem Schema aus Abbildung 3.2 b aufgebaut ist [54]. Die Elektronik legt beide Ausgänge auf Masse, sobald der Spannungsabfall zwischen Kathode und Anode einen eingestellten Schwellwert überschreitet. Dieser kann durch Ändern des Widerstands  $R_{\text{ref}}$  modifiziert werden. Durch Änderung von  $R_B$  lässt sich die Spannung, die über der elektrochemischen Zelle abfällt, regulieren. In Tabelle 3.1 sind typische Werte für beide Widerstände für das Ätzen von Wolfram- und Kupferspitzen angegeben. Sofort nach Abschalten der Spannung wird der Sensor aus der Ätzvorrichtung genommen und in Reinwasser und Isopropanol gereinigt. In Abbildung 3.1 sind Beispiele für scharfe Spitzen aus Wolfram (b) und Kupfer (c) gezeigt. Da für beide Spitzentmaterialien unterschiedliche Vorbehandlungen, Ätzlösungen und -parameter notwendig waren, werden im Folgenden die Prozessschritte für beide Materialien separat erläutert.

**Wolframspitzen** Für die Wolframspitzen wurde ein Draht mit einem Durchmesser von 50 µm und einer Reinheit von 99,95 % verwendet. Als Ätzlösung diente eine 2 – 3 molare Kaliumhydroxid-Lösung (KOH). Als erstes wurde ein circa 5 cm langes

### 3.1. qPlus-Sensoren mit Wolfram- und Kupferspitzen



**Abbildung 3.2.:** a) Schematischer Aufbau der Spitzenätzvorrichtung. Die Spannung wird an den Magneten angelegt. Dadurch liegt der komplette Sensorhalter und somit die Spalte auf dem selben Potential. b) Schaltplan der Abschaltelektronik (nach Ref. [54]).  $R_{ref}$  bestimmt die Vergleichsspannung, legt also den Schwellwert fest, wann die Spannung an der Zelle auf Masse gelegt werden soll, durch Ändern von  $R_B$  lässt sich der Spannungsabfall über der elektrochemischen Zelle beeinflussen.

Drahtstück durch Ätzen vorbehandelt. Dazu wurde eine positive Gleichspannung von 2 – 3 V an den Draht angelegt und dieser solange in der Ätzlösung belassen, bis sich der Durchmesser auf 10 – 20  $\mu\text{m}$  verringerte und das Drahtstück eine glänzende Oberfläche besaß. Das Verjüngen des Drahtstücks vor dem Aufkleben trägt dazu bei, dass die Masse der Spalte so gering wie möglich ist. Das vorbehandelte Drahtstück wurde mit Hilfe eines Skalpells in circa 5 mm lange Stücke zerteilt und an die Zinke geklebt.

Beim folgenden Ätzschritt bestimmt die Eintauchtiefe die Form der Spalte. Bei der elektrochemischen Reaktion von Wolfram mit KOH ist die Ätzrate am Meniskus am größten. Als Folge bildet sich dort eine Einschnürung im Spitzendraht, deren Querschnitt stetig abnimmt [55]. Unterschreitet der Durchmesser der Einschnürung einen kritischen Wert, so reißt die Verbindung zu dem daran hängenden Drahtstück. Der kritische Wert für den Durchmesser hängt von der Masse des abfallenden Stückes ab. Wird eine zu geringe Eintauchtiefe gewählt, fällt das Drahtstück zu spät oder gar nicht ab und eine lange und dünne Spalte mit geringer Stabilität entsteht. Bei einer zu großen Eintauchtiefe reißt die Verbindung bei einem relativ großen Querschnitt, was zu einer stumpfen Spalte führt. Die besten Spalten erhält man, wenn der Draht circa 3 – 4 mm in die Ätzlösung getaucht wird. Das Abfallen des Drahtstückes hat einen großen Spannungsabfall zur Folge und die Abschaltelektronik setzt die Anoden-

Spitzenmaterial	Ätzlösung	Eintauchtiefe	$R_B$	$R_{ref}$
Wolfram	2-4 molare KOH	3 – 4 mm	0,5 – 2 k $\Omega$	2 – 3 k $\Omega$
Kupfer	2/3 H <sub>2</sub> O + 1/3 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	minimal	0,5 – 2 k $\Omega$	< 0,5 k $\Omega$

**Tabelle 3.1.:** Zusammenfassung der Parameter für das Ätzen von Wolfram- und Kupferspitzen.

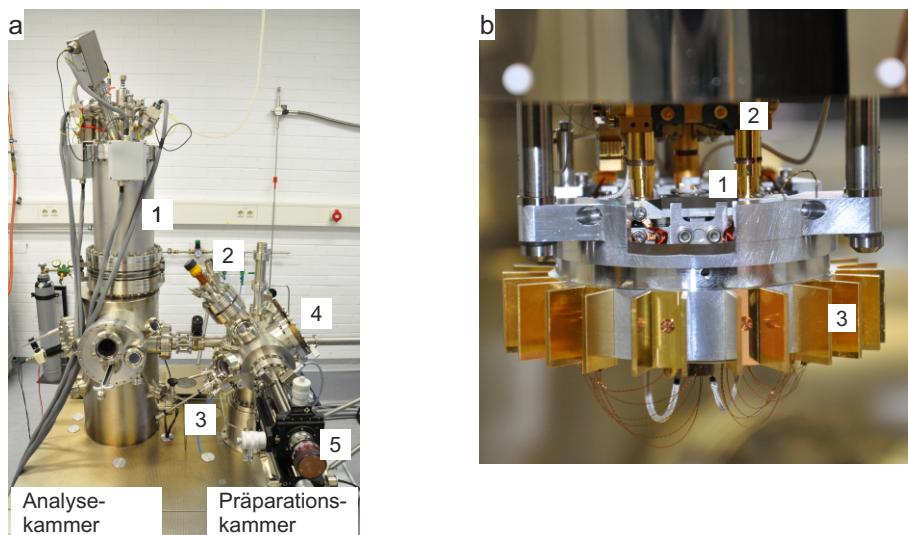
spannung auf Null, wodurch der Ätzvorgang gestoppt wird [54].

Wolframspitzen, die mit der beschriebenen Methode hergestellt wurden, können in den meisten Fällen im Feldionenmikroskop (siehe Abschnitt 3.2.1) bei Spannungen zwischen 10 und 15 kV atomar abgebildet werden (vgl. Ref. [56]). Dies ist ein Indiz dafür, dass die Spitzen einen Krümmungsradius von deutlich unter 100 nm aufweisen [53, 57–59].

**Kupferspitzen** Für die Kupferspitzen wurde ein Kupferdraht mit Kaptonisolierung (Reinheit 99,95 %) mit einem Durchmesser von 254  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Isolierung wurde mit einem feinen Schleifpapier (Körnung >1000) entfernt. Anschließend wurde der Draht vorgeätzt, um den Durchmesser auf einen Wert von unter 50  $\mu\text{m}$  zu verringern. Die verwendete Ätzlösung bestand aus 2/3 Reinwasser und 1/3 ortho-Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85 %) [60] und es wurde eine Spannung von 1 – 3 V an das Drahtstück angelegt. Durch dieses Verfahren erhält man eine glatte, glänzende Oberfläche. Da der Ätzprozess nicht homogen erfolgt, sondern die Ätzrate proportional zur Eintauchtiefe ist, wurde der Draht in der Lösung kontinuierlich auf und ab bewegt. Sobald ein Teil des Drahtes den gewünschten Durchmesser erreicht hatte, wurde ein 5 mm langes Stück abgetrennt und dieses dann an die Gabelzinke geklebt.

Das Feinätzen der Spitze erfolgte in derselben Ätzlösung. Anders als bei Wolfram erhält man die besten Spitzen, wenn die Eintauchtiefe des Drahtes so gering wie möglich gewählt wird. Aus diesem Grund wurde vor dem Ätzen der Spitze das circa 5 mm lange Drahtstück bis zur gewünschten Länge abgeätzt. Um beim letzten Ätzvorgang die minimale Eintauchtiefe zu erreichen, wurde der Draht zuerst langsam an die Oberfläche der Flüssigkeit angenähert. Sobald er eintauchte und sich ein Meniskus formte, wurde er wieder etwas zurückgezogen, um die Eintauchtiefe zu verringern. Aufgrund der geringen Eintauchtiefe des Drahtes ist der Spannungsabfall an der Zelle bereits vor Beginn des Ätzvorgangs größer als am Ende des Ätzens der Wolframspitzen. Daher unterscheidet sich der Abschaltwiderstand  $R_{ref}$  beim Ätzen der Kupferspitzen

## 3.2. Vakuumsystem und Tieftemperaturmikroskop



**Abbildung 3.3.:** a) Seitenansicht eines Omicron LT STM/AFM, links befindet sich die Analysekammer mit dem Kryostat (1), rechts die Präparationskammer mit einem Auger-Spektrometer (2), eine Durchführung zum Anlegen von Hochspannung an die Sensorspitze (3), eine FIM-Schirm (4) und einen Manipulator zur Präparation der Proben (5). b) Vorderansicht auf den Mikroskopkopf. (1) zeigt die Sensoraufnahme auf dem Röhrenpiezo. Darüber befindet sich die Probenaufnahme. (3) zeigt die Kupferlamellen für die Wirbelstrombremse; die Magnete befinden sich im Heliumtopf (nicht dargestellt).

deutlich von dem Wert, der bei der Präparation der Wolframspitzen eingestellt wird (siehe Tabelle 3.1).

## 3.2. Vakuumsystem und Tieftemperaturmikroskop

Das Vakuumsystem des Omicron LT STM/AFM besteht aus einer Präparations- und einer Analysekammer, welche durch ein Schieberventil voneinander getrennt sind. Der Basisdruck beträgt  $1 \times 10^{-10}$  mbar (UHV). In der Präparationskammer werden die Proben und Spitzen präpariert, bevor sie in die Analysekammer und von dort ins Mikroskop transferiert werden. Der Mikroskopkopf hängt an einem Badkryostaten, welcher auf der Analysekammer sitzt. Die Basistemperatur beträgt 4,4 K. In Abbildung 3.3 a ist das System dargestellt.

### 3.2.1. Präparations- und Analysekammer

Beide Kammern verfügen über eine eigene Ionengetter- und Titan-Sublimationspumpe. An der Präparationskammer ist zudem ein Turbomolekularpumpe angebracht, welche über ein Schieberventil abgetrennt werden kann. Über eine kleine Vorkammer können

Proben und Sensoren in die Präparationskammer eingeschleust werden. Ein Gaseinlasssystem mit zwei separaten Zuführungen erlaubt die gleichzeitige Verwendung von zwei unterschiedlichen Gasen.

Für die Präparation von Proben stehen zwei Heizer, die in einem Manipulator integriert sind (siehe Abb. 3.3 a-6), und eine Argon-Sputterkanone zur Verfügung. Proben mit einem hohen spezifischen Widerstand (z.B. Silizium) werden mittels Direktstromheizung geheizt. Für das Heizen von Proben mit niedrigem Widerstand (z.B. Kupfer) dient eine Bor-Nitrid-Widerstandsheizung. Um die Sauberkeit der Proben festzustellen, ist ein Auger-Elektronenspektrometer integriert (siehe Abb. 3.3-4).

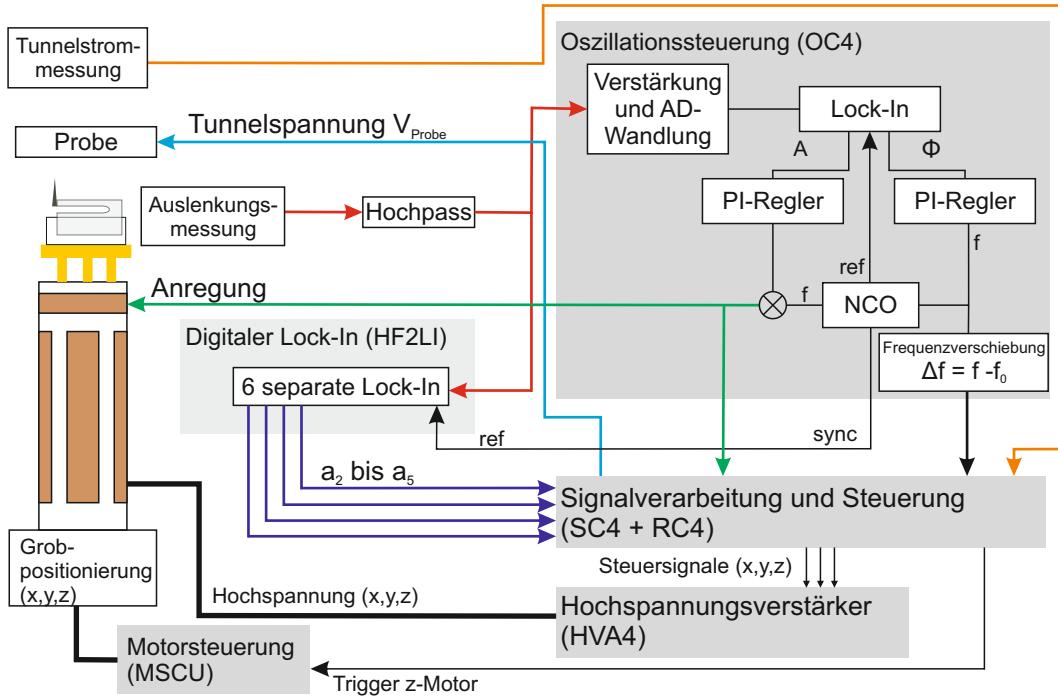
In der Präparationskammer werden außerdem die Spitzen der qPlus-Sensoren gereinigt und charakterisiert. In dieser Arbeit wurden nur metallische Spitzen verwendet, welche durch das Ätzen bei Umgebungsbedingungen (siehe Abschnitt 3.1) mit einer Oxidschicht und anderen Adsorbaten kontaminiert waren. Für die Reinigung und Charakterisierung der Metallspitzen ist die Präparationskammer mit einem Feldionenmikroskop (FIM) ausgestattet. Dieses ermöglicht die atomare Abbildung des vordersten Bereiches der Spitze. Für eine genaue Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise des FIMs wird auf die Doktorarbeit von Joachim Welker [56] verwiesen.

Der FIM-Aufbau ermöglicht zusätzlich die Reinigung der Spitze durch Feldverdampfung. Dazu legt man an die Spitzen eine positive Spannung von bis zu 15 kV an. Erreicht das Feld an der Spitze einen Wert im Bereich von einigen V/Å wird die Potentialbarriere an der Oberfläche des Metalls so stark verringert, dass die Atome den Festkörper verlassen können [53]. Diese Methode wurde bei allen Metallspitzen vor deren Einsatz im Mikroskop angewendet, um mögliche Adsorbate und die Oxidschicht restlos zu entfernen. Da nur in Bereichen hoher Krümmung das Feld hoch genug ist, dass es zur Feldverdampfung kommt, kann nur der vorderste Teil der Spitze mit dieser Methode gereinigt werden. Um einen größeren Bereich der Spitzen zu säubern, wurden diese in der Regel vor der Feldevaporation mittels Elektronenstoß geheizt.

#### 3.2.2. Tieftemperaturmikroskop und Elektronik

Der Mikroskopkopf ist in Abbildung 3.3 b dargestellt. Dieser basiert auf einem vertikalen Piezomotoren nach Pan [61], in den die piezoelektrische Rastereinheit mit Sensoraufnahme integriert ist. Für die mechanische Anregung des qPlus-Sensors besitzt der Rasterpiezo eine zusätzliche Ringelektrode (siehe Abb. 3.4). Zwei zusätzliche

### 3.2. Vakuumsystem und Tieftemperaturmikroskop



**Abbildung 3.4.:** Flussdiagramm zur Signalverarbeitung und Steuerung des Mikroskops. Auf der linken Seite ist schematisch das Piezoröhrchen für die Rasterung der Probe dargestellt. Dieses besitzt eine extra Elektrode zur Anregung des qPlus-Sensors und sitzt auf einem Motor zur Grobpositionierung in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung. Eine detaillierte Beschreibung des Signalverlaufs ist im Text zu finden.

Schrittmotoren erlauben die laterale Verschiebung des Sensors. Im Messbetrieb hängt das Mikroskop frei an drei Federn, welche an der Oberseite des Kryostaten befestigt sind. Eine Wirbelstrombremse, die sich an der Unterseite des Mikroskopkopfes befindet (siehe Abb. 3.3 b), dämpft die Schwingung.

Die Detektion der Schwingung des qPlus-Sensors erfolgt mittels eines zweistufigen Verstärkers, dessen erste Stufe nahe am Sensor montiert ist. Die zweite Stufe befindet sich an der Oberseite des Kryostaten. Dort wird das Signal abgegriffen und über einen Hochpass mit einer Grenzfrequenz  $f_G \approx 10 \text{ kHz}$  in die Elektronik eingespeist (siehe Abb. 3.4). Der Tunnelstrom wird an der Probe detektiert. Die Tunnelspannung  $V_{\text{Probe}}$  wird über die virtuelle Masse des Tunnelstromverstärkers ebenfalls an die Probe angelegt. Die Spitze wird extern über einen Kurzschlussstecker auf Masse gelegt.

**Signalverarbeitung und Steuerung** Die Steuerung des Mikroskops und die Signalverarbeitung erfolgt mittels einer Digitalelektronik von Nanonis<sup>3</sup>. Diese besteht in

<sup>3</sup>SPECS Zurich GmbH, 8005 Zürich, Schweiz

unserem Fall aus folgenden Modulen (siehe Abb. 3.4): der Signal- (SC4) und Echtzeitsverarbeitungseinheit (RC4), dem Hochspannungsverstärker (HVA4), der Oszillationssteuerung (OC4) und dem Adaptonsmodul für Omicron-Mikroskope (nicht dargestellt). Zusätzlich wird noch ein digitaler Lock-In-Verstärker (HF2LI) von Zurich Instruments<sup>4</sup> zur Detektion der höheren Harmonischen verwendet (siehe Abb. 3.4 und Beschreibung im nächsten Abschnitt).

Das Flussdiagramm in Abbildung 3.4 zeigt schematisch den Signalverlauf zwischen Mikroskop und Elektronik. Die Steuersignale für den Rasterpiezo werden am SC4 ausgegeben und nach der Verstärkung im HVA4 an die Elektroden angelegt. Die Motoren für die Grobpositionierung werden über eine separate Steuerungselektronik (MSCU) von Omicron angetrieben. Für das automatische Annähern des Sensors an die Probe wird die MSCU über die Nanonis Elektronik gesteuert.

Der Tunnelstrom und die vier analogen Ausgangssignale des HF2LI (siehe nächster Abschnitt) werden über die analogen Eingänge in die SC4 eingespeist. Die Tunnelspannung wird an einem der analogen Ausgänge ausgegeben.

Die Verarbeitung des Auslenkungssignals geschieht im OC4. Dieser regelt die Schwingungsamplitude  $A$  des Sensors und bestimmt die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  (siehe Abschnitt 2.2.3). Dazu wird nach einer Verstärkung und der Analog-Digital-Wandlung die aktuelle Amplitude und Phase  $\Phi$  des Auslenkungssignals mittels eines Lock-In bestimmt. Als Referenzsignal (ref) für den Lock-In dient das Signal eines numerisch gesteuerten Oszillators (NCO), welcher eine Schwingung mit variabler Frequenz und fester Amplitude ausgibt. Die Phase und die Amplitude werden über zwei separate PI-Regler auf den eingestellten Sollwert geregelt. Die Stellgröße des Phasenreglers ist die aktuelle Resonanzfrequenz  $f$ . Der NCO wird vom Phasenregler gesteuert und gibt eine Schwingung mit der Frequenz  $f$  aus. Diese wird mit dem Stellsignal des Amplitudenreglers multipliziert und an die Ringelektrode des Piezoröhrchens angelegt. Die Amplitude des Anregungssignal ist ein Maß für den Energieverlust des Sensors pro Zyklus. Die Differenz zwischen der aktuellen und der ungestörten Resonanzfrequenz  $f_0$  ist die Frequenzverschiebung  $\Delta f = f - f_0$  (vgl. Abschnitt 2.2.3). Beide Signale werden digital an den RC4 weitergegeben.

**Messung der Amplituden der höheren Harmonischen** Zur Detektion der Amplituden der höheren Harmonischen (siehe Abschnitt 2.2.4) wird das Auslenkungssignal auf den Signaleingang des HF2LI gelegt. Am 'Sync'-Ausgang des OC4 wird eine Schwin-

---

<sup>4</sup>Zurich Instruments GmbH, 8005 Zürich, Schweiz

gung mit der aktuellen Resonanzfrequenz  $f$  und einer Amplitude von 1 V ausgegeben. Diese dient als Referenzsignal für den HF2LI (siehe Abb. 3.4). Der HF2LI besitzt sechs separate Lock-in-Module und kann die Effektivwerte der Amplituden und die Phasenverschiebungen von sechs Harmonischen des Auslenkungssignals detektieren. Da die Weitergabe an den SC4 analog erfolgt und der HF2LI nur vier analoge Ausgänge besitzt, haben wir uns auf die Detektion der Amplituden der ersten vier höheren Harmonischen  $a_2$  bis  $a_5$  beschränkt. Die Signale werden vor der Ausgabe um einem Faktor  $p$  verstärkt. Dies muss beim Einlesen der Signale in die Nanonis-Elektronik über das SC4-Modul berücksichtigt werden, indem der Kalibrierungsfaktor an den Eingängen auf  $1/p$  eingestellt wird.

Bei der Aufnahme der höheren Harmonischen werden die Amplituden als Spannungswerte abgespeichert. Für die Umrechnung in einen physikalisch aussagekräftigen Wert in Pikometer muss die Sensitivität (in V/m) des qPlus-Verstärkers auf die jeweilige Harmonische bekannt sein. Die Sensitivität des Verstärkers ist proportional zum Strom pro Auslenkung und nimmt daher linear mit der Schwingungsfrequenz zu [52]. Dabei ist zu beachten, dass die Übertragungsfunktion  $G(f)$  des Verstärkers mit steigender Frequenz abnimmt. Der Hersteller gibt an, dass der Verstärker eine Grenzfrequenz von  $f_G \approx 200$  kHz besitzt und bei einer Frequenz von 100 kHz noch 90% des Signals detektiert werden [51, 62]. Bei einer Frequenz des Federbalkens von unter 30 kHz bedeutet dies, dass bis zur dritten Harmonischen der Signalabfall unter 10% liegt und daher vernachlässigt wird. Allgemein gilt für die Sensitivität auf die Amplitude der  $n$ -ten Harmonischen:

$$S_n = G(f) \cdot n \cdot S_0, \quad (3.1)$$

mit der Sensitivität  $S_0$  auf die Grundschwingung.

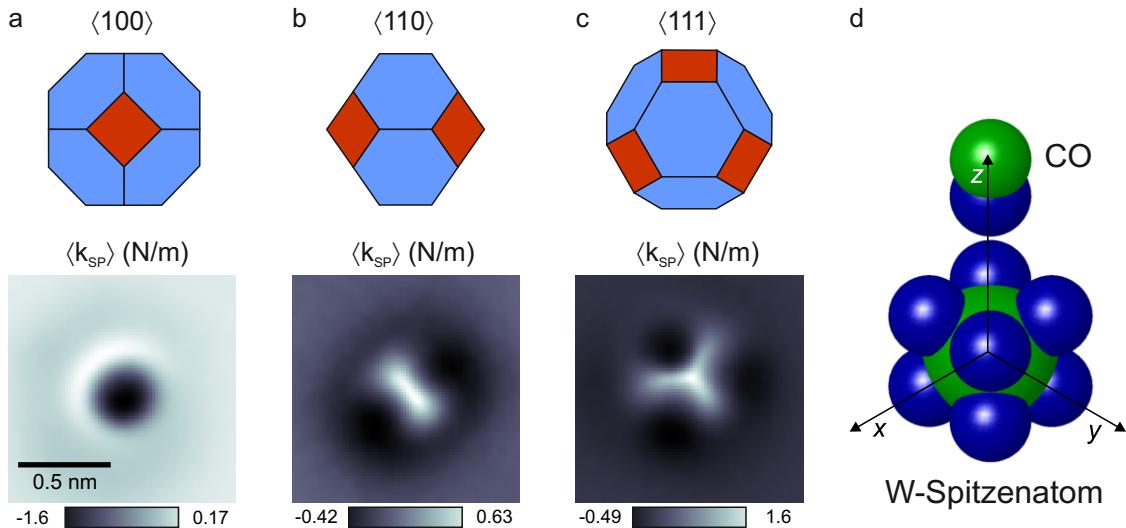
Die Sensitivität  $S_0$  des Verstärkers auf die Grundschwingung wird mit Hilfe des Tunnelstroms bestimmt [36, 63]. Der inverse Wert der Sensitivität wird als Kalibrierungsfaktor im OC4-Modul verwendet. Zuerst wird eine geschätzte Sensitivität  $S_{\text{est}}$  eingestellt. Für die genaue Bestimmung von  $S_0$  wird der Abstand der Spitze über den Tunnelstrom geregelt (typische Parameter:  $I_{\text{set}} = 100$  pA,  $V_{\text{Probe}} = 1$  V), während die Spitze mit einer großen Amplitude ( $> 1$  nm) oszilliert. Dann wird die Amplitude langsam erhöht und dabei die Änderung im Abstand  $z$  aufgezeichnet. Da bei großen Amplituden der gesamte Tunnelstrom fast ausschließlich am unteren Umkehrpunkt detektiert wird [36], entspricht die Änderung im Abstand in sehr guter Näherung der Änderung der Amplitude. Aus der Steigung  $m = dA/dz$  der Gerade lässt sich die Sensitivität ermitteln:  $S_0 = m \cdot S_{\text{est}}$ . Da die Sensitivität von der Frequenz abhängt, muss sie für jeden Sensor neu bestimmt werden.

## 4. Charakterisierung verschiedener Spitzen auf CO/Cu(111)

In der Rasterkraftmikroskopie hängen die Darstellung der Oberflächenatomen [17, 18, 64] und die gemessenen Kräfte [6, 15] sehr stark vom Spitzennatom ab. Für die Interpretation der AFM-Messungen ist es deshalb wichtig zu wissen, aus welchem Element das Spitzennatom besteht und welche Orientierung das Spitzenncluster besitzt. Allerdings ist dieses Wissen oftmals experimentell nicht zugänglich. Ein möglicher Ansatz ist der Vergleich von gemessenen Kraft-Abstandskurven mit theoretisch berechneten Kurven für unterschiedliche, realistische Spitzennmodelle [65–67]. Eine experimentelle Methode die atomare Struktur der Spitze zu bestimmen, bietet das Feldionenmikroskop (*Field ion microscope*, FIM) [68]. Die Kombination eines Feldionen- mit einem Rasterkraftmikroskop könnte eine Charakterisierung der atomaren Struktur der Spitzenn vor den AFM-Messungen ermöglichen. Bei bisherigen Experimenten [59, 69] konnte dies allerdings noch nicht realisiert werden.

Eine weitere Möglichkeit im Experiment die Terminierung der Spitzenn festzulegen besteht darin, kontrolliert einzelne Atome oder Moleküle von der Oberfläche aufzunehmen [3, 70–73]. Am häufigsten werden Metallspitzen mit einem Kohlenmonoxid-Molekül (*Carbon monoxide*, CO) funktionalisiert. Das CO-Molekül besitzt nur abgeschlossene Elektronenhüllen, wodurch die Wechselwirkung zwischen Spitzenn und Probe minimiert wird. Seine räumlich stark begrenzten Elektronenschalen erlauben zudem eine sehr hohe Auflösung. Dadurch kann mit einer CO-Spitze unter anderem die innere Struktur von Molekülen abgebildet werden [3, 4, 74].

Ein auf einer Kupferoberfläche adsorbiertes CO-Molekül, kann auch dazu benutzt werden, das Spitzennatom einer Wolframspitze abzubilden [18]. Diese Methode wird auch als COFI (**CO Front atom Identification**) bezeichnet. Bei den COFI-Messungen mit der Wolframspitze erhielt man Spitzennbilder, wie sie in Abbildung 4.1 zu sehen sind. Diese zeigen, dass die Kraft zwischen dem Wolframspitzennatom und dem CO-Molekül richtungsabhängig ist.



**Abbildung 4.1.:** Draufsicht auf die Wigner-Seitz-Zelle des Wofram bcc-Kristalls in die  $\langle 100 \rangle$ - (a),  $\langle 110 \rangle$ - (b) und  $\langle 111 \rangle$ -Richtung (c). Die Karten des gemittelten Kraftgradienten  $\langle k_{SP} \rangle$  zeigen die Wechselwirkung der unterschiedlich orientierten Spitzen mit einem CO-Moleköl auf der Oberfläche (die Karte in b) stammt aus Ref. [18]). d) Elektrostatisches Modell zur Wechselwirkung zwischen dem Wolfram-Spitzenatom mit dem CO-Moleköl; blau (grün) entspricht negativen (positiven) Ladungen (aus Ref. [18]).

Die drei hoch-symmetrischen Spitzenbilder in Abbildung 4.1 wurden als Wolframspitzen, die in die  $\langle 100 \rangle$ - (4.1 a),  $\langle 110 \rangle$ - (4.1 b) und  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen (4.1 c) des kubisch raumzentrierten Wolfram-Kristalls (*body-centered cubic*, bcc) zeigen, gedeutet. Bei der Interpretation wurde angenommen, dass die Wolframspitze mit dem Dipol des CO-Moleküls elektrostatisch wechselwirkt (siehe Abb. 4.1 d). Das Spitzenatom wird dabei als Würfel mit positiver Ladung im Zentrum und Bereichen negativer Ladung in Richtung der nächsten Nachbarn angenommen. Dieses Modell beruht auf Berechnungen, die ergeben, dass Wolfram im Festkörper und an der Oberfläche eine höhere Elektronendichte in Richtung der nächsten Nachbarn aufweist [75–77].

Die Messungen mit der Wolframspitze legen den Schluss nahe, dass man mit einem Spitzenmaterial, welches ein kubisch flächenzentriertes (*face-centered cubic*, fcc) Kristallgitter aufweist, andere Symmetrien in den Spitzenbildern erhalten sollte. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Spitzen aus Kupfer, welches einen fcc-Kristall bildet, durch COFI charakterisiert (siehe Abschnitt 4.3). Außerdem werden Messungen mit einem weiteren bcc-Spitzenmaterial, Eisen, gezeigt. Diese wurden von Florian Pielmeier im Rahmen der Untersuchungen zur Austauschkraft auf NiO durchgeführt [78].

Mit den Kupferspitzen wurden wie mit Wolfram drei hoch-symmetrische Spitzenbilder gefunden. Deren Auftreten wird mit einem Modell des Kupferspitzenatoms,

welches auf der teilweisen Entleerung der 3d-Zustände aufgrund des Smoluchowski Effekts [79] beruht, erklärt (siehe Abschnitt 4.3.4). Mit Hilfe des Modells können die Spitzenbilder eindeutig den  $\langle 100 \rangle$ -,  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen des fcc-Kristalls zugeordnet werden.

Ein Vergleich der Messungen mit den drei Spitzenmaterialien - Wolfram, Kupfer und Eisen - zeigt, dass eine Unterscheidung der Spitzen mit COFI in beinahe allen Fällen möglich ist. Eine Kontamination der Wolfram- oder Eisenspitze mit Kupfer kann immer identifiziert werden. Dies ist besonders wichtig, da die Spitzen durch leichte oder harte Berührungen mit der Kupferoberfläche modifiziert werden, wodurch oftmals Probenmaterial an die Spitze transferiert wird (siehe Abschnitt 4.3).

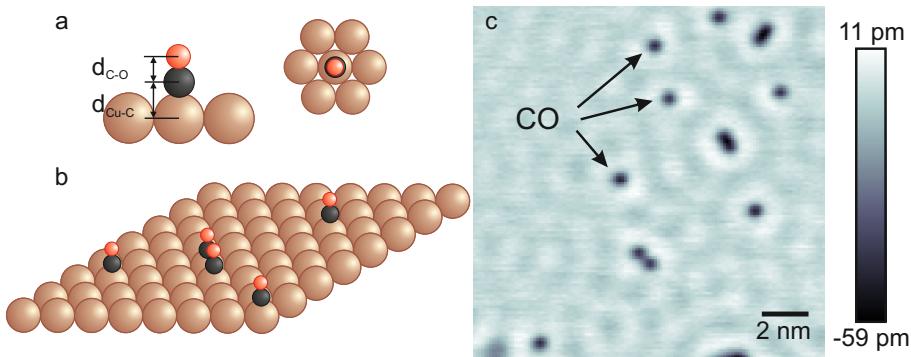
Im letzten Abschnitt des Kapitels werden zudem COFI-Messungen von zwei CO-Spitzen, welche einerseits auf einer Wolfram- und andererseits auf einer Kupferspitze adsorbiert sind, verglichen.

### 4.1. Probensystem CO auf Cu(111)

Das CO-Molekül zum Abbilden der Spitzen wird auf der Kupfer(111)-Oberfläche (Cu(111)) adsorbiert. Die Kupferoberfläche wird durch mehrmaliges Sputtern und anschließendes Heizen präpariert. Nachdem die Probe abgekühlt ist, werden die CO-Moleküle auf die Oberfläche aufgebracht. Dazu wird CO bis zu einem Druck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar in die Analysekammer eingelassen und die Cu(111)-Probe für 5 Minuten exponiert. Dadurch ergibt sich eine Bedeckung von circa 0,01 Monolagen CO (Abb. 4.2 c).

Kupfer bildet eine fcc-Kristallstruktur mit einer Gitterkonstante von 361 pm. Dadurch ergibt sich bei Cu(111) eine hexagonale Anordnung der Atome, wobei benachbarte Atome einen Abstand von 255 pm besitzen. Die Stufenhöhe beträgt 208 pm. Die Oberfläche besitzt einen zweidimensionalen Oberflächenzustand [80], das heißt die Elektronen bilden ein freies Elektronengas parallel zur Oberfläche. Der Oberflächenzustand wird an Stufenkanten oder an Punktdefekten - zum Beispiel an den CO-Molekülen - gestreut. Durch die Streuung entstehen stehende Wellen, deren Überlagerung zu Interferenzmustern führen. Diese Modulationen des Oberflächenzustands sind in den STM-Bildern sichtbar (siehe Abb. 4.2 c).

Die CO-Moleküle binden auf der Cu(111)-Oberfläche mit dem Kohlenstoffatom an ein Kupferatom und stehen senkrecht auf der Oberfläche [81] (siehe Abb. 4.2 a). In geregelten STM-Bildern der CO/Cu(111)-Oberfläche, aufgenommen mit einer Metall-



**Abbildung 4.2.:** a) Veranschaulichung der Adsorption des CO-Moleküls auf Cu(111): Seitenansicht und Draufsicht. Nach Berechnungen in Ref. [82] sind  $d_{C-O} = 115$  pm und  $d_{Cu-C} = 187$  pm. b) Perspektivische Ansicht c) STM-Bild der CO/Cu(111)-Oberfläche ( $V_{\text{Probe}} = -10$  mV,  $I_{\text{set}} = 100$  pA). Die CO-Moleküle werden als Vertiefung dargestellt. Es ist ebenfalls die Modulation des Oberflächenzustands, die hauptsächlich durch Streuung an den CO-Molekülen hervorgerufen wird, sichtbar.

spitze und bei niedrigen Tunnelspannungen, erscheinen die CO-Moleküle als Vertiefungen (siehe Abb. 4.2 c). Über dem CO-Molekül wird also weniger Strom als über Kupfer gemessen. Die Ursache dafür ist, dass durch die Bindung des CO-Moleküls an das Kupferatom lokal die Zustandsdichte des Oberflächenzustands bei der Fermi-Energie verringert wird [82].

Für die Interpretation der COFI-Messungen mit der Kupferspitze wurde eine elektrostatische Modellrechnung durchgeführt (siehe Abschnitt 4.3.4). Das CO-Molekül wurde dabei als Dipol mit einer negativen Ladung auf dem Sauerstoffatom angenommen. Mit der selben Annahme wurden auch die COFI-Bilder der Wolframspitzen interpretiert [18]. Bei der Bindung des CO-Moleküls an die Kupferatome gibt das  $\sigma$ -Orbital des CO-Moleküls Ladung an das Kupfer ab und das  $2\pi^*$ -Orbital wird teilweise besetzt [83]. Dadurch kann es sein, dass der Dipol des adsorbierten CO-Moleküls in eine andere Richtung als der Dipol des freien Moleküls zeigt. Berechnungen zu CO auf Kupfer bestätigen, dass das Sauerstoffatom negativ geladen ist und das Dipolmoment in Richtung der Probe zeigt. [84, 85].

## 4.2. Modifikation und Charakterisierung der Spitze

In diesem Kapitel werden Messungen mit Kupfer-, Wolfram- und Eisenspitzen gezeigt. Die Präparation und Modifikation der Spitzen im Vakuum (siehe Abschnitt 4.2.1) und deren Charakterisierung mit Hilfe eines CO-Moleküls (siehe Abschnitt 4.2.2) war für

alle Spitzenmaterialien gleich. Bei allen Messungen betrug die Schwingungsamplitude  $A = 50 \text{ pm}$ . Die Tunnelspannung wurde auf einen Wert von  $V_{\text{Probe}} = -10 \text{ mV}$  eingestellt.

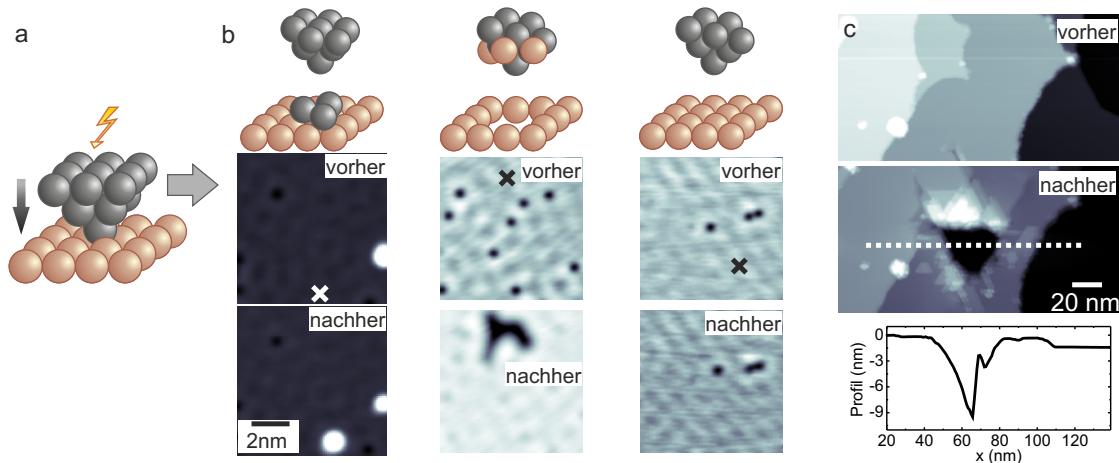
### 4.2.1. Modifikation des Spitzencluster

Vor der Messung auf CO/Cu(111) erfolgte die Reinigung der Metallspitzen in der Präparationskammer durch Heizen mittels Elektronenbeschuss und durch Feldevaporation (siehe Abschnitt 3.2.1). Anschließend wurden sie direkt in das Mikroskop transferiert. Da der Transfer im UHV stattfand, kann davon ausgegangen werden, dass der vordere Teil der Spitzen während des Transfers nicht mit Adsorbaten bedeckt wurde. Dies bestätigte sich dadurch, dass die frisch präparierten Spitzen sofort nach dem Annähern ein stabiles Tunnelverhalten zeigten und die Strom-Abstands-Kurven charakteristisch für metallische Spitzen waren. Zudem konnte in den Bereichen, in denen die Spitzen angenähert wurden, keine Beschädigung der Oberfläche festgestellt werden. Daher gehen wir davon aus, dass direkt nach dem Annähern der vorderste Bereich der Spitzen durch das jeweilige Spitzenmaterial gebildet wurde.

Auf der CO/Cu(111)-Oberfläche wurden die Spitzen durch Berühren der Oberfläche modifiziert, um beispielsweise die Orientierung des Spitzenclusters zu ändern, wie in Ref. [18] beschrieben. Bevor die Spitzen mit der Oberfläche in Berührung gebracht wurden, befanden sie sich im Tunnelabstand, typischerweise bei  $I_{\text{set}} = 100 \text{ pA}$ , was einem Abstand von etwa 420 pm zum Punktkontakt entspricht (siehe Abschnitt 4.2.2). Dann wurde der Rasterpiezo in  $z$ -Richtung um eine gewisse Distanz ausgefahren. Man unterscheidet zwei Arten von Spitzenmodifikationen. In einem Fall wurde die Spitze mehrere Nanometer in die Probe gedrückt, indem der Piezo zwischen fünf und mehreren zehn Nanometer ausgefahren wurde. Diese Prozedur ist eine Standardmethode, um Rastersondenspitzen zu präparieren [20, 73, 86–88] und führt dazu, dass ein mehrere Nanometer tiefer Krater in der Oberfläche entsteht, wie in dem Beispiel in Abbildung 4.3 c zu sehen ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei dieser Art der Spitzenmodifikation der komplette vordere Bereich der Spitze mit Probenmaterial bedeckt wird [20, 89].

Im Gegensatz zur starken Berührung der Kupferoberfläche wird durch eine leichte Berührung nur der vorderste Bereich der Spitze verändert [18]. Für diese Art der Spitzenmodifikation wurde der Rasterpiezo zwischen 400 und 900 pm ausgefahren und anschließend ein bis zwei Nanometer zurückgezogen. Während des Zurückziehens der Spitze wurde eine Spannung  $V_{\text{Probe}}$  zwischen 0,5 und 6 V angelegt. Anschließend wurde

## 4.2. Modifikation und Charakterisierung der Spitze



**Abbildung 4.3.:** a) Modifikation des Spitzenclusters durch leichtes Berühren der Oberfläche, indem die Spitze um einige hundert Pikometer an die Probenoberfläche angenähert wird und anschließend beim Zurückziehen eine Spannung zwischen 0,5 und 6 V angelegt wird. b) Diese Methode führt zu kleinen Erhebungen, kleinen Vertiefungen oder hinterlässt keine Spuren auf der Oberfläche. c) Wird die Spitze mehrere Nanometer - in dem Beispiel waren es 20 nm - in die Probe gerammt, so entsteht ein großer Krater in der Oberfläche mit einer Tiefe von mehreren Nanometern.

die Spitze durch Abbilden eines CO-Moleküls charakterisiert (siehe Abschnitt 4.2.2). Um die Auswirkung der Spitzenmodifikation auf die Kupferoberfläche bestimmen zu können, wurden außerdem vor und nach jeder Berührung Übersichtsbilder des entsprechenden Bereiches aufgenommen (vgl. Abb. 4.3).

Die möglichen Veränderungen der Oberfläche als Folge einer leichten Berührung sind in Abbildung 4.3 b dargestellt. In den meisten Fällen fanden wir an der Stelle, an der die Spitze angenähert wurde, eine oder mehrere Erhöhungen von einigen hundert Pikometern auf der Oberfläche. Dies zeigt, dass Atome von der Spitze auf die Probe abgelegt wurden. Allerdings kann nicht festgestellt werden, ob diese vom Spitzenmaterial stammen, oder ob es sich um Probenatome handelt, welche bei einer vorhergegangenen Berührung von der Oberfläche aufgenommen wurden, wie in den Referenzen [20, 88, 89] berichtet wird. In manchen Fällen führte eine leichte Berührung zu einem Loch in der Oberfläche mit einer Tiefe von einigen hundert Pikometern und einer Ausdehnung von nur einigen Nanometern (Abb. 4.3 b). In diesem Fall nahm die Spitze eine kleine Zahl von Probenatomen auf. Die Probenatome bleiben nicht notwendigerweise am vordersten Teil der Spitze haften, sondern es besteht die Möglichkeit, dass sie in Richtung des Spitzenschafts diffundieren. In diesem Fall würde das Spitzenatom immer noch vom Spitzenmaterial gebildet. Selten konnte beobachtet werden, dass eine sanfte Berührung zu keiner Veränderung der Oberfläche führte,

obwohl sich die Spitze geändert hat.

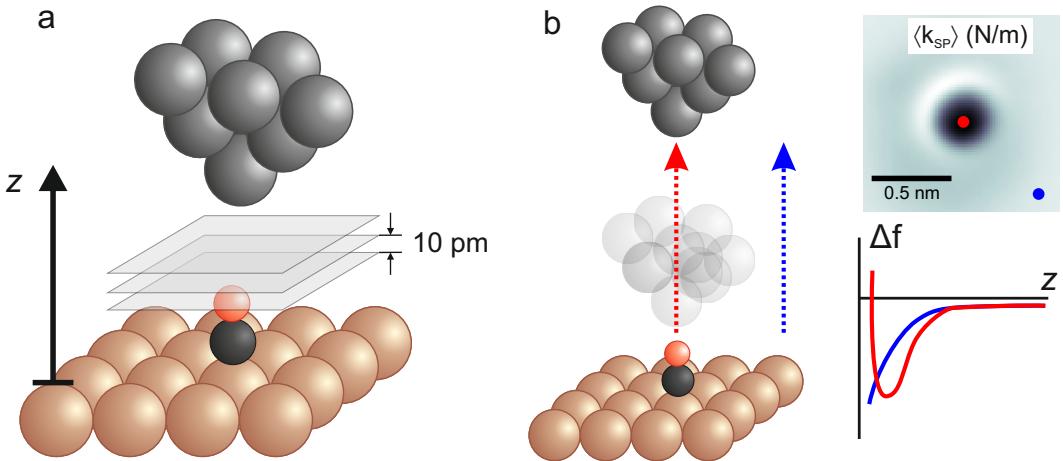
### 4.2.2. Charakterisierung der Spitzen über dem CO-Molekül - Messprozedur und Auswertung

Nach jeder Modifikation wurden die Spitzen durch Abbilden eines CO-Moleküls charakterisiert. Als Erstes wurde mit jeder Spitze eine  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  große Karte der Frequenzverschiebung  $\Delta f(x, y, z_0)$  beim kleinst möglichen Abstand  $z_0$  aufgenommen. Bei diesem Abstand wird das CO-Molekül gerade noch nicht manipuliert. Die Aufnahme erfolgte im ungeregelten Modus mit einer Auflösung von  $128 \times 128 \text{ Pixel}^2$  und mit einer Zeit pro Linie von 2 s. Die  $\Delta f(x, y, z_0)$ -Karte zeigt die Symmetrie der Wechselwirkung der Spitze mit dem CO-Molekül und wird im Folgenden auch COFI- oder Spitzenbild genannt. Zusätzlich zu  $\Delta f$  wurde die Karte des gemittelten Tunnelstroms  $\langle I \rangle(x, y, z_0)$  aufgezeichnet.

Um die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung zu bestimmen, wurde anschließend analog zu Referenz [18] mit den meisten Spitzen eine dreidimensionale Kraftspektroskopie [90–92] aufgenommen (siehe Abb. 4.4 a). Allerdings konnte bei Spitzen, die im COFI-Bild rotationssymmetrisch sind und eine starke Anziehung im Zentrum aufweisen - wie zum Beispiel die W<100>-Spitze in Abbildung 4.1 a - das Kraftminimum im Zentrum nur durch schnelle  $\Delta f(z)$ -Kurven [66, 93] bestimmt werden (siehe Abb. 4.4 b). Der Grund ist, dass das CO-Molekül bei dem Versuch, eine  $\Delta f(x, y, z)$ -Karte beim Abstand des Kraftminimums aufzunehmen, immer manipuliert wurde. Daher wurde bei diesen Spitzentypen normalerweise keine dreidimensionale Kraftspektroskopie durchgeführt.

Für die dreidimensionale Kraftspektroskopie wurden  $\Delta f(x, y, z_i)$ -Karten bei unterschiedlichen Abständen  $z_i$  aufgezeichnet und verarbeitet. Dies erfolgte im Wesentlichen wie in der Doktorarbeit von Joachim Welker beschrieben ist [56]. Daher ist hier der Ablauf der Messungen und die Auswertung nur kurz zusammengefasst. Allerdings musste für den Vergleich verschiedener Spitzen (Abschnitt 4.4) die Auswertung in zwei Punkten verbessert werden: Zum einen wurde nicht nur die laterale Drift, sondern auch die Drift in  $z$ -Richtung korrigiert, zum anderen wurde die Bestimmung des Abstands überarbeitet. Diese beiden Punkte werden daher genauer erklärt.

Die  $\Delta f(x, y, z_i)$ - und  $\langle I \rangle(x, y, z_i)$ -Karten wurden in Abständen von 10 pm aufgenommen, ausgehend vom COFI-Bild:  $z_i = z_0 + i \cdot 10 \text{ pm}$ . Der Abstand wurde solange erhöht, bis in den Bildern der Frequenzverschiebung kein Unterschied zwischen der

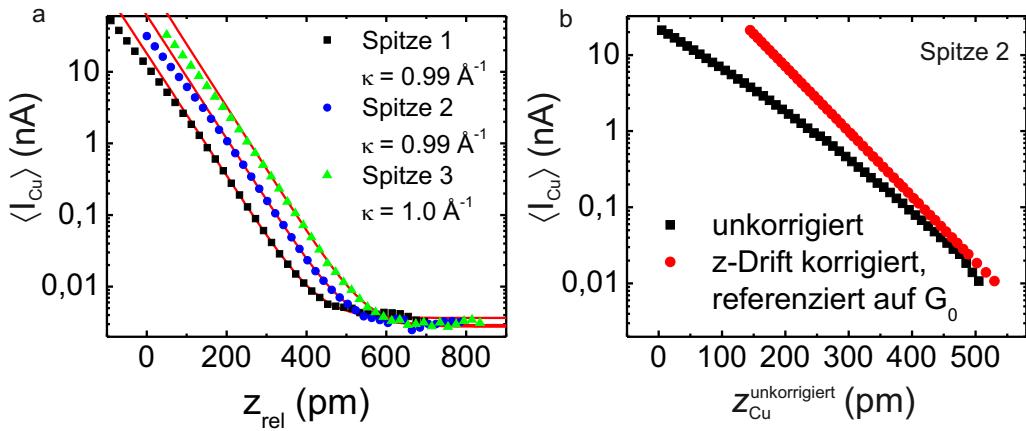


**Abbildung 4.4:** a) Aufnahme von  $\Delta f(x, y, z_i)$ - und  $\langle I \rangle(x, y, z_i)$ -Karten bei konstanter Höhe  $z_i$  über einem CO-Molekül. b) Aufnahme von  $\Delta f(z)$ - und  $\langle I \rangle(z)$ -Kurven über dem CO-Molekül und der Kupferoberfläche durch Zurückziehen der Spitze.

Kupferoberfläche und dem CO-Molekül zu erkennen war. Die Bildgröße, Auflösung und Zeit pro Linie entsprachen den Werten, die für das COFI-Bild verwendet wurden.

Da die Aufnahme der Karten mehrere Stunden dauert, ändern Spitze und Probe aufgrund von thermischen Schwankungen und Piezokriechen ihre relative Position zueinander. Dieser Effekt wird als Drift bezeichnet und tritt in allen drei Raumrichtungen auf. Die laterale Drift führt dazu, dass sich das CO-Molekül aus dem Zentrum des Bildausschnitts bewegt. Diese kann mit Hilfe der  $\langle I \rangle$ -Karten korrigiert werden. Dazu bestimmt man die Verschiebung des Stromminimums, welches das Zentrum des CO-Moleküls darstellt, von aufeinanderfolgenden Bildern und korrigiert sie. Dann schneidet man die Karten auf einen gemeinsamen Bereich zu [18, 92]. Die vertikale Drift ändert kontinuierlich den Abstand zwischen Spitze und Probe, weshalb der eingestellte Abstand von 10 pm zwischen den Karten nicht dem tatsächlichen Abstand entspricht. Die vertikale Drift kann mit Hilfe einer schnellen  $\langle I \rangle(z)$ -Kurve über der Kupferoberfläche (siehe Abb. 4.5) ausgeglichen werden. Die Aufnahme einer solchen Kurve dauerte weniger als eine Minute und der Einfluss der Drift kann daher vernachlässigt werden.

Um die Drift in  $z$ -Richtung und Spitzenrelaxationen zu korrigieren, wurde der Abstand, wie in Referenz [18], mit Hilfe des Tunnelstroms über der Kupferoberfläche berechnet und auf den Abstand bei Punktkontakt  $G_0 = 2e^2/h$  referenziert [94]. Dazu wurde für jeden Abstand  $z_i$  ein Mittelwert für den Strom über der Kupferoberfläche  $\langle I_{Cu} \rangle(z_i)$  bestimmt, indem über den Rand der  $\langle I \rangle(x, y, z_i)$ -Karten gemittelt wurde.



**Abbildung 4.5.:** Driftkorrektur und Referenzierung des Abstands auf  $G_0$ : a)  $\langle I \rangle(z)$ -Kurven über der Kupferoberfläche für unterschiedliche Spitzen und die exponentiellen Anpassungskurven (rot) aus denen  $\kappa$  bestimmt wird. Die Kurven sind zur Darstellung zueinander in  $z$  verschoben. b)  $\langle I \rangle(z)$ -Kurven über Kupfer für Spitz 2 dem dreidimensionalen Datensatz. Bei der unkorrigierten Kurve (schwarz) ist der Abstand durch Drift in  $z$ -Richtung verfälscht. Die korrigierte Kurve ist mit Hilfe von  $\kappa$  aus (a) und Gl. 4.1 aus dem gemessenen Strom berechnet und auf  $G_0$  referenziert.

Der Abstand lässt sich dann anhand folgender Gleichung berechnen [94]:

$$z_{Cu}^{uncorrected} = \frac{1}{2\kappa} \ln \left( \frac{\langle I_{Cu} \rangle(z_i)}{V_{Probe} \cdot I_0^{\text{Bessel}} \cdot G_0} \right) - A, \quad (4.1)$$

mit der Abklinglänge  $\kappa$  über der Kupferoberfläche und der modifizierten Besselfunktion  $I_0^{\text{Bessel}}$  (siehe Gl. 2.5). Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass die Schärfe der Spitz einen Einfluss auf die Abstandsbestimmung mit Hilfe des Tunnelstroms hat und wie dieser korrigiert wird. Aus diesem Grund wird hier der Abstand mit  $z_{Cu}^{uncorrected}$  bezeichnet. Der Abstand, bei dem der Einfluss der Schärfe der Spitz und der vertikalen Drift korrigiert wurde, wird  $z_{Cu}$  genannt.

Für die Korrektur der vertikalen Drift wurde die Abklinglänge  $\kappa$  aus schnellen  $\langle I \rangle(z)$ -Kurve über der Kupferoberfläche bestimmt. Dazu passt man die schnelle  $\langle I \rangle(z)$ -Kurve mit einem exponentiellen Abstandsgesetz (vgl. Gleichung 2.1) an, wie in Abbildung 4.5 a anhand dreier Beispiele gezeigt ist. Der Bereich, in dem Relaxationen der Spitz und der Probe auftraten und zu einer Abweichung im exponentiellen Anstieg führten (ab  $\langle I_{Cu} \rangle \gtrsim 500$  pA) [20, 88], wurde bei der Anpassung ausgeschlossen. Bei allen Messungen erhielt man Abklingkonstanten  $\kappa$  zwischen  $0,97$  und  $1,01 \text{ \AA}^{-1}$ , wie sie für einen Metall-Metall Tunnelkontakt erwartet werden [20, 95]. In Abbildung 4.5 b sind die ursprünglichen und die korrigierten  $z$ -Werte eines dreidimensio-

## 4.2. Modifikation und Charakterisierung der Spitze

---

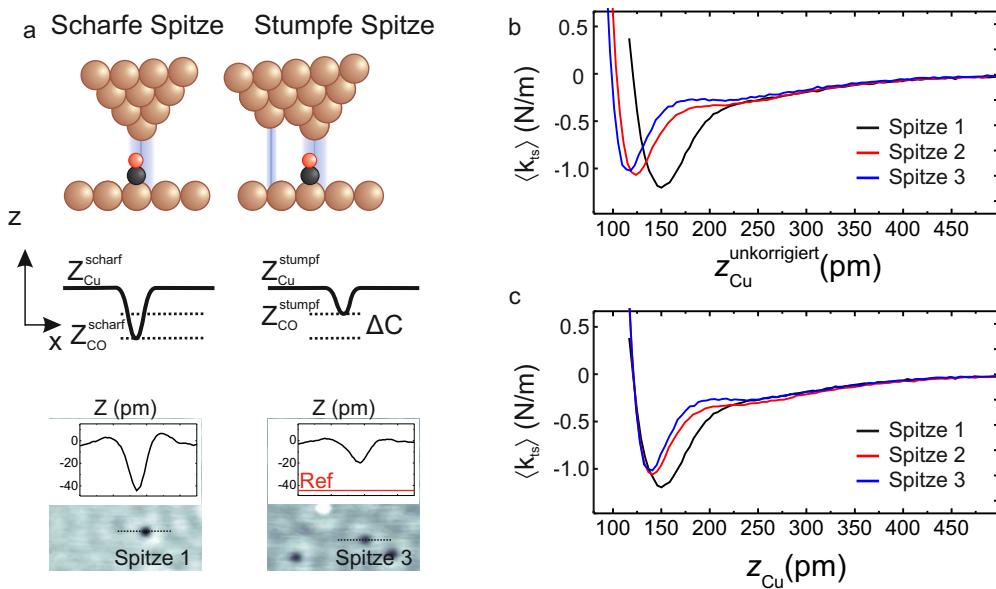
nalen  $\Delta f(x, y, z)$ -Datensatz gezeigt. Die deutliche Änderung in der Steigung ist eine Folge der Driftkorrektur.

Da wir nur an den kurzreichweitigen Kräften zwischen Spitze und Probe interessiert sind, muss in den  $\Delta f$ -Daten der Anteil der langreichweitigen Kräfte abgezogen werden. Da über den gesamten Abstandsbereich über der Kupferoberfläche keine Atome aufgelöst wurden, kann davon ausgegangen werden, dass dort nur langreichweitige Kräfte wirken. Der Anteil der langreichweitigen Kräfte kann daher in jeder Karte durch Mitteln über den Rand bestimmt und von den  $\Delta f$ -Daten abgezogen werden. Daraus ergibt sich die kurzreichweite Frequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{KR}}(x, y, z_{\text{Cu}})$ , aus der durch Entfaltung mit der Methode von Sader und Jarvis [47] das dreidimensionale Kraftfeld in vertikale Richtung  $F_z(x, y, z_{\text{Cu}})$  zwischen CO-Molekül und der Metallspitze bestimmt werden kann (vgl. Abschnitt 2.2.3). Für die weitere Analyse wählt man aus dem  $F_z(x, y, z_{\text{Cu}})$ -Datensatz Kurven an bestimmten Positionen im COFI-Bild aus.

Die Aufnahme der schnellen  $\Delta f(z)$ -Kurven für die Spitzen mit starker Anziehung erfolgte an der Stelle, an der das COFI-Bild den negativsten Wert zeigte. Dazu wird die Spitze zwischen 500 und 800 pm mit einer Geschwindigkeit von 25 pm/s zurückgezogen. Um das Minimum in  $\Delta f$  zu erreichen, musste vor der Aufnahme der Kurve der Abstand um 50 bis 80 pm, bezogen auf den Abstand des COFI-Bildes, verringert werden. Im Anschluss an die Kurve im attraktiven Minimum wurde eine Kurve über der Kupferoberfläche mit den gleichen Messparametern aufgenommen, um den Beitrag der langreichweitigen Kräfte abziehen zu können. Die gleichzeitig aufgenommene  $\langle I_{\text{Cu}} \rangle(z)$ -Kurve diente dazu, den  $z$ -Wert der Kurven in  $z_{\text{Cu}}$  umzurechnen. Aus der Differenz der Kurven über dem attraktiven Minimum und über Kupfer konnte die  $F_z(z_{\text{Cu}})$ -Kurve bestimmt werden. Um sicher zu gehen, dass sich die Position des CO-Moleküls während der Aufnahme der  $\Delta f(z)$ -Kurven nicht verändert hat, wurde vor und nach der Aufnahme der Kurven ein COFI-Bild aufgezeichnet.

Die Messungen erfolgten mit Sensoren unterschiedlicher Resonanzfrequenzen  $f_0$ . Damit die Daten verglichen werden können, wurde die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  mit Hilfe von Gleichung 2.13 in den gemittelten Kraftgradienten  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$  umgerechnet. Die Parameter der Sensoren sind entweder am Anfang des jeweiligen Abschnitts oder in den Bildunterschriften vermerkt.

**Einfluss der Schärfe der Spitze auf den Abstand** Die Berechnung des Abstands anhand des Tunnelstroms über der Kupferoberfläche und die Festlegung des Nullpunkts durch den Strom bei Punktkontakt (vgl. Gl. 4.1), bietet den Vorteil, dass



**Abbildung 4.6.:** a) Mit einer stumpfen Spitze wird bei gleichem Abstand zur Kupferoberfläche ein höherer Strom als mit einer scharfen Spitze gemessen. Dies spiegelt sich in den Topographiebildern  $Z$  ( $\langle I_{\text{set}} \rangle = 100 \text{ pA}$ ,  $V_{\text{Probe}} = -10 \text{ mV}$ ) in der Tiefe der CO-Moleküle wieder. Der Unterschied in der Tiefe  $\Delta C$  ist ein Maß für die Schärfe der Spitze und wurde dazu genutzt deren Einfluss auf die  $z$ -Werte zu korrigieren, wie anhand der Beispielkurven vor (b) und nach (c) der Korrektur gezeigt wird.

die Kraft-Abstands-Kurven unterschiedlicher Spitzen verglichen werden können. Allerdings ergibt sich dadurch auch ein Problem. Die Idealisierung, dass nur das vorderste Spitzenatom zum Tunnelstrom beiträgt, funktioniert nur für scharfe Spitzen. Bei stumpfen Spitzen wird ein zusätzlicher Strom  $\langle I_x \rangle$  durch benachbarte Atome an der Spitze gemessen, wie in Abbildung 4.6 a illustriert. Die Folge ist, dass der Strom über der Kupferoberfläche bei gleichem Abstand des Spitzenatoms zur Probe bei einer stumpfen Spitzte größer ist als bei einer scharfen Spitzte. Wird nun der Abstand anhand des Tunnelstroms berechnet, wird für die stumpfe Spitzte fälschlicherweise ein kleinerer Abstand bestimmt. Dies führt dazu, dass zum Beispiel  $\langle k_{\text{SP}} \rangle(z_{\text{Cu}}^{\text{unkorrekt}})$ -Kurven von unterschiedlich scharfen Spitzen in  $z$ -Richtung zueinander verschoben sind, obwohl die Wechselwirkung der Spitzen mit dem CO-Molekül sehr ähnlich ist (siehe Abb. 4.6 b). In Abbildung 4.6 c sind die gleichen Kurven gezeigt, allerdings wurde hier die Verschiebung der Kurven korrigiert.

Für die Korrektur wurde der zusätzliche Strom  $\langle I_x \rangle$ , welcher bei einer stumpfen Spitzte auftritt, abgeschätzt. Dazu kann man geregelte STM-Bilder der CO/Cu(111)-Oberfläche verwenden, welche bei moderaten Tunnelströmen ( $\langle I_{\text{set}} \rangle = 100 \text{ pA}$ ) auf-

## 4.2. Modifikation und Charakterisierung der Spitze

---

Spitze	Tiefe $C_i$ der CO-Moleküle	$\Delta C = C_{\text{scharf}} - C_i = z_{\text{Offset}}$
1	43 pm	0 pm
2	26 pm	17 pm
3	21 pm	22 pm

**Tabelle 4.1.:** Korrugation der CO-Moleküle in den Topographiebildern und die daraus berechnete Korrektur des Abstands für die Spitzen in Abb. 4.6 b und c.

genommen wurden. Die CO-Moleküle erscheinen als Vertiefungen (siehe Abb. 4.2), deren Tiefe  $C_i$  allerdings abhängig von der Spitze stark variiert und anhand von Profillinien durch das Minimum der Vertiefung bestimmt wurde (siehe Abb. 4.6 a). Vorher wurden die  $Z$ -Werte über der Kupferoberfläche durch einen Ebenenabzug auf Null gesetzt. Die Tiefe  $C_i$  ist der Mittelwert mehrerer Minima in einem Bild. Für die Beispielkurven in Abbildung 4.6 c wurden Werte  $C_i$  zwischen 21 und 43 pm ermittelt (siehe Tabelle 4.1). Die Tiefe der CO-Moleküle ist ein Maß für die Schärfe der Spitze. An der Position des CO-Moleküls ist die Zustandsdichte lokal reduziert, weshalb die Spitze im geregelten Betrieb an die Probe angenähert wird (siehe Abschnitt 4.1). Bei einer stumpfen Spitze tragen neben dem Spitzenatom weitere Atome zum Strom bei, weshalb die Verringerung des Stroms über dem CO-Molekül weniger ins Gewicht fällt als bei einer scharfen Spitze und die CO-Moleküle weniger tief erscheinen (siehe Abb. 4.6 a). Je stumpfer eine Spitze umso mehr zusätzlicher Strom  $\langle I_x \rangle$  wird über der Kupferoberfläche detektiert und umso weniger tief erscheinen die CO-Moleküle. In allen Übersichtsbildern wurde eine maximale Tiefe des CO-Moleküls von 43 pm festgestellt. Dieser Wert wird somit als Referenz für eine scharfe Spitze verwendet und mit  $C_{\text{scharf}}$  bezeichnet.

Der Unterschied in der Tiefe der CO-Moleküle  $\Delta C = C_{\text{scharf}} - C_i$  kann dazu genutzt werden, den zusätzlichen Strom  $\langle I_x \rangle$  abzuschätzen und somit die Abweichungen im Abstand zu korrigieren. Hierzu wird angenommen, dass der Tunnelstrom über dem CO-Molekül die gleiche Abklinglänge wie über der Kupferoberfläche besitzt. Zudem wird vorausgesetzt, dass der absolute Abstand der Spitze zur Kupferoberfläche keinen Einfluss auf die Tiefe des CO-Moleküls hat. Da die  $Z$ -Werte über der Kupferoberfläche auf Null gesetzt werden, berechnet sich  $C_{\text{scharf}}$  für eine scharfe Spitze aus dem

exponentiellen Abstandsgesetz 2.1 zu:

$$C_{\text{scharf}} = Z_{\text{Cu}}^{\text{scharf}} - Z_{\text{CO}}^{\text{scharf}} = -\frac{1}{2\kappa} \ln (\langle I_{\text{CO}} \rangle) . \quad (4.2)$$

Analog ergibt sich für stumpfe Spitzen:

$$C_i = Z_{\text{Cu}}^{\text{stumpf}} - Z_{\text{CO}}^{\text{stumpf}} = -\frac{1}{2\kappa} \ln (\langle I_{\text{CO}} \rangle + \langle I_{\text{x}} \rangle) . \quad (4.3)$$

Für den Unterschied  $\Delta C$  ergibt sich somit:

$$\Delta C = C_{\text{scharf}} - C_i = -\frac{1}{2\kappa} \ln \left( \frac{\langle I_{\text{CO}} \rangle + \langle I_{\text{x}} \rangle}{\langle I_{\text{CO}} \rangle} \right) . \quad (4.4)$$

Daraus lässt sich angeben, welcher Strom mit einer stumpfen Spalte über dem CO-Molekül, aber auch über der Kupferoberfläche, im Vergleich zu einer scharfen Spalte gemessen wird:

$$\langle I_{\text{CO/Cu}}^{\text{stumpf}} \rangle = \langle I_{\text{CO/Cu}}^{\text{scharf}} \rangle \cdot e^{-2\kappa\Delta C} . \quad (4.5)$$

Berechnet man nun mit Hilfe der Gleichung 4.1 den Abstand zum Punktkontakt der stumpfen Spalte aus dem Strom  $I_{\text{Cu}}^{\text{stumpf}}$

$$z_{\text{Cu}}^{\text{unkorrigiert}} = \frac{1}{2\kappa} \ln \left( \frac{\langle I_{\text{CO/Cu}}^{\text{scharf}} \rangle(z) \cdot e^{-2\kappa\Delta C}}{V_{\text{Probe}} \cdot I_0^{\text{Bessel}} \cdot G_0} \right) - A = z_{\text{Cu}} - \Delta C , \quad (4.6)$$

so erkennt man, dass der Einfluss des zusätzlichen Stroms durch Addition von  $\Delta C$  korrigiert werden kann. In Abbildung 4.6 c ist das Resultat der Abstandskorrektur für die  $\langle k_{\text{SP}} \rangle(z_{\text{Cu}}^{\text{unkorrigiert}})$ -Kurven aus 4.6 b gezeigt. Die Kurven liegen sehr gut übereinander und können daher besser verglichen werden.

Da die geregelten STM-Bilder für die Bestimmung der Tiefe der CO-Moleküle bei kleinen Tunnelstromsollwerten aufgenommen werden, sind die Kräfte zwischen Spalte und CO-Molekül klein und zeigen keine Richtungsabhängigkeit. Daher ist die Methode unabhängig von der chemischen Spezies und der Orientierung des Spaltenatoms und kann universell für alle Spitzen angewendet werden.

### 4.3. Messungen mit Kupferspitzen

Die Messungen wurden mit einem qPlus-Sensor ( $f_0 = 26968,8 \text{ Hz}$ ,  $k = 1800 \text{ N/m}$ ,  $Q = 134705$ ) mit Kupferspitze durchgeführt. Die Herstellung des Sensors ist in Abschnitt 3.1 beschrieben. Der vordere Bereich der Spitzen wurde mehrmals modifiziert und jedes Mal danach charakterisiert. Da sowohl die Spalte als auch die Probe aus

## 4.3. Messungen mit Kupferspitzen

---

Kupfer bestanden, kann davon ausgegangen werden, dass in allen Fällen eine Kupferspitze vorlag. Wie bei den Wolframspitzen [18], wurden mit den Kupferspitzen drei unterschiedliche hoch-symmetrische COFI-Bilder gefunden, welche anhand ihrer Symmetrie und der Stärke der Wechselwirkung unterschieden werden:

- Rotationssymmetrische Spitzen mit starker Anziehung im Zentrum (Abschnitt 4.3.1).
- Rotationssymmetrische Spitzen mit schwacher Anziehung im Zentrum (Abschnitt 4.3.2).
- Spitzen mit zweifacher Symmetrie (Abschnitt 4.3.3).

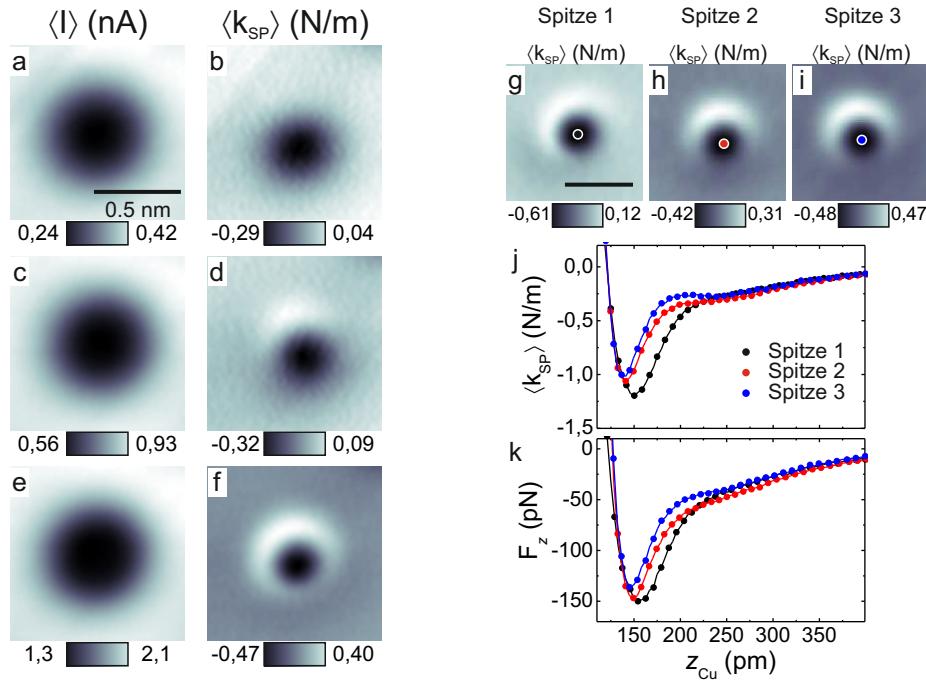
Hier wird nur eine kleine Auswahl der Daten gezeigt. Mehr Beispiele für Spitzenbilder von Kupferspitzen finden sich im Anhang A.1.

### 4.3.1. Rotationssymmetrische Spitzen mit starker Anziehung im Zentrum

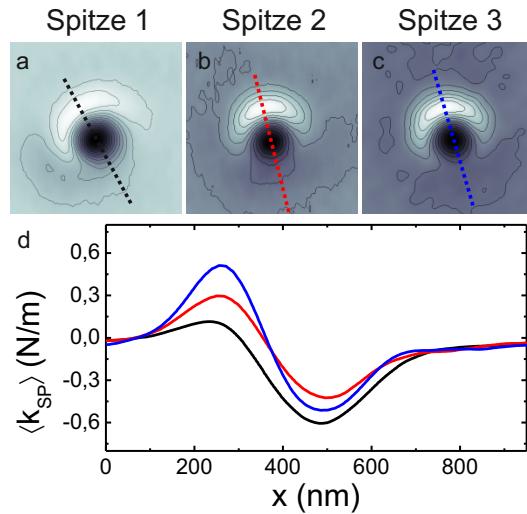
Am häufigsten treten Spitzen auf die im COFI-Bild annähernd rotationssymmetrisch um die  $z$ -Achse sind und im Zentrum eine starke Anziehung zwischen Spalte und dem CO-Molekül zeigen. In Abbildung 4.7 a-f ist die Entwicklung des Kontrastes in  $\langle I \rangle$ - und  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten gezeigt. Die Karten sind bei Abständen von  $z_{Cu} = 318$  (a, b), 228 (c, d) und 177 pm (e, f) aufgenommen. Man erkennt, dass für kleine Abstände eine repulsive Sichel um das attraktive Zentrum detektiert wird. Die Karten des Tunnelstroms  $\langle I \rangle$  zeigen ein Minimum an der Stelle des CO-Moleküls mit der Form einer zweidimensionalen Gaußkurve, dessen Ausdehnung mit circa 540 pm (Halbwertsbreite) deutlich größer ist als die Ausdehnung des attraktiven Zentrums (240 pm).

Aufgrund der starken Anziehung zwischen diesem Spitzentyp und dem CO-Molekül, kann das Minimum in den  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurve im Zentrum nur anhand von schnellen  $\Delta f(z)$ -Kurven bestimmt werden (siehe Abschnitt 4.2.2). In Abbildung 4.7 g-i sind die COFI-Bilder von drei weiteren Kupferspitzen mit starker Anziehung gezeigt. Die  $\langle k_{SP} \rangle(z_{Cu})$ - (4.7 j) und  $F_z(z_{Cu})$ -Kurven (4.7 k) sind im attraktiven Zentrum aufgezeichnet.

Für die weitere Betrachtung beschränken wir uns auf die  $F_z(z_{Cu})$ -Kurven. Die Minima der drei Kurven unterscheiden sich und liegen zwischen 130 und 150 pN. Die Breite der Kurve um das Kraftminimum und der Abstand, bei dem das Minimum



**Abbildung 4.7.:** a-f)  $\langle I \rangle$ - und  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten bei konstanter Höhe für einen Typ von Kupferspitzen, der eine rotationssymmetrisch Wechselwirkung mit starker Anziehung im Zentrum aufweist. Die Karten sind bei  $z_{Cu} = 315$  (a, b), 225 (c, d) und 174 pm (e, f) aufgenommen. g-h) COFI-Bilder für weitere Beispiele dieses Spitzentyps und die dazugehörigen schnellen  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ - (j) und  $F_z(z)$ -Kurven (k), die im attraktiven Minimum aufgenommen wurden.



**Abbildung 4.8.:** Analyse der Verkippung der Kupferspitzen mit rotationssymmetrischem Kraftgradienten und starker Anziehung über dem CO-Molekül. Die  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten (a-c) sind die selben wie in Abb. 4.7 g-i. Die Profillinien (d) durch das attraktive Minimum und das repulsive Maximum zeigen deutliche Unterschiede.

### 4.3. Messungen mit Kupferspitzen

---

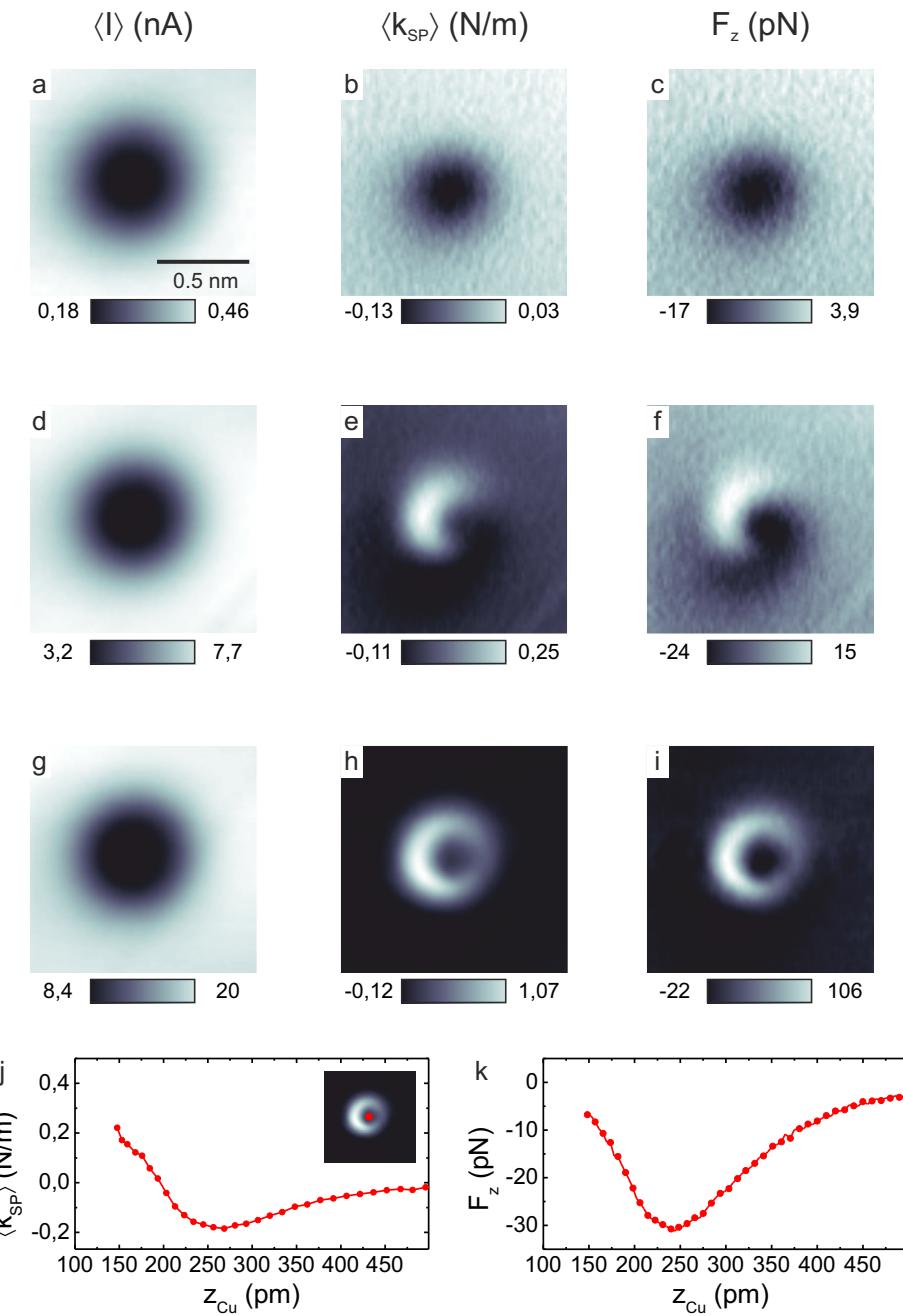
auftritt, variiert ebenfalls. Außerdem ist bei einem Abstand von etwa  $z_{\text{Cu}} = 200 \text{ pm}$  eine Schulter in den Kurven zu erkennen, welche bei Spitze 3 stärker ausgeprägt ist, als bei den Spitzen 1 und 2. Spitze 3 weist außerdem den schmalsten Bereich um das Kraftminimum auf und zeigt die geringste Anziehung.

In Abbildung 4.8 wird anhand von Profillinien durch das repulsive Maximum und das attraktive Minimum die Verkippung der drei Spitzen abgeschätzt. Würden die Spitzen genau in die hoch-symmetrische Richtung zeigen, wäre ein repulsiver Ring anstatt einer Sichel um das attraktive Zentrum zu erwarten. Die Profillinie durch das Minimum würde in diesem Fall symmetrisch um das Zentrum sein. Die Profillinien der drei Spitzen sind nicht symmetrisch, das heißt die Spitzen sind alle aus der hoch-symmetrischen Richtung verkippt. Allerdings ist die Verkippung sehr unterschiedlich. Spitze 1 zeigt eindeutig die schwächste Asymmetrie und weist daher die geringste Verkippung auf. Die Profillinien der Spitzen 2 und 3 weisen auf eine deutlich stärker Verkippung hin, wobei Spitze 3 stärker verkippt ist als Spitze 2. Die Schwankung in den  $F_z(z_{\text{Cu}})$ -Kurven werden daher mit der unterschiedlichen Verkippung der Spitzen aus der hoch-symmetrischen Richtung erklärt.

#### 4.3.2. Rotationssymmetrische Spitzen mit schwacher Anziehung im Zentrum

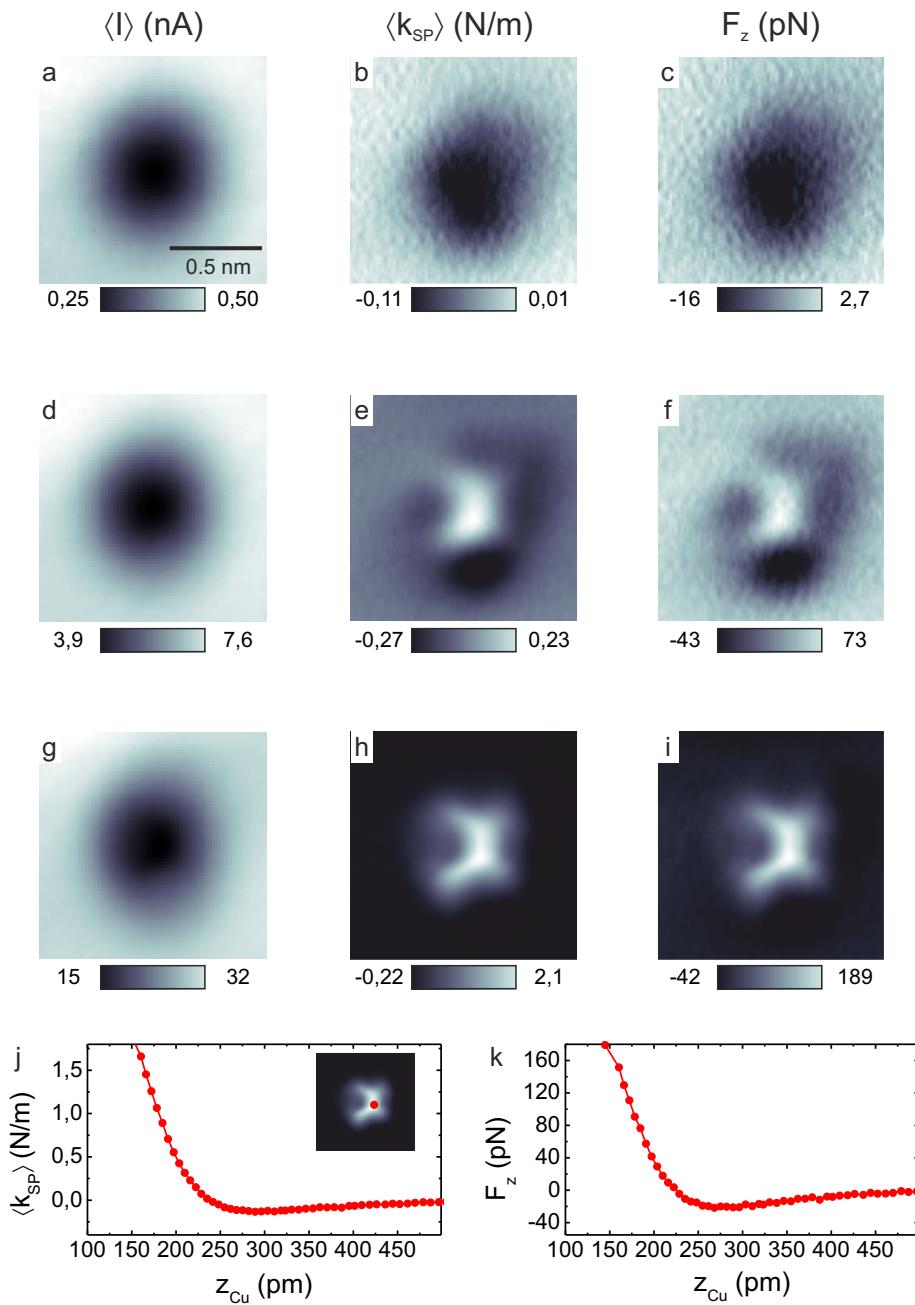
Abbildung 4.9 zeigt die  $\langle I \rangle$ -,  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$  und  $F_z$ -Karten für eine Spalte, welche ebenfalls rotationssymmetrisch um die  $z$ -Achse ist. Allerdings weist diese Spalte eine deutlich schwächere Anziehung im Zentrum auf. Zudem ist der repulsive Ring ausgeprägter und hat einen um circa 15 % kleineren Durchmesser als bei den Spitzen in Abschnitt 4.3.2. Die gezeigten Karten sind bei Abständen von  $z_{\text{Cu}} = 334$  (a, b, c), 193 (d, e, f), und 148 pm (g, h, i) aufgenommen worden. Die  $\langle I \rangle$ -Karten zeigen für alle Abstände ein Minimum in Form einer zweidimensionalen Gaußkurve.

Neben den Karten bei unterschiedlichen Abständen sind in 4.9 j die  $\langle k_{\text{SP}} \rangle(z_{\text{Cu}})$  und  $F_z(z_{\text{Cu}})$ -Kurven im Zentrum gezeigt. Die  $F(z)$ -Kurve im Zentrum zeigt eine maximale Anziehung von  $-33 \text{ pN}$  und die Position des Kraftminimums ist bei einem Abstand von 240 pm. Ihr Verlauf unterscheidet sich deutlich von den  $F_z(z_{\text{Cu}})$ -Kurven der rotationssymmetrischen Spitzen mit starker Anziehung im Zentrum (Abb. 4.7 k). Daher können die beiden Spitzentypen eindeutig unterschieden werden (vgl. Abb. 4.14).



**Abbildung 4.9.:** Die  $\langle I \rangle$ -,  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ - und  $F_z$ -Karten bei konstanter Höhe für einen Kupferspitzentyp, bei dem die Wechselwirkung mit dem CO-Molekül rotationssymmetrisch um die  $z$ -Achse ist und eine schwache Anziehung im Zentrum detektiert wird. Die Karten sind bei  $z_{\text{Cu}} = 334$  (a, b, c), , 193 (d, e, f) und 148 pm (g, h, i) aufgenommen.  $\langle k_{\text{SP}} \rangle(z)$  (j) und  $F_z(z)$ -Kurven (k) im attraktiven Minimum.

### 4.3. Messungen mit Kupferspitzen



**Abbildung 4.10.:** Die  $\langle I \rangle$ -,  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ - und  $F_z$ -Karten bei konstanter Höhe für einen Kupferspitzentyp, bei dem die Wechselwirkung im Zentrum repulsiv ist und das Spitzensbild zweifach symmetrisch ist. Die Karten sind bei  $z_{\text{Cu}} = 339$  (a, b, c), 200 (d, e, f) und 129 pm (g, h, i) aufgenommen.  $\langle k_{\text{SP}} \rangle(z)$ - (j) und  $F_z(z)$ -Kurven (k) an der Position des repulsiven Maximums

### 4.3.3. Zweifach symmetrische Spitzen

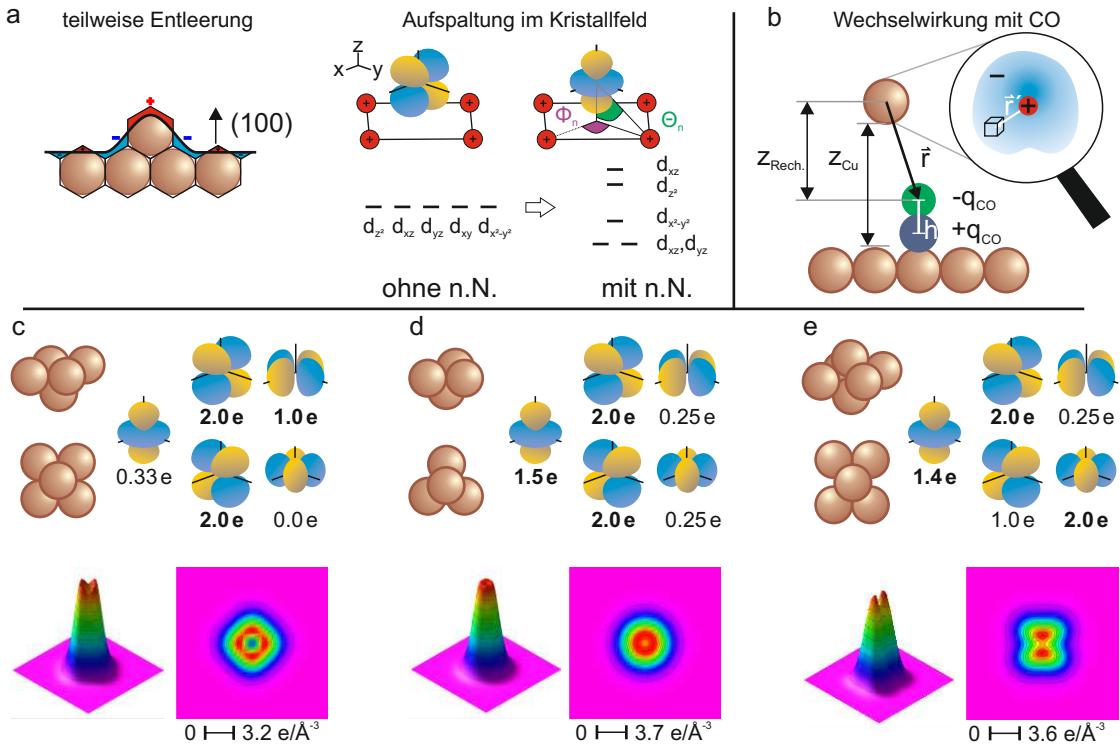
Neben zwei rotationssymmetrischen Spitzenbildern wurde ein Bild gefunden, welches eine zweifache Symmetrie in den  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten aufweist. In Abbildung 4.10 sind die  $\langle I \rangle$ -,  $\langle k_{SP} \rangle$ - und  $F_z$ -Karten dieser Spalte für die Abstände  $z_{Cu} = 339$  (a, b, c), 200 (d, e, f) und 129 pm (g, h, i) gezeigt. Das COFI-Bild (4.10 h) spiegelt eine repulsive Wechselwirkung wieder, die der Form eines Daches ähnelt. Die Form des Spitzenbildes unterscheidet sich eindeutig von den Spitzenbildern, die mit der Wolframspitze gefunden wurden. In Abbildung 4.10 j und k sind die  $\langle k_{SP}(z_{Cu}) \rangle$  und  $F_z(z_{Cu})$  an der Stelle des repulsiven Maximums in Abbildung 4.10 i dargestellt. Die Kraftkurve zeigt ein attraktives Minimum von circa  $-22$  pN bei einem Abstand von circa 270 pm.

### 4.3.4. Ursprung und Zuordnung der Spitzenbilder

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass die mit Kupferspitzen beobachteten Spitzenbilder, wie bei den Wolframspitzen, den  $\langle 100 \rangle$ -,  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 111 \rangle$ -Orientierungen des Kupfer fcc-Kristalls zugeordnet werden können. Allerdings zeigen Berechnungen der Elektronendichte für Kupferatome, anders als bei Wolfram [75–77], eine sphärische Elektronenverteilung [96–99]. Dies bedeutet, dass die richtungsabhängige Wechselwirkung mit dem CO-Molekül nicht durch die berechneten Elektronendichten erklärt werden kann. Daher haben wir ein Modell für das Kupferspitzenatom entwickelt [100], welches das Auftreten der verschiedenen Spitzenbilder erklärt und eine eindeutige Zuordnung zu den drei Orientierungen des fcc-Kristalls ermöglicht.

Das Modell beruht auf einer teilweisen Entleerung der 3d-Orbitale aufgrund des Smoluchowski-Effekts [79] (siehe Abb. 4.11 a). Berechnungen zu Metallspitzen zeigen, dass der Effekt zu einem Dipol am Spitzenatom führt und dieses dadurch positiv geladen ist [67]. Bei Adatomen auf Metalloberflächen tritt der Effekt ebenfalls auf [20]. Für den Fall eines Kupfer Adatoms auf einer Cu(111)-Oberfläche führt er zu einer teilweisen Entleerung der 4s- und 3d-Zustände des Adatoms, wie Berechnungen zeigen [101]. Wir gehen davon aus, dass die Entleerung der 3d-Orbitale für die Entstehung der Spitzenbilder verantwortlich ist. Daher wird das Kupferspitzenatom als positive Punktladung mit einer Ladung  $q_{Kern}$  im Zentrum und den 3d-Orbitalen beschrieben. Das 4s-Orbital wird vernachlässigt, da es die richtungsabhängige Wechselwirkung nicht erklären kann. Näher am Kern liegende Schalen werden ebenfalls nicht berücksichtigt. Für die Rechnung werden die 3d-Orbitale als Slater-Type Orbitale (STO) [41] beschrieben:

### 4.3. Messungen mit Kupferspitzen



**Abbildung 4.11.:** Modellierung des Kupferspitzenatoms durch eine positive Punktladung im Zentrum und 3d-Orbitale, die unterschiedlich besetzt sind (Erläuterung schematisch an einer Cu(100)-Spitze): a) Der Smoluchowski-Effekt [79] führt dazu, dass die 3d-Orbitale teilweise entleert werden. Die Energieniveaus der 3d-Orbitale spalten sich im Kristallfeld der nicht vollständig abgeschirmten Kerne der nächsten Nachbarn (n.N.) auf. Die Aufspaltung führt zu einer unterschiedlichen Besetzung der Orbitale. b) Die Wechselwirkung zwischen dem Spitzenatom und dem Dipol des CO, mit  $q_{CO} = 0,1$  e und  $h = 100$  pm, wird mittels Elektrostatisik berechnet. Das Zentrum des Spitzenatoms wird als Ursprung gewählt. Der Abstand  $z_{Rech.}$  wird mit  $z_{Cu}$  gleichgesetzt. c-e) Besetzung der 3d-Orbitale für die (100)-, (111)- und (110)-Spitze. Zudem ist die resultierende Elektronendichte  $z_{Rech./Cu} = 40$  pm gezeigt.

$$\Psi_{STO}^{3d_i}(r, \Theta, \Phi) = \sqrt{\frac{8}{45}} \cdot \frac{\chi^{3,5}}{a_B^{1,5}} \frac{r^2}{a_B^2} \exp\left(-\frac{\chi r}{a_B}\right) \cdot d_i(\Theta, \Phi). \quad (4.7)$$

Der Abstand  $r$  wird vom Zentrum des Spitzenatoms gemessen (siehe Abb. 4.11 b),  $a_B = 53$  pm ist der Bohrradius und  $d_i$  ist die reelle sphärische Harmonische des jeweiligen d-Orbitals ( $i \in \{z^2, xz, yz, xy, x^2 - y^2\}$ ). Der Faktor  $\chi$  gibt die Abklinglänge der Radialfunktion an und wird normalerweise mit Hilfe der Regeln von Slater bestimmt [41]. Wir verwenden einen Wert von  $\chi = 2,5$ . Dieser ist etwas kleiner als der Wert für Kupfer ( $\chi_{Cu} = 2,6$ ), wodurch die Ausdehnung der Wellenfunktion aufgrund des Smoluchowski-Effekts berücksichtigt wird.

Im Fall eines isolierten Kupferatoms haben die 3d-Orbitale dieselbe Energie und würden im gleichen Maße entleert. Beim Spitzenatom dagegen spalten sich die Energieniveaus der 3d-Orbitale nach der Kristallfeldtheorie [102] auf und werden deshalb unterschiedlich entvölkert. Der Grund ist, dass der positive Kern der nächsten Nachbarn nicht vollständig abgeschirmt ist und die 3d-Orbitale unterschiedlich stark anzieht [103, 104]. Dies ist in Abbildung 4.11 a illustriert.

Für das Modell wird angenommen, dass die Orbitale proportional zur Aufspaltung der Energieniveaus besetzt werden. Die Orbitale mit der niedrigsten Energie werden als vollständig besetzt angenommen. Die restlichen Orbitale sind entsprechend ihres Energieniveaus geringer besetzt. Die Aufspaltung des Energieniveaus des  $i$ -ten 3d-Orbitals  $\alpha_i$  wird mit Hilfe des Angular-Orbital-Modells abgeschätzt [105]. In Tabelle 4.2 sind die Ausdrücke für die Energieaufspaltung  $E_S^{d_i}(\Theta, \Phi)$  aufgeführt, die man mit diesem Modell für die Wechselwirkung der 3d-Orbitale mit einer Punktladung erhält. Für die gesamte Aufspaltungsenergie müssen die Werte  $E_S^{d_i}(\Theta_n, \Phi_n)$  für alle  $N$  nächsten Nachbarn des Spitzenatoms aufsummiert werden (siehe Abb. 4.11 a):

$$\alpha_i = \sum_n^N E_S^{d_i}(\Theta_n, \Phi_n)^2. \quad (4.8)$$

Die Winkel in Richtung der nächsten Nachbarn  $\Theta_n$  und  $\Phi_n$  für die drei hoch-symmetrischen Spitzenorientierungen ( $\text{Cu}\langle 100 \rangle$ ,  $\text{Cu}\langle 111 \rangle$  und  $\text{Cu}\langle 110 \rangle$ ) sind ebenfalls in Tabelle 4.2 gezeigt.

Die Besetzung der 3d-Orbitale wird anhand des normierten Wertes der Aufspaltungsenergie  $\alpha_i^{\text{norm}} = \alpha_i / \sum_i \alpha_i$  zu

$$q_{d_i} = 2e \frac{\alpha_i^{\text{norm}}}{\max(\alpha_i^{\text{norm}})} \quad (4.9)$$

berechnet.

In Abbildung 4.11 sind die berechneten Besetzungen für die Spitzenatome, die in  $\langle 100 \rangle$ -,  $\langle 111 \rangle$ - und  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen zeigen, aufgeführt. Außerdem ist die Elektronendichte  $\rho$  für das jeweilige Spitzenatom bei einem Abstand von 40 pm vom Zentrum dargestellt:

$$\rho = \sum_i q_{d_i}^2 \cdot |\Psi_{\text{STO}}^{3d_i}|^2. \quad (4.10)$$

Hierbei ist anzumerken, dass die Gesamtbesetzung  $Q_{3d}$  für alle Spitzenorientierungen ( $Q_{3d}^{100} = 5,3 \text{ e}$ ,  $Q_{3d}^{111} = 6,0 \text{ e}$  und  $Q_{3d}^{110} = 6,0 \text{ e}$ ) kleiner ist als die berechnete Besetzung von 9,9 e für ein Kupfer Adatom auf Cu(111) [101].

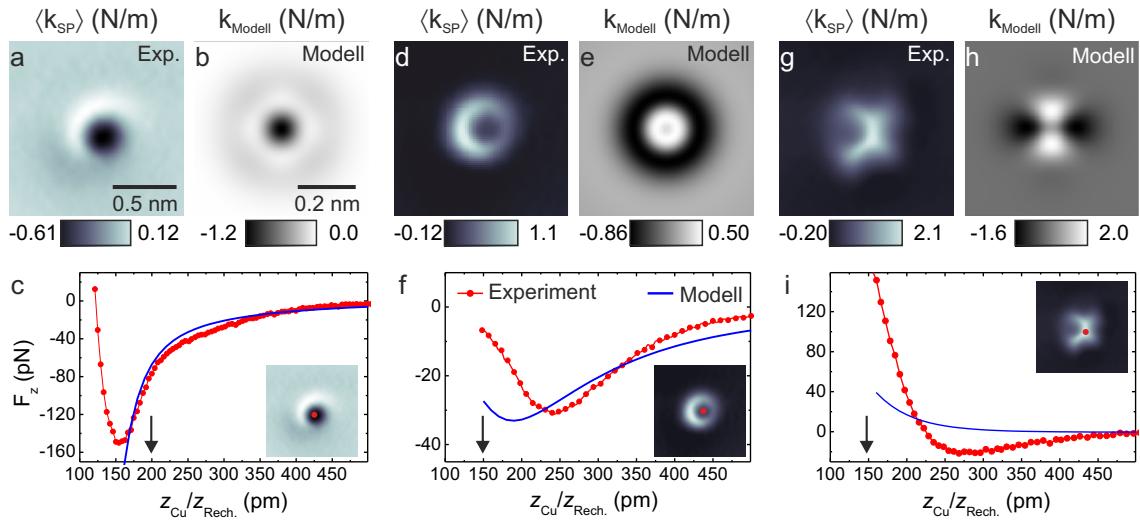
### 4.3. Messungen mit Kupferspitzen

Orbital	$E_S^{d_i}(\Theta, \Phi)$	Spitzen-orientierung	$\Theta_n$	$\Phi_n$
$d_{z^2}$ :	$\frac{1}{4}(3 \cos^2(\Theta) - 1)^2$	100	45°	$90^\circ(n - 1)$ ,
$d_{xz}$ :	$3 \sin^2(\Theta) \cos^2(\Theta) \cos^2(\Phi)$			$n = [1; 4]$
$d_{yz}$ :	$3 \sin^2(\Theta) \cos^2(\Theta) \sin^2(\Phi)$	111	54,7°	$120^\circ(n - 1)$ ,
$d_{xy}$ :	$3 \sin^4(\Theta) \sin^2(\Phi) \cos^2(\Phi)$			$n = [1; 3]$
$d_{x^2-y^2}$ :	$\frac{3}{4} \sin^4(\Theta) (1 - 2 \sin^2(\Phi))^2$	110	0°, 60°	$35,2^\circ, 144,7^\circ, 215,2^\circ, 324,7^\circ$

**Tabelle 4.2.:** Ausdrücke für die Aufspaltung der Energieniveaus für die fünf d-Orbitale  $E_S^{d_i}$ , wie sie anhand des Angular-Orbital-Modells bestimmt werden [105]. Die Winkel  $\Theta$  und  $\Phi$  sind für die drei Spitzenorientierungen angegeben.

Für einen Vergleich der experimentellen Spitzenbilder und der  $F_z(z)$ -Kurven mit den Spitzenmodellen wurde die Wechselwirkung des Spitzenatoms mit dem CO-Molekül mit Hilfe eines elektrostatischen Modells berechnet. Die Beschreibung der Wechselwirkung mit Hilfe der Elektrostatik wurde bereits in Referenz [18] vorgeschlagen. Da das CO-Molekül eine abgeschlossene elektronische Konfiguration besitzt, kann es kein Hybridorbital mit der Metallspitze ausbilden. Es wird daher angenommen, dass sich die Wellenfunktionen der Spitzenspitze und des CO-Moleküls über den kompletten Abstandsbereich nicht stark ändern. Für diesen Fall besagt das Hellmann-Feynman Theorem [106], dass die Wechselwirkung mit Hilfe der klassischen Elektrostatik ermittelt werden kann. Diese Beschreibung der Kräfte funktioniert allerdings nur für Abstände, bei denen die Wellenfunktionen des CO-Moleküls und der Metallspitze nicht zu stark überlappen. Bei kleineren Abständen ändert sich die Steigung der Wellenfunktionen, um der Überlappung entgegenzuwirken (vgl. Abschnitt 2.2.2).

Wir nehmen an, dass das CO-Molekül einen Dipol mit negativer Ladung auf dem Sauerstoff- und positiver Ladung auf dem Kohlenstoffatom bildet (vgl. Abschnitt 4.1). Für die Berechnung wurde die negative bzw. positive Punktladung auf einen Wert von  $\mp q_{CO} = \mp 0,1 \text{ e}$  festgelegt. Als Abstand der Punktladungen wurde  $h = 100 \text{ pm}$  gewählt (siehe Abb. 4.11 b). Damit erhält man ein realistisches Dipolmoment von  $0,1 \text{ eÅ}$  [85]. Das elektrostatische Potential ist die Summe der Wechselwirkung der Elektronenwolke und der positiven Punktladung im Zentrum des Metallatoms mit dem Dipol des CO-Moleküls (siehe Abb. 4.11 b). Für die Wechselwirkung mit der



**Abbildung 4.12.:** Vergleich der experimentellen Spitzenbilder (a, d und g) mit berechneten Bildern für Spitzenatome, die in  $\langle 100 \rangle$ - (b),  $\langle 111 \rangle$ - (e) und  $\langle 110 \rangle$ -Richtung (h) zeigen und der experimentellen und berechneten  $F_z(z)$ -Kurven (c, f und i). Der experimentelle Abstand entspricht dem Abstand im Modell (vgl. Abb. 4.11). Die berechneten Spitzenbilder sind bei Abständen von 200 (b), 145 (e) und 160 pm (h) berechnet. Die Pfeile geben die Abstände an, bei denen die experimentellen Bilder aufgenommen wurden.

negativen Ladung des Dipols ergibt sich:

$$V_{\text{Cu-O}}(x, y, z) = \frac{q_{\text{CO}}}{4\pi\epsilon_0} \left( \int_V dV \frac{\sum_i q_{d_i}^2 \cdot |\Psi_{\text{STO}}^{3d_i}(x', y', z')|^2}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}} - \frac{q_{\text{Kern}}}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right). \quad (4.11)$$

Die Wechselwirkung zwischen Metallspitze und positiver Ladung entspricht somit  $V_{\text{Cu-C}} = -V_{\text{Cu-O}}(x, y, z + h)$ . Als Gesamtpotential erhalten wir dann:

$$\begin{aligned} V_{\text{Modell}}(x, y, z) &= V_{\text{Cu-O}}(x, y, z) + V_{\text{Cu-C}}(x, y, z) \\ &= V_{\text{Cu-O}}(x, y, z) - V_{\text{Cu-O}}(x, y, z + h). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Daraus wurden dann die Kraft  $F_{\text{Modell}} = -\partial V_{\text{Modell}}/\partial z$  und der Kraftgradient  $k_{\text{Modell}} = \partial^2 V_{\text{Modell}}/\partial z^2$  bestimmt.

In Abbildung 4.12 ist der Vergleich der experimentellen mit den berechneten Spitzenbildern und  $F_z(z)$ -Kurven gezeigt. Die experimentellen Spitzenbilder sind die gleichen wie von Spalte 1 in Abbildung 4.7 g (4.12 a) und wie in den Abbildungen 4.9 und 4.10 h (4.12 d und g). Die berechneten Spitzenbilder zeigen das Ergebnis für ein Spitzenatom, welches in die  $\langle 100 \rangle$ - (b),  $\langle 111 \rangle$ - (e) und  $\langle 110 \rangle$ -Richtung (h) orientiert ist. Bei der Berechnung wurde die positive Ladung im Zentrum  $q_{\text{Kern}}$  so angepasst, dass der Kontrast in den Bildern des berechneten Kraftgradienten  $k_{\text{Modell}}$  in etwa dem

## 4.3. Messungen mit Kupferspitzen

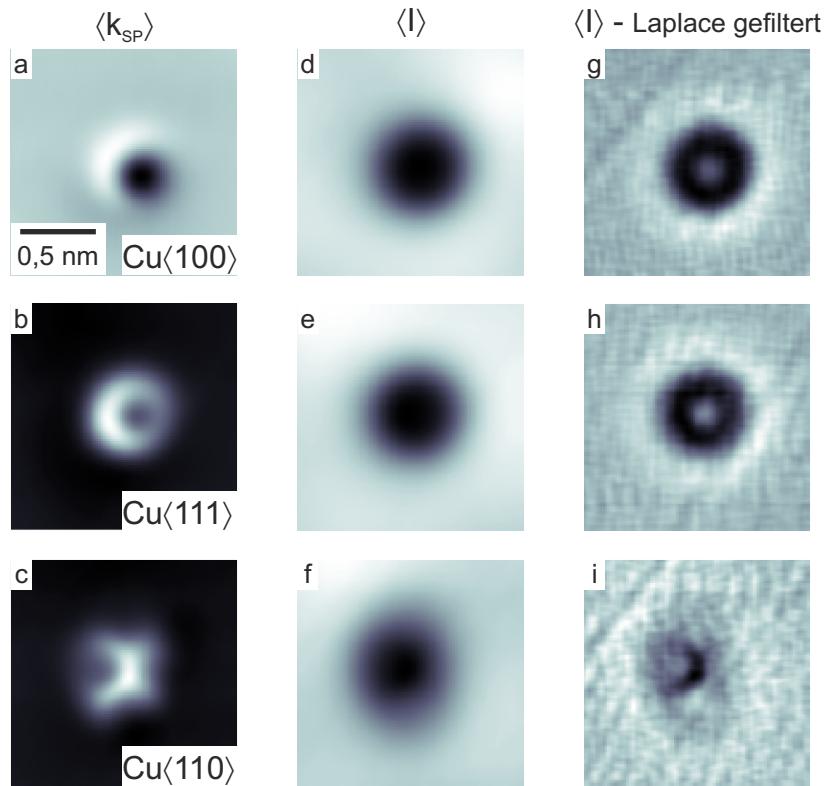
---

Kontrast in den experimentellen Bildern entspricht und der Verlauf der modellierten  $F_z(z)$ -Kurven bestmöglich mit dem der experimentellen Kurven übereinstimmt. Die Anpassung führt für alle Spitzenorientierungen zu einer positiven Gesamtladung des Spitzenatoms  $\Delta = q_{\text{Kern}} - Q_{3d}$ :  $\Delta_{100} = +0,25 \text{ e}$ ,  $\Delta_{111} = +0,52 \text{ e}$  und  $\Delta_{110} = +0,04 \text{ e}$ . Berechnungen des Dipolmoments von Metallspitzen liefern einen Wert von  $0,4 \text{ e\AA}$  [67]. Nimmt man an, dass die Ladungen  $200 \text{ pm}$  auseinander liegen, entspricht dies einer positiven Ladung von  $+0,2 \text{ e}$  am Spitzenatom. Dies zeigt, dass das Kupferspitzenmodell realistische Gesamtladungen liefert.

Die Modellbilder sind den entsprechenden experimentellen Spitzenbildern zugeordnet. Das zweifach symmetrische COFI-Bild (4.12 g) kann eindeutig als eine  $\text{Cu}\langle 110 \rangle$ -Spitze identifiziert werden. Die berechneten Spitzenbilder einer  $\text{Cu}\langle 100 \rangle$ - und  $\text{Cu}\langle 111 \rangle$ -Spitze weisen, wie die rotationssymmetrischen COFI-Bilder, einen deutlichen Unterschied in der Anziehung im Zentrum auf. Dies erlaubt eine klare Zuordnung. Die berechneten  $F_z(z)$ -Kurven zeigen, dass das Modell den qualitativen Verlauf der Kräfte reproduzieren kann. Für die  $\text{Cu}\langle 100 \rangle$ -Spitze wird der attraktive Teil der  $F_z(z)$ -Kurve sehr gut reproduziert. Die Abweichungen zwischen den experimentellen und den Modellkurven könnten daran liegen, dass bei dem Spitzenmodell weder weiter innen liegende Elektronenschalen noch die 4s-Schale berücksichtigt werden. Außerdem wird die Pauli-Abstoßung (siehe Abschnitt 2.2.2), die für kleine Abstände zwischen Metallspitze und CO-Moleküle erwartet wird, in der Berechnung der Kräfte nicht berücksichtigt.

### 4.3.5. Einfluss der Spitzensymmetrie auf den Tunnelstrom

Die Karten des Tunnelstroms in den Abbildungen 4.7, 4.9 und 4.10 zeigen eine Vertiefung, welche in guter Näherung die Form einer zweidimensionalen Gaußkurve besitzt. Wendet man allerdings auf die Strombilder bei kleinen Abständen einen Laplace-Filter an, so lässt sich der Einfluss der Wechselwirkung zwischen CO-Molekül und Spitzenatom im Strom sichtbar machen, wie bereits in Referenz [56] erläutert. In Abbildung 4.13 g, h und i sind die Laplace-gefilterten Strombilder für die drei Typen von Kupferspitzen gezeigt. Für die rotationssymmetrischen Spitzen,  $\text{Cu}\langle 100 \rangle$  und  $\text{Cu}\langle 111 \rangle$ , zeigen die Laplace-gefilterte Bilder eine ringförmige Vertiefung. Der Durchmesser des Rings ist für die Spitze mit geringer Anziehung im Zentrum (Abb. 4.13 b und h) circa 14 % kleiner als bei der Spitze mit starker Anziehung (Abb. 4.13 a und g). Dies stimmt gut mit dem Wert überein, um den sich die Durchmesser der repulsiven Ringe der beiden Spitzen im Kraftgradienten unterscheiden (siehe Abschnitt 4.3.2).



**Abbildung 4.13.:** Karten des gemittelten Kraftgradienten (a, d, g), des gemittelten Tunnelstroms (b, e, h) und des Laplace-gefilterten Stroms (c, f, i) für die drei Kupferspitzen-typen beim kleinsten Abstand zwischen Spitze und Probe. Die Daten in der 1. (2. bzw 3.) Zeilen stammen von der Spitze in Abb. 4.7 (Abb. 4.9 bzw. 4.10).

Bei der Spitze mit zweifacher Symmetrie (Cu<110>) ist im Laplace-gefilterten Strombild die Symmetrie der Spitze zu erkennen, allerdings erscheint sie weniger deutlich als in der Karte des Kraftgradienten (Abb. 4.13 g). Die gefilterten Strombilder zeigen klar, dass sich die Wechselwirkung der Spitze mit dem CO-Molekül auch im Strom widerspiegelt. Der Einfluss der Kräfte zwischen Spitze und Probe auf den Tunnelstrom wurde auch bei Messungen auf anderen Probensystemen festgestellt, zum Beispiel wird die außergewöhnlich große Korrugation bei Messungen auf Graphit [107] dadurch erklärt.

In Referenzen [18, 56] wird gezeigt, dass die Merkmale in den Laplace-gefilterten Bildern durch die laterale Verbiegung des CO-Moleküls im Kraftfeld der Spitze zu stehen kommen. Eine Verbiegung des CO-Moleküls wird auch bei Messungen auf Molekülen [4] und auf Graphen (siehe Abschnitt 5.4.4) festgestellt.

Da die Wechselwirkung der Spitze mit dem CO-Molekül im Tunnelstrom sichtbar ist, lässt sich somit auch bei reiner STM durch Abbilden eines CO-Moleküls bei

kleinem Abstand und durch anschließendes Laplace-Filtern des Tunnelstrombildes die Symmetrie der Spitze abschätzen.

### 4.4. Vergleich von Kupfer-, Wolfram- und Eisenspitzen

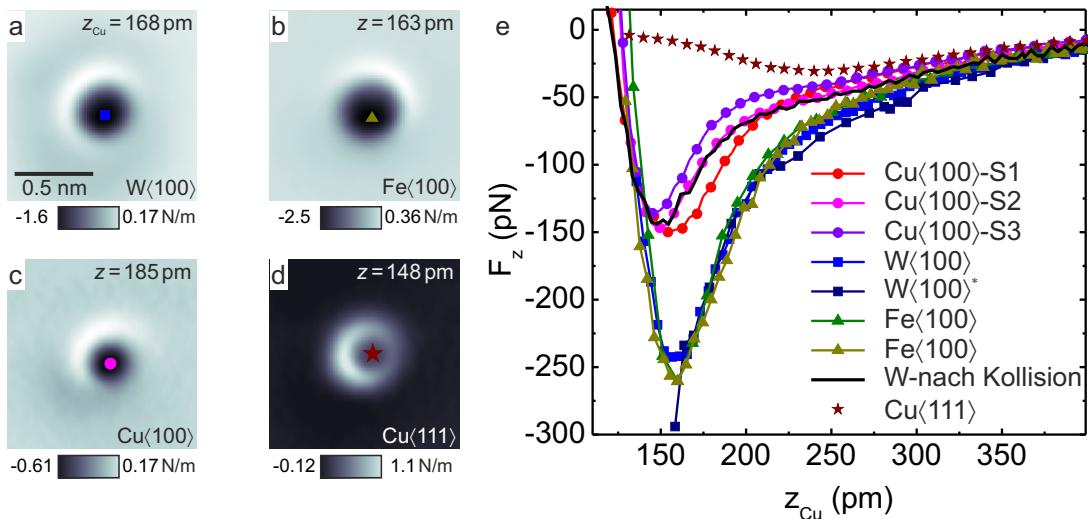
Um zu untersuchen, ob mit Hilfe der COFI-Methode festgestellt werden kann, aus welchem Element das Spitzenatom besteht, werden die COFI-Bilder und  $F_z(z_{\text{Cu}})$ -Kurven von Kupfer-, Eisen- und Wolframspitzen verglichen. Da alle Spitzen durch Berührungen mit der Kupferoberfläche modifiziert werden (siehe Abschnitt 4.2.1), ist es besonders interessant, ob Wolfram- und Eisenspitzen von Kupferspitzen unterschieden werden können und somit eine Kontamination mit Kupfer identifiziert werden kann. Die für den Vergleich verwendeten Messungen mit Wolframspitzen wurden zum Teil im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen und teilweise wurden die Ergebnisse aus Referenz [18] übernommen. Die Messungen mit Eisenspitzen wurden von Florian Pielmeier im Rahmen der Messungen zur Austauschkraft auf NiO durchgeführt [78]. Hierbei wurde - wie im Fall von Wolfram und Kupfer (siehe Abschnitt 3.1) - ein qPlus-Sensor mit einer aus einem Eisendraht geätzten Spitze verwendet. Eisen ist wie Wolfram ein Material mit einer bcc-Kristallstruktur und die COFI-Bilder in den Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen die gleichen Symmetrien. Aus diesem Grund wird die gleiche Zuordnung der Spitzenbilder wie in Abbildung 4.1 vorgenommen.

Der Vergleich der COFI-Ergebnisse für die drei Spitzenmaterialien ist anhand der Symmetrie in den COFI-Bildern unterteilt in

- Spitzen mit rotationssymmetrischen COFI-Bildern (Abschnitt 4.4.1).
- Spitzen mit mehrzähliger Symmetrie im COFI-Bild (Abschnitt 4.4.2).

#### 4.4.1. Rotationssymmetrische Spitzen

In Abbildung 4.14 sind die rotationssymmetrischen COFI-Bilder von  $\text{W}\langle 100 \rangle$ - (a),  $\text{Fe}\langle 100 \rangle$ - (b) und  $\text{Cu}\langle 100 \rangle$ - (c) und  $\text{Cu}\langle 111 \rangle$ -Spitzen (d) gezeigt. Die Bilder der  $\langle 100 \rangle$ -Spitzen weisen alle eine starke Anziehung im Zentrum auf und können daher leicht anhand des Kontrastes von dem Bild der  $\text{Cu}\langle 111 \rangle$ -Spitze unterschieden werden. Eine Unterscheidung der  $\text{W}\langle 100 \rangle$ -,  $\text{Fe}\langle 100 \rangle$ - und  $\text{Cu}\langle 100 \rangle$ -Spitzen anhand der Spitzenbilder ist jedoch schwierig, da die Größe des attraktiven Minimums, die Stärke und Breite des repulsiven Rings und die Variationen im Kraftgradienten stark vom Abstand abhängen. Ein eindeutiger Vergleich ist nur für Bilder, die bei exakt dem gleichen



**Abbildung 4.14.:** Vergleich von Wolfram (W)-, Eisen (Fe)- und Kupferspitzen (Cu), mit rotationssymmetrischen COFI-Bild. a-d) COFI-Bilder für eine W<100>-, Fe<100>-, Cu<100>- und Cu<111>-Spitze. e)  $F_z(z)$ -Kurven für verschiedene Spitzen, aufgenommen im attraktiven Minimum (W=□, Fe=△, Cu=○). Die Bezeichnung der Kurven für die Cu<100>-Spitzen ist analog zu Abb. 4.7. Die schwarze Kurve wurde mit einer mit Kupfer bedeckten Wolframspitze aufgenommen. Die Daten für die Kupferspitzen sind dieselben wie in Abb. 4.7 und 4.9. Die mit einem Stern markierte Kurve ist aus Ref. [18] übernommen. Parameter Sensoren: Cu: s. Abs. 4.3; W:  $f_0 = 27845,7$  Hz,  $k = 1800$  N/m,  $Q = 28305$ ; Fe: braun-grün:  $f_0 = 59368,9$  Hz,  $k = 1800$  N/m,  $Q = 355500$ ; grün:  $f_0 = 23899,7$  Hz,  $k = 1800$  N/m,  $Q = 27280$

Abstand aufgenommen wurden, möglich. Dies ist experimentell allerdings schwierig zu realisieren, da der genaue Abstand der Spitze zur Probe erst nach der Analyse bekannt ist (vgl. Abschnitt 4.2.2).

Aus diesem Grund werden die  $F_z(z_{\text{Cu}})$ -Kurven aller Spitzen an der Position des attraktiven Minimums im COFI-Bild verglichen. In Abbildung 4.14 e sind die Kurven der drei Cu<100>-Spitzen aus Abbildung 4.7, sowie Kurven von zwei W<100>- und zwei Fe<100>-Spitzen dargestellt. Zum Vergleich ist außerdem die Kurve der Cu<111>-Spitze aus Abbildung 4.10 gezeigt.

Die Kurven der Cu<100>-Spitzen unterscheiden sich deutlich von denen der W<100>- und Fe<100>-Spitzen. Mit den Cu<100>-Spitzen wird eine maximale Anziehung von 130 bis 150 pN gemessen. Die Kurven der W<100>- und Fe<100>-Spitzen zeigen eine maximale attraktive Kraft von circa 250 pN. Da der Unterschied in der Anziehung deutlich größer ist als die Schwankungen innerhalb der Cu<100>-Spitzen, können diese eindeutig von W<100>- oder Fe<100>-Spitzen unterschieden werden. Eine Kontamination von Wolfram- oder Eisenspitze mit Kupfer sollte also für diese Spitzorientierung in

## 4.4. Vergleich von Kupfer-, Wolfram- und Eisenspitzen

---

jedem Fall feststellbar sein.

Um dies zu überprüfen, wurde eine Wolframspitze einige Male mehrere Nanometer in die Kupferoberfläche gedrückt und die Spitze dadurch höchstwahrscheinlich mit Kupfer bedeckt (vgl. Abschnitt 4.2.1). Das COFI-Bild der resultierenden Spitze war rotationssymmetrisch mit einer starken Anziehung im Zentrum. Die schwarze Linie in Abbildung 4.14 e zeigt die Kraftkurve dieser Spitze. Sie liegt eindeutig innerhalb der Kurven der Kupferspitzen, wodurch gezeigt ist, dass eine starke Berührung der Kupferoberfläche tatsächlich zur Kontamination der Spitze führt und dies mit der COFI-Methode eindeutig identifiziert werden kann.

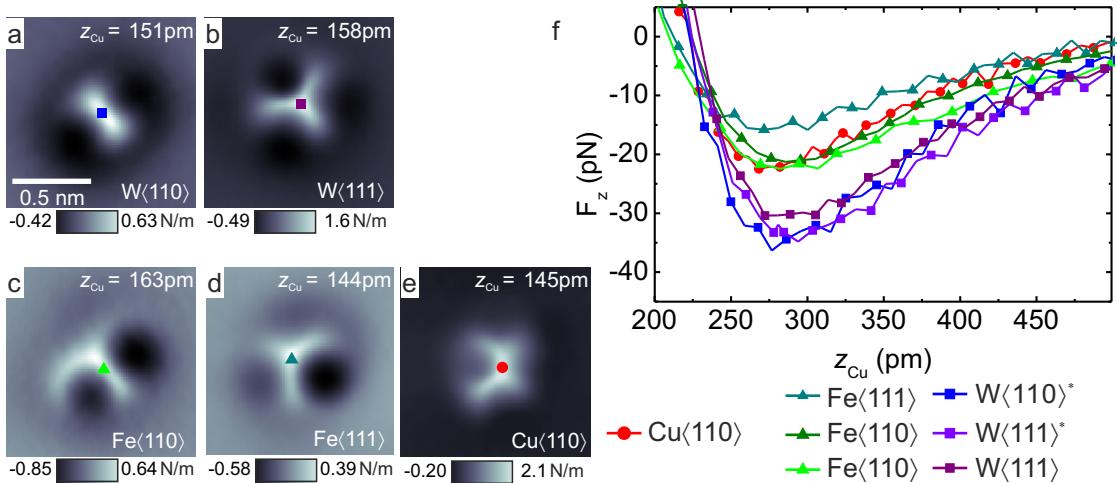
Der Vergleich zeigt außerdem, dass eine Unterscheidung von  $W\langle 100 \rangle$ - und  $Fe\langle 100 \rangle$ -Spitzen mittels COFI nicht möglich ist. Dies ist eine wichtige Erkenntnis zum Beispiel für Messungen, bei denen Eisenatome mit einer Wolframspitze aufgenommen werden sollen, um ein magnetisches Spitzennatom zu erhalten [108].

### 4.4.2. Spitzen mit mehrzähliger Symmetrie

In Abbildung 4.15 sind COFI-Bilder von  $W\langle 110 \rangle$ - (a),  $W\langle 111 \rangle$ - (b),  $Fe\langle 110 \rangle$ - (c),  $Fe\langle 111 \rangle$ - (d) und  $Cu\langle 110 \rangle$ -Spitzen (e), die alle eine mehrzählige Symmetrie aufweisen, dargestellt. Die  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten der Wolfram- oder Eisenspitzen weisen zwei oder drei attraktive Minima auf, welche durch einen repulsiven Balken oder Stern getrennt sind. Die Karte für die  $Cu\langle 110 \rangle$ -Spitze unterscheidet sich davon deutlich. Zum einen hat der repulsive Bereich die Form eines Daches. Zum anderen sind die Bereiche neben dem repulsiven "Dach" weniger anziehend als bei den Wolfram- und Eisenspitzen. Dies bedeutet, dass die  $Cu\langle 110 \rangle$ -Spitze eindeutig von den Wolfram- und Eisenspitzen anhand der  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten unterschieden werden können.

Die  $F_z(z_{Cu})$ -Kurven für die fünf Spitzentypen in Abbildung 4.15 f zeigen den Verlauf der Kraft an der Stelle des repulsiven Maximums. Die Darstellung ist so gewählt, dass das attraktive Minimum der Kurven gut zu erkennen ist. Die Kurven der  $W\langle 110 \rangle$ - und  $W\langle 111 \rangle$ -Spitzen liegen sehr gut übereinander und weisen eine maximale Anziehung von circa 33 pN auf. In den Kurven der  $Cu\langle 110 \rangle$ -,  $Fe\langle 110 \rangle$ - und  $Fe\langle 111 \rangle$ -Spitzen ist die Anziehung mit 15 – 22 pN signifikant kleiner. Dies bedeutet, dass die Eisenspitzen mit mehrzähliger Symmetrie von den Wolframspitzen anhand der  $F_z(z_{Cu})$ -Kurven unterschieden werden können.

Es ist außerdem erwähnenswert, dass die  $Fe\langle 110 \rangle$ - und  $Cu\langle 110 \rangle$ -Kurven für  $z_{Cu} > 250$  pm sehr gut übereinanderliegen. Die Abweichung der  $Fe\langle 111 \rangle$ -Kurve von den restlichen Eisenkurven ist wahrscheinlich dadurch begründet, dass das Spektrum nicht



**Abbildung 4.15.:** Vergleich von Wolfram (W)-, Eisen (Fe)- und Kupferspitzen (Cu), die eine mehrzählige Symmetrie im COFI-Bild zeigen. a-e) COFI-Bilder für eine W<110>-, W<111>-, Fe<110>-, Fe<111>- und Cu<110>-Spitze (e). Die Karte der W<110>-Spitze wurde aus Referenz [18] übernommen. f)  $F_z(z)$ -Kurve im repulsiven Maximum für die fünf verschiedenen Spitzentypen/-elemente (W=□, Fe=△, Cu=○). Die Daten für die Kupferspitze sind dieselben wie in Abb. 4.10. Die Eisendaten wurden von Florian Pielmeier aufgenommen. Die mit einem Stern markierten Kurven sind aus Ref. [18] übernommen. Parameter Sensoren: Cu: s. Abs. 4.3; W: s. Abb. 4.14; Fe: <110>-hellgrün:  $f_0 = 28030,8 \text{ Hz}$ ,  $k = 1800 \text{ N/m}$ ,  $Q = 22025$ ; <110>-dunkelgrün:  $f_0 = 59369 \text{ Hz}$ ,  $k = 1800 \text{ N/m}$ ,  $Q = 1120100$ ; <111>:  $f_0 = 28030,9 \text{ Hz}$ ,  $k = 1800 \text{ N/m}$ ,  $Q = 20500$

im Zentrum des Spitzenbildes aufgenommen wurde. Die Tatsache, dass mit Kupfer und Eisen für diese Orientierung die gleiche Anziehung gemessen wird und, dass diese mit Wolfram stärker ist, könnte dadurch erklärt werden, dass die Anziehung bei diesen Spitzentypen durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung des CO-Moleküls mit den 4s- (Eisen/Kupfer) bzw. 6s-Elektronen (Wolfram) bestimmt ist. Da das CO-Molekül einen permanenten Dipol besitzt, kann dadurch ein Dipol am Spitzenatom induziert werden. Die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird durch die Polarisierbarkeit der s-Elektronen des Metallatoms bestimmt. Da die 6s-Elektronen weiter vom Kern entfernt sind als die 4s-Elektronen können sie leichter polarisiert werden, wodurch eine größer Anziehung zu erwarten ist. Alternativ kann die stärkere Anziehung der Wolframspitzen auch durch ein größeres Multipolmoment erklärt werden. Dieses ergibt sich dadurch, dass bei Wolfram die 5d-Elektronen, bei Eisen und Kupfer die 3d-Elektronen, für die inhomogene Ladungsverteilung am Spitzenatom verantwortlich sind. Daher ist zu erwarten, dass bei Wolfram die Bereiche hoher Elektronendichte weiter auseinander liegen als bei Eisen oder Kupfer.

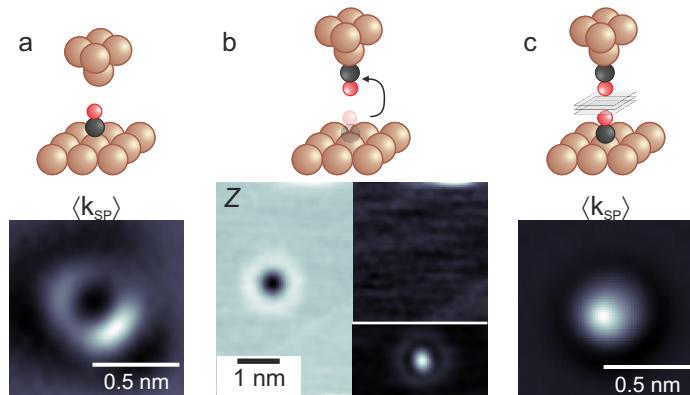
### 4.5. Charakterisierung von CO-Spitzen

Bei der Abbildung von Molekülen [4] und Graphen (siehe Abschnitt 5.4) wird die CO-Spitze aufgrund lateraler Kräfte verbogen, wodurch die Darstellung des Molekül bzw. der Oberfläche verfälscht wird. Bei Messungen mit einer CO-Spitze auf einem CO-Molekül, welches auf der Cu(111)-Oberfläche adsorbiert ist, wird ein sehr flacher Anstieg im Potential festgestellt, welcher nur durch die Verbiegung beider CO-Molekül erklärt werden kann [14]. In diesem Abschnitt werden ebenfalls Messungen mit CO-Spitzen auf CO/Cu(111) vorgestellt, wobei das CO-Molekül in einem Fall auf einer W⟨100⟩-Spitze (CO-W⟨100⟩) und im anderen Fall auf einer Cu⟨111⟩-Spitze (CO-Cu⟨111⟩) adsorbiert ist. Die Charakterisierung der Metallspitzen mittels COFI hat gezeigt, dass mit den W⟨100⟩-Spitzen eine deutlich stärkere Anziehung über dem CO-Molekül gemessen wird als mit der Cu⟨111⟩-Spitze (siehe Abb. 4.14). Nimmt man an, dass das CO-Molekül aus diesem Grund an der W⟨100⟩-Spitze stärker gebunden ist als an der Cu⟨111⟩-Spitze, sollte die CO-W⟨100⟩-Spitze lateral steifer sein und sich bei der Messung auf CO/Cu(111) weniger stark verbiegen als die CO-Cu⟨111⟩-Spitze.

#### 4.5.1. Durchführung der Messungen

Vor der Funktionalisierung der Metallspitze mit einem CO-Molekül wurden diese mittels COFI charakterisiert. In einem Fall wurde das CO-Molekül mit der W⟨100⟩-Spitze, die in Abbildung 4.14 a gezeigt ist, aufgenommen. Für die zweite CO-Spitze wurde das CO-Molekül an eine Kupferspitze transferiert, deren COFI-Bild die beste Übereinstimmung mit einer Cu⟨111⟩-Spitze zeigt (siehe Abb. 4.16 a).

Für den Transfer des CO-Moleküls von der Kupferprobe an das Spitzenatom der Metallspitze wird eine ähnliche Prozedur wie in Referenz [70] verwendet. Dazu wird die Spitze bei eingeschalteter Regelung auf den Tunnelstrom über dem CO-Molekül positioniert (typisch:  $I_{\text{set}} = 1 \text{ nA}$ ,  $V_{\text{Probe}} = 1 \text{ V}$ ). Anschließend wird die Regelung ausgeschaltet und die Spannung schrittweise auf einen Wert von 2,5 V erhöht. Nach einer gewissen Zeit wird eine Änderung im Strom festgestellt. Dies bedeutet entweder eine laterale Manipulation des CO-Moleküls auf ein benachbartes Kupferatom oder eine vertikale Manipulation an die Spitze. Um die Art der Manipulation zu bestimmen, wird vorher und nachher ein Übersichtsbild aufgenommen (siehe Abb. 4.16 b). In dem Fall, dass die Spitze mit einem CO-Molekül terminiert ist, zeigen die CO-Molekül die Form eines "Sombreros" [86], wie das eingefügten Bild in Abbildung 4.16 zeigt. Wie auf der Oberfläche bindet das CO-Molekül mit dem Kohlenstoffatom an



**Abbildung 4.16.:** a) Vor der Funktionalisierung der Metallspitze mit einem CO-Molekül wird diese mittels COFI charakterisiert. Das dargestellte COFI-Bild der Kupferspitze passt am besten zu einer Cu(111)-Spitze (vgl. Abb 4.14). b) Aufnahme eines CO-Moleküls von der Oberfläche. Die STM-Bilder zeigen die Oberfläche vor und nach dem Transfers des CO-Moleküls an die Spitze ( $I_{\text{set}} = 1 \text{ nA}$ ,  $V_{\text{Probe}} = 1 \text{ V}$ ). In dem eingefügten Bild ist der typische "Sombrero" gezeigt, den ein CO-Molekül der Oberfläche, aufgenommen mit einer CO-Spitze zeigt. c) Die CO-Spitze wird mittels dreidimensionaler Kraftspektroskopie über einem CO-Molekül abgebildet.

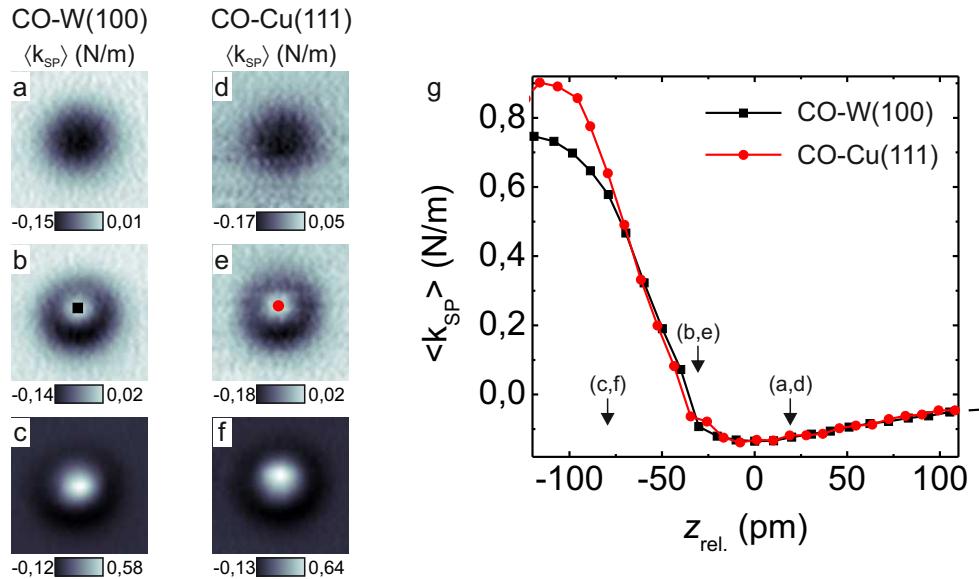
das Metallatom an der Spitze.

Nach der Funktionalisierung der Metallspitzen wurde mit den CO-Spitzen eine dreidimensionale Kraftspektroskopie über einem CO-Molekül auf der Cu(111)-Oberfläche aufgenommen (siehe Abb. 4.16 c). Der Ablauf der Messungen und die Analyse der Daten entsprach der Vorgehensweise in Abschnitt 4.2.2. Der einzige Unterschied bestand in der Bestimmung des Nullpunktes des Abstands, da keine Referenzierung auf Metall-Metall-Punktkontakt möglich ist. Stattdessen wurde die  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ -Karte, bei der über dem CO-Molekül der negativste  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ -Wert gemessen wurde, auf den Abstand  $z_{\text{rel.}} = 0$  festgelegt. Für den Vergleich der beiden CO-Spitzen wurden aus den dreidimensionalen Datensätzen  $\langle k_{\text{SP}} \rangle(z)$ -Kurven an der Position des repulsiven Maximums ausgewählt. Im Gegensatz zu Abschnitt 4.4 wurde  $\langle k_{\text{SP}} \rangle(z)$  für den Vergleich verwendet, da dadurch Unterschiede in den Kurven besser erkennbar sein sollten.

### 4.5.2. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.17 sind jeweils drei  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ -Karten für die CO-W $\langle 100 \rangle$ - (4.17 a-c) und CO-Cu $\langle 111 \rangle$ -Spitze (4.17 d-f) dargestellt, wobei die Karten innerhalb einer Zeile ungefähr bei dem gleichen Abstand aufgenommen wurden. Für große Abstände wird eine leichte Anziehung zwischen den beiden CO-Molekülen gemessen. Verringert man den Abstand, wird aufgrund der Pauli-Abstoßung zwischen den abgeschlossenen Elektro-

## 4.5. Charakterisierung von CO-Spitzen



**Abbildung 4.17.:**  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten, aufgenommen über einem CO-Molekül auf Cu(111), mit der CO-W(100)- (a-c) bzw. CO-Cu(111)-Spitze (d-f). g)  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurven der beiden CO-Spitzen an der Position des repulsiven Maximums. Die Pfeile geben an, bei welchen Abständen die Karten (a-f) aufgenommen sind. Der Abstand ist auf das Minimum in  $\langle k_{SP} \rangle$  referenziert.

nenhüllen der CO-Moleküle eine abstoßende Kraft detektiert [39].

Die Kurven in Abbildung 4.17g stellen den Verlauf von  $\langle k_{SP} \rangle$  der beiden CO-Spitzen (Abb. 4.17g) an der Stelle des repulsiven Maximums dar und weisen über einen großen Abstandsbereich ( $z_{\text{rel.}} > -70$  pm) eine sehr gute Übereinstimmung auf. In Referenz [14] wurde gezeigt, dass die attraktive Wechselwirkung der CO-Spitze mit dem CO-Molekül auf der Oberfläche sehr gut durch die Wechselwirkung zweier isolierter CO-Moleküle beschrieben werden kann. Dies bedeutet, dass für  $z_{\text{rel.}} \gtrsim -30$  pm der Einfluss der Metallspitze vernachlässigbar ist und eine Übereinstimmung der Kurven erwartet wird. Es ist allerdings interessant, dass auch in einem Bereich, in dem repulsive Kräfte ( $z_{\text{rel.}} \lesssim -30$  pm) auftreten, kein signifikanter Unterschied in den Kurven feststellbar ist. Nach Referenz [14] kommt es in diesem Abstandsbereich aufgrund der Abstoßung zu einer seitlichen Verbiegung der CO-Moleküle an der Spitze und auf der Probe. Dadurch ist der Anstieg der potenziellen Energie schwächer als in dem Fall, dass die Orientierung der CO-Molekül festgehalten wird. Daher wird angenommen, dass die Steigung der in den  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurven dadurch beeinflusst wird, wie leicht die CO-Moleküle seitlich ausgelenkt werden können. Die laterale Federhärte des CO-Moleküls sollte von der Stärke der Bindung zwischen Metallatom und CO-Molekül abhängen.

Der Unterschied in der Anziehung, der mit den Metallspitzen über dem CO-Molekül auf der Oberfläche gemessen wird (Abb. 4.14 e) lässt vermuten, dass das CO-Molekül an der W⟨100⟩-Spitze stärker gebunden ist als an der Cu⟨111⟩-Spitze. Dies wird durch Berechnungen zu den Bindungsenergien  $E_B$  von CO auf der Cu(111)- (  $E_B = -0,7$  eV [109]) und der W(100)-Oberfläche (  $E_B = -1,8$  eV [110]) bestätigt. Ein möglicher Grund, dass kein Unterschied in den Steigungen der  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurven (Abb. 4.17 g) detektiert wird, könnte sein, dass der Unterschied in der Bindungsenergie zu gering ist um einen signifikanten Einfluss auf die laterale Federhärte zu haben.

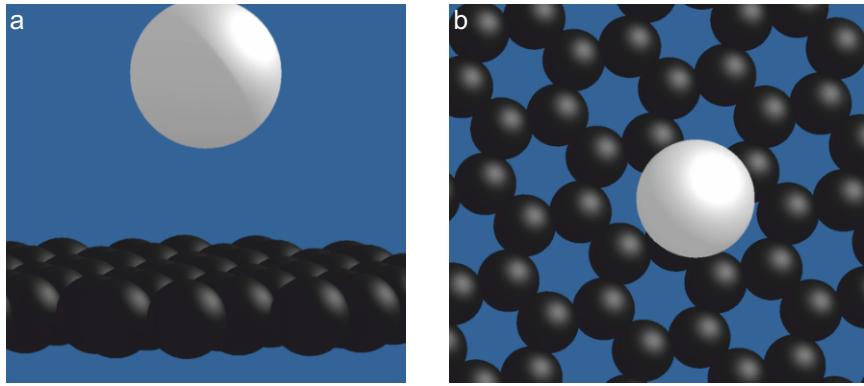
Für Abstände kleiner  $-70$  pm zeigt die Kurve der CO-Cu⟨111⟩-Spitze einen stärkeren Anstieg als die Kurve der CO-W⟨100⟩-Spitze. Hierfür könnte eine Ursache sein, dass die CO-Spitzen nicht perfekt senkrecht zur Cu(111)-Oberfläche sind, sondern eine Verkipfung unterschiedlicher Stärke aufweisen. In den  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten (Abb. 4.17 b-f) ist zu erkennen, dass das repulsive Maximum nicht exakt im Zentrum ist, was auf eine Verkipfung der CO-Spitze schließen lässt. Allerdings kann aus den Bildern nicht eindeutig festgestellt werden, welche Spitze stärker verkippt ist.



# 5. Messungen auf epitaktischem Graphen mit charakterisierten Spitzen

Graphen besteht aus einer einzelnen Lage Kohlenstoffatome. Stapelt man viele Graphenschichten übereinander, erhält man Graphit. Jedes Atom innerhalb einer Lage bildet eine starke Bindung mit drei benachbarten Atomen. Dadurch ergibt sich ein Atomgitter, das einer Bienenwabe (*honeycomb lattice*) gleicht (siehe Abb. 5.1 b [112]). Der Abstand benachbarter Atome ist mit 142 pm [113] sehr klein. Aus diesem Grund ist die Abbildung der atomaren Struktur der Graphen- bzw. Graphitoberfläche schwierig. In der Rastersondenmikroskopie ist die Auflösung durch die Größe des Spitzenatoms begrenzt. Der Durchmesser eines Wolframatoms ( $D_{\text{kov}} = 324 \text{ pm}$  [111]), zum Beispiel, ist mehr als doppelt so groß wie der Abstand der Kohlenstoffatome und sogar größer als die Gitterkonstante der Graphenoberfläche  $a_G = 246 \text{ pm}$  (siehe Abb. 5.1). Dieses einfache Bild zeigt bereits wie schwierig es ist, mit einer Wolframspitze, aber auch mit anderen Metallspitzen, die Atome der Oberfläche aufzulösen. Allerdings ist die Darstellung der Metallspitze als Kugel nur eine Näherung. Sowohl der Tunnelstrom [25] als auch die Wechselwirkung des Spitzenatoms mit der Probe [17] werden durch  $d$ -artige Zustände bestimmt. Die Form und Ausdehnung der Elektronenwolke am Spitzenatom hängt von der Orientierung des Spitzenclusters ab [18, 114]. Daher variiert das Erscheinungsbild der Graphenoberfläche, wenn sich die Orientierung des Spitzenclusters ändert [17].

Für die hier vorgestellten Messungen wurde Monolagen Graphen verwendet, welches epitaktisch auf SiC gewachsen ist (Abschnitt 5.1). Zuerst wurde mit uncharakterisierten Metallspitzen gemessen. Die Ergebnisse variierten stark und ließen keine eindeutige Interpretation der Bilder und der Wechselwirkung zu (Abschnitt 5.2). Als Konsequenz wurden die Metallspitzen vor den Messung auf Graphen mittels COFI charakterisiert [6, 18] (vgl. Kapitel 4). Dabei erhält man ein Bild der Elektronenwol-



**Abbildung 5.1.:** Maßstabsgetreue Abbildung eines Metallatoms (in diesem Fall Wolfram) und des atomaren Gitters von Graphen (a: Seitenansicht, b: Draufsicht). Der Durchmesser aller Atome entspricht dem doppelten kovalenten Radius (C: 154 pm, W: 324 pm [111])

ke des Spitzenatoms. Zusätzlich kann man eindeutig das Element des Spitzenatoms und die kristallographische Orientierung des Spitzencluster bestimmen (siehe Abschnitt 4). Die Daten, die mit den charakterisierten Spitzen gewonnen wurden, können eindeutig interpretiert werden (siehe Abschnitt 5.3). Insbesondere die Kenntnis der Form der Elektronenwolke erlaubt es, das erhaltene Bild der Graphenoberfläche zu verstehen (siehe Abschnitt 5.3.5).

Auch bei der Messung mit charakterisierten Metallspitzen kann es durch die starke attraktive Wechselwirkung mit der Graphenoberfläche [15, 16] zu Problemen bei der Abbildung kommen. In Abschnitt 5.3.6 werden die Auswirkungen der Reaktivität der Metallspitzen bei der Abbildung von Graphen auf SiC diskutiert. Zum einen kann es zu einem Abheben der Graphenschicht vom Substrat kommen, wodurch das Abbildungsverhalten instabil werden kann [115]. Zum anderen führt die hohe Reaktivität der Metallspitze dazu, dass diese kleine Graphenflocken und anderen organische Moleküle aufnimmt, die auf der Graphenoberfläche nur schwach gebunden sind. Dadurch ändert sich das Abbildungsverhalten in unbestimmter Weise und eine Interpretation der Ergebnisse ist schwierig.

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Abbildung der Graphenoberfläche mit Metallspitzen wurden schließlich Messungen mit einer CO-Spitze durchgeführt (siehe Abschnitt 5.4). Die CO-Spitze hat den Vorteil, dass die Elektronenhülle deutlich kleiner ist als bei den Metallatomen. Außerdem ist das CO-Molekül inert und zeigt nur eine schwache Anziehung auf der Graphenoberfläche [15, 16]. Allerdings ist die CO-Spitze ebenfalls keine perfekte Sonde, da sie sich bereits bei moderaten Kräften lateral verbiegt und dadurch die Abbildung der Oberfläche verfälscht [4]. In Abschnitt 5.4.4

wird der Einfluss der Verbiegung der CO-Spitze auf die Darstellung der Graphenoberfläche diskutiert.

Bei der Messung mit der CO-Spitze auf Graphen auf SiC wurde außerdem festgestellt, dass die Schwingung des Federbalken für kleine Abstände anharmonisch wird (siehe Abschnitt 5.4.5). Um den Ursprung der anharmonischen Schwingung zu untersuchen, wurden Vergleichsmessungen auf Graphit und einer Monolage Graphen mit einer CO-Spitze durchgeführt.

### 5.1. Probensystem - Epitaktisches Graphen auf SiC(0001)

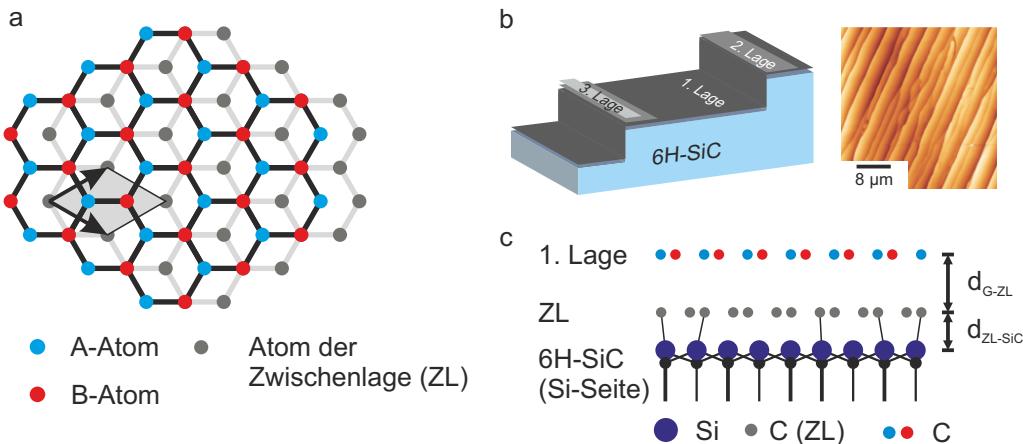
Die epitaktischen Graphenproben wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Thomas Seyller hergestellt. Nach dem Transfer ins Vakuumsystem wurde die Graphenprobe mit Hilfe des Bor-Nitrid-Heizers für mehrere Stunden bei  $500 - 600^\circ\text{C}$  geheizt, um Wasser und schwach gebundene Adsorbate zu entfernen.

Die Graphenschicht ist auf der Siliziumseite des SiC-Kristalls (6H-SiC (0001)) durch Heizen bei einer Temperatur von  $T = 1650^\circ\text{C}$  in Argonatmosphäre ( $p_{\text{Ar}} = 900 \text{ mbar}$ ) gewachsen [116]. Bei dieser Temperatur sublimieren die Siliziumatome und die verbleibenden Kohlenstoffatome bilden die Graphenlagen. Die Argonatmosphäre verringert die Sublimationsrate der Siliziumatome, wodurch ein homogeneres Wachstum als im Vakuum erreicht wird und Terrassen mit einer Breite von mehreren Mikrometern gebildet werden (siehe AFM-Aufname in Abb. 5.2 b). Die verwendeten Proben weisen eine Bedeckung von 1,1 Monolagen (ML) Graphen auf. Die Terrassen bestehen fast komplett aus einer Monolage Graphen. Lediglich an den Stufenkanten finden sich zwei oder drei Lagen (siehe Abb. 5.2 b).

Der SiC-Kristall ist mit Stickstoff dotiert (n-Dotierung) und ist daher leitfähig mit einem spezifischen Widerstand von  $0,06 - 0,10 \Omega\text{cm}$  [117]. Dies stellt sicher, dass bei der Abbildung der Graphenoberfläche mit dem STM ein Tunnelstrom gemessen werden kann, auch wenn die Graphenlage nur unzureichend über den Probenhalter kontaktiert sein sollte.

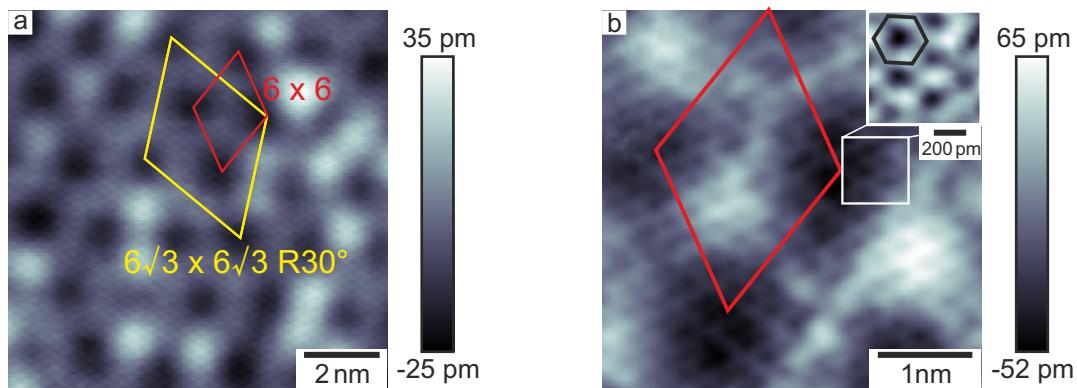
In Abbildung 5.2 c ist eine schematische Seitenansicht einer Monolage Graphen auf SiC gezeigt. Man erkennt, dass sich unter der obersten Lage Kohlenstoffatome, die die Graphenlage bildet, eine weitere Lage Kohlenstoffatome befindet. Diese wird als Zwischenlage (*buffer* oder *interface layer*, ZL) bezeichnet. Der Abstand zwischen der Graphen- und der Zwischenlage ist mit Hilfe von DFT-Rechnungen zu

## 5.1. Probensystem - Epitaktisches Graphen auf SiC(0001)



**Abbildung 5.2.:** a) Die Kohlenstoffatome der Graphenlage bilden ein Honigwaben-Gitter, welches durch ein hexagonales Gitter mit einer zweiatomigen Basis beschrieben wird. Die Zwischenlage hat näherungsweise dieselbe Gitterstruktur und ist um einen Atomabstand zum Graphengitter verschoben (AB-Stapelfolge). b) Bedeckung der SiC-Probe mit Graphen (nach Ref. [118]). Die AFM-Aufnahme zeigt, dass die Terrassen mehrere Mikrometer breit sind (aus [116]) c) Schematischer Aufbau einer Monolage Graphen auf SiC (nach Ref. [119]). Von der 6H-SiC-Einheitszelle ist nur ein kleiner Teil gezeigt.

$d_{G-ZL} \approx 3,4\text{\AA}$  [120] bestimmt worden und entspricht ungefähr dem Lagenabstand in hoch-orientiertem pyrolytischem Graphit ( $d_{G-G} = 3,35\text{\AA}$ ) [121]. Die Kohlenstoffatome der Zwischenlage sind teilweise kovalent an die darunterliegende SiC-Oberfläche gebunden [122–124], wodurch sich ein Abstand von  $d_{ZL-SiC} \approx 2,4\text{\AA}$  zur SiC-Oberfläche ergibt [120]. Außerdem weist die Zwischenlage dadurch eine Korrugation von circa 80 pm auf [120, 125]. Die Kohlenstoffatome sind im Wesentlichen wie in Graphen in einem Honigwaben-Gitter angeordnet [120, 124, 125]. Allerdings bildet sich aufgrund der unterschiedlichen Gitterabstände von SiC ( $a_{SiC} = 308\text{ pm}$ ) und Graphen ( $a_G = 246\text{ pm}$ ) eine  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$  R 30°-Rekonstruktion [119, 126–128]. Die starke Bindung der Zwischenschicht an die SiC-Oberfläche führt dazu, dass eine Bandlücke um die Fermienergie entsteht. Die Zwischenlage zeigt daher nicht die für Graphen typische Berührung der  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Bänder am K-Punkt [112, 119, 122, 123, 128, 129]. Erst die nächste Kohlenstoffschicht zeigt eine für Graphen typische Bandstruktur und stellt daher die erste Graphenlage dar. Mit Hilfe hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskop-Aufnahmen (HRTEM) wird in Referenz [130] gezeigt, dass die Zwischenlage und die darauffolgenden Graphenlagen auf 6H-SiC(0001) eine ABC-Stapelfolge aufweisen. Für Monolagen Graphen bedeutet dies, dass die Graphenlage zur darunterliegenden Zwischenlage um einen Atomabstand (142 pm) verschoben ist (siehe Abb. 5.2a).

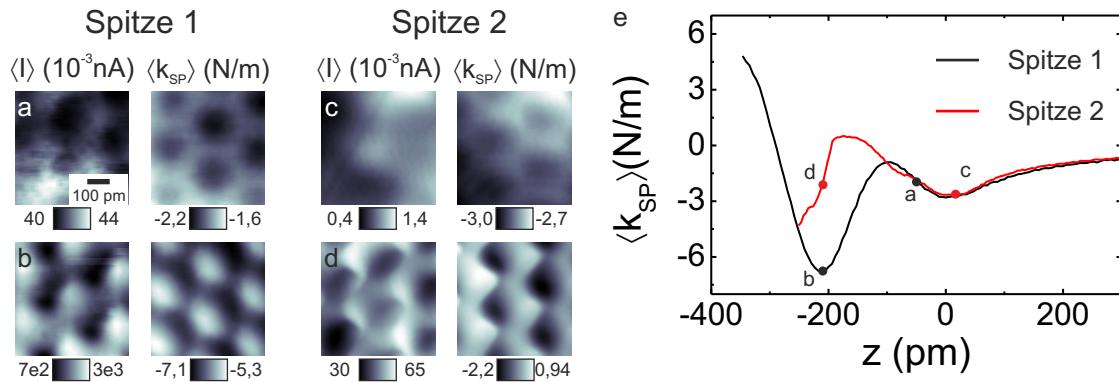


**Abbildung 5.3.:** a) STM-Übersichtsaufnahme der epitaktischen Graphenlage, aufgenommen mit einer CO-Spitze (Parameter:  $V_{\text{Probe}} = 500 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 50 \text{ pA}$ ). Die Wechselwirkung der Graphenlage mit der  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$  R30°-Struktur der Zwischenlage (gelbe Raute) führt zu einer  $6 \times 6$ -Überstruktur (rote Raute). b) Das STM-Bild ist mit einer Kupferspitze aufgenommen (Parameter:  $V_{\text{Probe}} = 50 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 150 \text{ pA}$ ). Neben der  $6 \times 6$ -Überstruktur ist die atomare Struktur der Oberfläche aufgelöst.

Die elektronischen Eigenschaften der ersten Graphenlage werden durch die Zwischenschicht beeinflusst. Dies führt unter anderem dazu, dass der Dirac-Punkt um circa 0,4 eV niedriger liegt als die Fermi-Energie [116, 119] und die Graphenlage somit n-dotiert ist.

In Abbildung 5.3 a ist ein STM-Übersichtsbild der Graphenoberfläche gezeigt. Die Oberfläche zeigt eine  $6 \times 6$ -Überstruktur, welche durch die Wechselwirkung der Graphenlage mit der Zwischenlage entsteht. Eine Ursache für die Überstruktur ist die Korrugation der Zwischenlage [125]. Zusätzlich wird die Zustandsdichte der Graphenlage durch die Wechselwirkung mit der Zwischenlage moduliert. Dies führt zu einem höheren Strom in Bereichen, an den die Zwischenlage nach oben gewölbt ist [123].

Der  $4 \times 4 \text{ nm}^2$  große Ausschnitt in Abbildung 5.3 b zeigt neben der Überstruktur auch die atomare Struktur der Graphenlage. Im Gegensatz zur Graphitoberfläche, bei der im STM nur drei der sechs Atome des Hexagons abgebildet werden [7, 9, 12, 131, 132], kann man bei einer Monolage Graphen alle sechs Atome detektieren [10, 133, 134]. Der Grund ist, dass bei Graphen die lokale Zustandsdichte in einem breiten Energieintervall  $> 1 \text{ eV}$  um die Fermienergie ein Maximum über allen sechs Atomen aufweist [131, 135]. Hingegen ist bei Graphit die Zustandsdichte über den Atomen mit direkten Nachbarn in der darunterliegenden Lage deutlich reduziert, weshalb diese nicht zum Strom beitragen [132].



**Abbildung 5.4.:** Zwei Beispiele für typische Messungen auf Graphen mit uncharakterisierten Metallspitzen. Es sind Strom- und Kraftgradienten-Karten für zwei Abstände gezeigt. e)  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurven für die beiden Spitzen. Die Kurven wurde so verschoben, dass der Nullpunkt des Abstands ( $z = 0$ ) beim schwachen, attraktiven Minimum liegt. Die Punkte zeigen an, in welchem Bereich der Kurve die jeweiligen Karten aufgenommen sind.

## 5.2. Messungen mit uncharakterisierten Metallspitzen

Bei den ersten Messungen auf Graphen auf SiC wurden Wolframspitzen verwendet, die vorher nicht mittels COFI (siehe Kapitel 4) charakterisiert wurden. Stattdessen wurden sie nur durch Elektronenstoßheizen und Feldevaporation präpariert. Nach dem Annähern wurden Übersichtsbilder von circa  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  aufgenommen. Dabei kam es in der Regel zu Änderungen an der Spitze, die oftmals zu einem instabilen Abbildungsverhalten führten. Durch Anlegen von Spannungspulsen von einigen Volt konnte die Spitze in der Regel wieder stabilisiert werden. Anschließend wurden im ungeregelten Modus und verschiedenen Abständen  $\langle k_{SP} \rangle$ - und  $\langle I \rangle$ -Karten aufgenommen, um Aussagen über die Wechselwirkung treffen zu können. Zusätzlich wurden schnelle  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurven aufgezeichnet.

Abbildung 5.4 zeigt Daten, die mit zwei verschiedenen Spitzen, aber dem gleichen Sensor ( $f_0 = 27362,1 \text{ Hz}$ ,  $k = 1800 \text{ N/m}$ ,  $Q = 44660$ ,  $A = 50 \text{ pm}$ ) gewonnenen wurden. Die Spitze wurde zwischen den Messreihen durch Spannungspulse verändert. Die Karten in der oberen Reihe sind bei einem Abstand aufgenommen, bei dem die  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurven (siehe Abb. 5.4 e) das erste Minimum aufweisen. Der genaue Abstand ist durch Punkte auf den Kurven markiert. In diesem Abstandsbereich sind in den  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten Sechsecke zu erkennen, deren Kanten weniger attraktiv erscheinen. Dies bedeutet, dass eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Bindungen und dem Spitzenatom wirkt. Diese Art der Wechselwirkung wurde bei allen Messungen mit un-

charakterisierten Spitzen festgestellt. Bei Messungen mit einer inerten CO-Spitze auf Molekülen wird ein ähnlicher Kontrast in den Bildern festgestellt [3]. Allerdings sagen Berechnungen zum atomaren Kontrast auf Kohlenstoffnanostrukturen eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen Metallspitzen und den Kohlenstoffatomen vor aus [15]. Bei AFM Messungen auf Graphen, welches auf Ir(111) gewachsen wurde, konnte der für Metallspitzen vorhergesagte Kontrast beobachtet werden [16]. Dies legt nahe, dass bei allen Messungen mit uncharakterisierten Spitzen das Spitzenatom nicht durch ein Metallatom, sondern durch ein inertes Atom gebildet wurde. In Abschnitt 5.3.6 wird gezeigt, dass die Metallspitzen sehr leicht mit Graphenflocken bedeckt werden und als Folge derselbe Kontrast wie in Abbildung 5.4 a und 5.4 c gefunden wird.

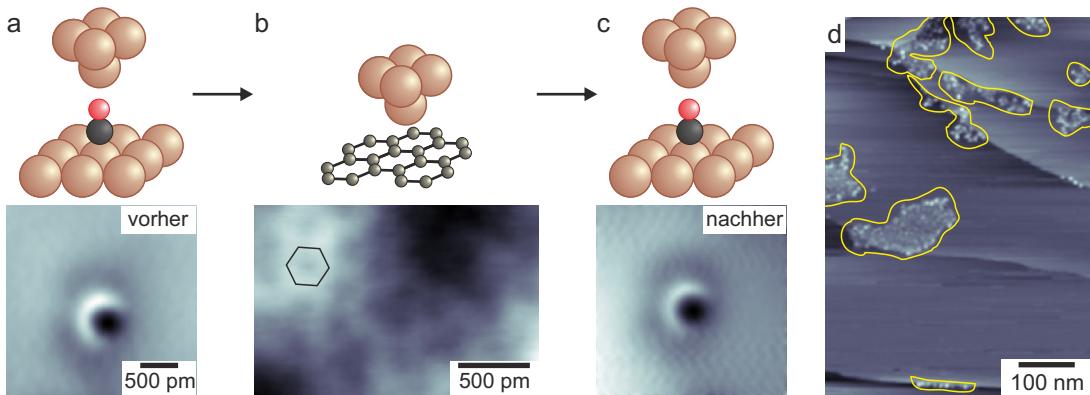
Die Bedeckung der Metallspitze mit Graphenflocken hat zur Folge, dass der Zustand der Spitze sehr stark variiert, sobald abstoßende Kräfte auf die Spitze wirken. Die Graphenflocken können sehr leicht lateral verschoben beziehungsweise deformiert werden. Dadurch verschiebt sich die Position des Spitzenatoms oder das Spitzenatom ändert sich. Die starken Unterschiede in den  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten und  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurven in Abbildung 5.4 für kleine Abstände werden auf diese möglichen Effekte zurückgeführt. Außerdem wurde bei der Abbildung der Graphenoberfläche oftmals eine Verschiebung des Gitters festgestellt, welche ebenfalls durch eine Verschiebung oder einen Wechsel des Spitzenatoms erklärt werden kann (siehe Anhang A.2).

Die stark variierenden Ergebnisse, die man mit undefinierten Spitzen erhält, verdeutlichen, dass eine genaue Kenntnis des Spitzenatoms äußerst hilfreich ist, um die Messungen auf der Graphenoberfläche interpretieren zu können.

### 5.3. Messungen mit charakterisierten Metallspitzen

Als Konsequenz der Messungen mit uncharakterisierten Spitzen wurden die Metallspitzen im weiteren Verlauf vor den Messungen auf Graphen mittels COFI charakterisiert (siehe Kapitel 4). In Referenz [6] wird gezeigt, dass es möglich ist eine Metallspitze auf CO/Cu(111) zu charakterisieren und mit derselben Spitze auf einer Si(111)-7  $\times$  7-Probe zu messen, ohne dass sich diese verändert. Die Kenntnis des Spitzenzustand ermöglicht eine zuverlässige Interpretation der Bilder und der Kraft-Abstandskurven.

### 5.3. Messungen mit charakterisierten Metallspitzen



**Abbildung 5.5.:** a) Charakterisierung der Metallspitze durch COFI. Das Spitzenbild zeigt eine Cu<100>-Spitze. b) Wechsel auf die Graphenprobe und Durchführung der gewünschten Messungen. Das Übersichtsbild ist mit der Spitz aus a) aufgenommen. c) Die anschließende Charakterisierung der Spitz zeigt, dass sich die Spitz bei der Messung auf Graphen nicht verändert hat. d) Übersichtsbild der Graphenoberfläche zur Darstellung der Adsorbatdichte (gelbe Bereiche).

#### 5.3.1. Ablauf der Messungen

Für die Messungen mit charakterisierten Spitzen wurde ein qPlus-Sensor mit Wolframspitze ( $f_0 = 26654,0$  Hz,  $k = 1800$  N/m,  $Q = 44581$ ) verwendet. Die Schwingungsamplitude betrug 50 pm. Es wurden zwei Messreihen mit charakterisierten Metallspitzen auf epitaktischem Graphen aufgenommen. Die Spitz wurde vor jeder Messreihe durch Feldevaporation gereinigt.

Vor den Messungen auf Graphen wurde die Spitz auf der CO/Cu(111) modifiziert und durch COFI charakterisiert. In Abschnitt 5.3.2 ist die Identifizierung der Spitzen beschrieben. Dabei zeigt sich, dass die Wolframspitze bei beiden Messreihen mit Kupfer bedeckt war. In einem Fall handelt es sich um eine leicht verkippte Cu<100>-Spitze. Die zweite Spitz ist eine stark verkippte Cu<110>-Spitze. Im Folgenden werden die beiden Spitzen als Cu<100>- und Cu<110>-Spitze bezeichnet. Nach der Spitzencharakterisierung wurde die Cu(111)-Probe gegen die Graphenprobe getauscht. In Abbildung 5.5 (a-c) ist der Ablauf der Messung am Beispiel der Cu<100>-Spitze dargestellt. Bei dieser Messreihe wurde vor und nach der Messung auf Graphen ein COFI-Bild der Spitz aufgenommen. Da beide Spitzenbilder die gleichen Merkmale aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Spitz bei der Messung auf Graphen nicht verändert hat. Dies zeigt, dass die Messung mit einer charakterisierten Spitz auf Graphen genau wie auf Si(111)-7  $\times$  7 [6] möglich ist. Mit der Cu<110>-Spitze wurde solange auf der Graphenoberfläche gemessen, bis es zu einer Änderung der Spitz

Messreihe	Cu(111)		Graphen		Unterschied	
	x	y	x	y	x	y
Cu⟨100⟩-Spitze	−2,52°	2,85°	−2,14°	2,99°	0,38°	0,14°
Cu⟨110⟩-Spitze	−1,51°	3,05°	−2,10°	2,82°	0,60°	0,23°
CO-Spitze (Abschnitt 5.4)	−2,07°	3,20°	−2,62°	3,34°	0,55°	0,14°

**Tabelle 5.1.:** Verkippung der Cu(111)-Probe und der Graphenprobe bei den verschiedenen Messreihen. Die Messung mit der CO-Spitze wird in Abschnitt 5.4 beschrieben.

kam. Daher konnte keine Gegenprobe auf CO/Cu(111) durchgeführt werden.

Damit sichergestellt ist, dass der Teil der Spitze, mit dem das CO-Molekül abgebildet wurde, auch die Graphenoberfläche abtastet, darf die Graphenprobe im Vergleich zur Kupferprobe nicht zu stark verkippt sein. Die Verkippung der Proben zueinander kann anhand der Werte, die der automatischen *xy*-Ebenenausgleichs der Nanonis Software liefert, ermittelt werden. In Tabelle 5.1 sind die Verkippungen bei den verschiedenen Messreihen aufgeführt. Der Unterschied in der Verkippung zwischen den beiden Proben beträgt in *x*-Richtung maximal  $\Delta\tau_x = 0,60^\circ$  und in *y*-Richtung  $\Delta\tau_y = 0,23^\circ$ . Das Spitzencluster müsste somit einen unrealistisch großen Öffnungswinkel von  $178^\circ$  besitzen, damit Kupfer und Graphen mit unterschiedlichen Spitzenatomen abgebildet würden. Daher wird davon ausgegangen, dass auf beiden Proben mit demselben Spitzenatom gemessen wurde.

Bei einigen Versuchen mit einer charakterisierten Metallspitze auf die Graphenprobe anzunähern, wurde nach der Grobannäherung festgestellt, dass der Regler den Abstand nicht konstant halten konnte. In diesem Fall wurde die Spitze auf einem kontaminierten Bereich der Oberfläche angenähert. In dem Übersichtsbild der Graphenoberfläche in Abbildung 5.5i sind solche Bereich (gelb markiert) auf den ansonsten sauberer Terrassen zu erkennen. Kontamination sind nur schwach an die Graphenoberfläche gebunden und werden daher leicht von der Spitze aufgenommen. Dies führt zu einem instabilen Abbildungsverhalten. In Abschnitt 5.3.6 ist die Kontamination der Metallspitzen im Detail analysiert.

Bei den Messreihen mit der Cu⟨100⟩- und Cu⟨110⟩-Spitze wurde bei der Grobannäherung eine saubere Probenstelle getroffen und der Abstandsregler zeigte ein stabiles Verhalten. Um zu verhindern, dass die Spitze auf einen mit Adsorbaten bedeckten Bereich der Probe trifft, wurde nur von einem kleinen Bereich der Graphenprobe ein Übersichtsbild ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ) aufgenommen. Anschließend wurde ein kleiner Bereich

### 5.3. Messungen mit charakterisierten Metallspitzen

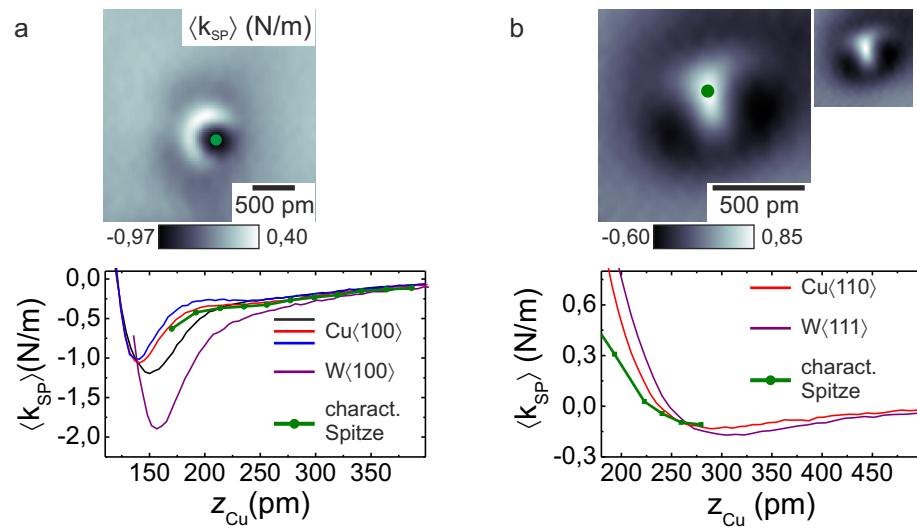
---

von  $800 \times 800 \text{ pm}^2$  ausgewählt und  $\langle I \rangle$ - und  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ -Karten bei konstanter Höhe und verschiedenen Abständen mit einem Inkrement von  $10 \text{ pm}$  aufgezeichnet. Der Abstand  $z = 0$  wurde willkürlich festgelegt und bezieht sich auf die Karte, die beim kleinsten Abstand zwischen Spitze und Probe aufgenommen wurde. Bei der Messung mit der Cu $\langle 100 \rangle$ -Spitze wurden 14 und bei der Messung mit der Cu $\langle 110 \rangle$ -Spitze 31 Bilder aufgenommen. Nach Fertigstellung der Karten wurde eine schnelle  $\langle k_{\text{SP}} \rangle(z)$ -Kurve bis zu einem Abstand von  $5 \text{ nm}$  aufgenommen. Die Tunnelspannung  $V_{\text{Probe}}$  betrug bei der Messung mit der Cu $\langle 100 \rangle$ -Spitze  $100 \text{ mV}$ , bei der Messung mit der Cu $\langle 110 \rangle$ -Spitze  $1 \text{ mV}$ .

Mit der Cu $\langle 100 \rangle$ -Spitze trat bei der Abbildung der Graphenoberfläche ein Sprung in den Karten auf (siehe Abb. 5.7). Aus diesem Grund wurden nur die Daten der Cu $\langle 110 \rangle$ -Spitze im Detail analysiert. Um das Rauschen zu reduzieren, wurde der Mittelwert der Karten der Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gebildet und die resultierende Karte zusätzlich mit einem zweidimensionalen Gauß-Filter mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 7 \text{ pm}$  geglättet. Anschließend wurde die Drift in  $x$ - und  $y$ -Richtung anhand der Verschiebung der Merkmale in den  $\langle I \rangle$ -Karten ermittelt und durch Verschiebung der Karten zueinander korrigiert. Aus den dreidimensionalen Datensätzen wurde der Bereich ausgeschnitten, in dem alle Karten überlappen. Um die Drift in  $z$ -Richtung zu ermitteln und zu korrigieren, wurde eine schnelle  $\langle I \rangle(z)$ -Kurve aufgenommen und mit einer entsprechenden  $\langle I \rangle(z)$ -Kurve aus dem dreidimensionalen Datensatz verglichen, analog zu Abschnitt 4.2.2. An den dreidimensionalen  $\langle k_{\text{SP}} \rangle(x, y, z)$ -Datensatz wurde die im Anschluss aufgenommene  $\langle k_{\text{SP}} \rangle(z)$ -Kurve angehängt und mit Hilfe des Entfaltungsalgorithmus von Sader [47] die Kraft bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass bei den Messungen auf der Graphenoberfläche die Beiträge der langreichweitigen Kräfte zum Kraftgradienten nicht abgezogen werden können. Die angegebenen Kräfte sind eine Summe der kurzreichweitigen Kräfte und der langreichweitigen Kräfte bis zu einem Abstand von  $5 \text{ nm}$ .

#### 5.3.2. Identifizierung der Spitzen

Die  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ -Karte (COFI-Bild) in Abbildung 5.6 a wurde vor der Messung auf Graphen auf CO/Cu(111) aufgenommen. Die Karte ist dieselbe wie in Abbildung 5.5 d. Der Graph darunter zeigt  $\langle k_{\text{SP}} \rangle(z)$ -Kurven von Cu $\langle 100 \rangle$ - und W $\langle 100 \rangle$ -Spitzen, welche über dem CO-Molekül an der Position des attraktiven Minimums aufgezeichnet wurden. Ein ähnlicher Graph ist in Abschnitt 4.4.1 zu finden, allerdings ist dort der Verlauf der Kraft  $F_z(z)$  dargestellt. Die drei Cu $\langle 100 \rangle$ -Kurven sind dieselben wie in



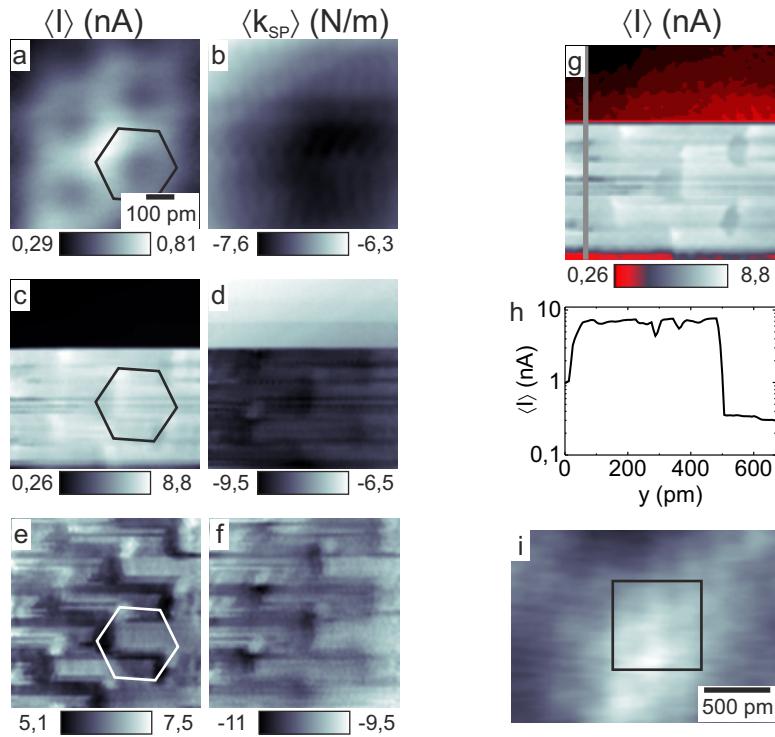
**Abbildung 5.6.:** Identifizierung der charakterisierten Metallspitzen anhand der  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten und durch Vergleich der  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurven mit Kurven für Kupfer- und Wolframspitzen. Die Spitz in (a) wird als Cu<100>-Spitze und die Spitz in (b) als verkippte Cu<110>-Spitze identifiziert. Das kleine Bild der Spitz in (b) hat denselben Maßstab wie die Karte in (a).

Abbildung 4.7 g. Der Unterschied zwischen den Kurven der Cu<100>-Spitzen und der W<100> ist deutlich größer als die Variation innerhalb der Cu<100>-Spitzen. Die grüne Punkt/Linien-Kurve zeigt den Verlauf von  $\langle k_{SP} \rangle$  im attraktiven Minimum für die zu charakterisierende Spitz. Die Kurve wurde aus  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten, welche zusätzlich zu dem COFI-Bild bei größeren Abständen aufgenommen wurden, gewonnen.

Da die Kurve innerhalb der Daten der Cu<100>-Spitzen liegt, wird sie eindeutig als solche identifiziert. Dies bedeutet, dass die Wolframspitze bei den Messungen auf der CO/Cu(111)-Oberfläche mit Kupfer bedeckt wurde.

Die Karte in Abbildung 5.6 b zeigt das COFI-Bild der Spitz, welche bei der zweiten Messreihe auf Graphen verwendet wurde. Die  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurven im Graph darunter zeigen das Abstandsverhalten am repulsiven Maximum der Cu<110>-Spitze aus Abschnitt 4.3.3, einer W<111>-Spitze und der zu charakterisierenden Spitz. Für Letztere wurden keine Karten für Abstände größer als 280 pm aufgenommen.

Das Spitzbild lässt zunächst keine eindeutige Zuordnung zu. Es könnte sich um eine verkippte W<110>-, W<111>- oder Cu<110>-Spitze handeln. In Abschnitt 4.4.2 wird gezeigt, dass die maximale attraktive Kraft im Minimum für die Cu<110>-Spitze kleiner ist als für W<110>- oder W<111>-Spitzen. Im Bereich des attraktiven Minimums zeigt die Kurve für die unbekannte Spitz eine gute Übereinstimmung mit der Kurve der Cu<110>-Spitze. Dies ist ein Indiz dafür, dass die zu charakterisierende



**Abbildung 5.7.:** Cu<100>-Spitze auf Graphen. Es sind  $\langle I \rangle$ - und  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten für drei Abstände gezeigt: 55 pm (a, b), 44 pm (c, d) und 0 pm (e, f). g)  $\langle I \rangle$ -Karte aus (d) mit anderer Farbkodierung. f) Profil des Stroms (graue Linie in g) in langsame Rasterrichtung. i) Übersichtsbild. Die Karten (a-f) sind an der markierten Stelle aufgenommen.

Spitze eine verkippte Cu<110>-Spitze ist. Da die Wolframspitze vor der Charakterisierung mehrmals mehrere Nanometer in die Kupferprobe gedrückt wurde, ist es sehr wahrscheinlich, dass sie mit Kupfer kontaminiert ist.

#### 5.3.3. Messungen mit Cu<100>-Spitze auf Graphen

In Abbildung 5.7 sind  $\langle I \rangle$ - und  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten der Messung mit Cu<100>-Spitze auf der Graphenoberfläche für die Abstände  $z = 55$  pm (a, b), 44 pm (c, d) und 0 pm (e, f) dargestellt. Sie zeigen einen Bildausschnitt von  $670 \times 670$  pm $^2$  und sind an einer Stelle aufgenommen, an der die Graphenlage nach oben gewölbt ist (5.7 i). In der Karte beim größten Abstand (5.7 a) sind im Strom Hexagone zu erkennen, deren Kanten einen höheren Strom zeigen. Zudem nimmt der Strom aufgrund der Wölbung der Graphenlage vom Zentrum nach aussen radial ab. In der Karte des Kraftgradienten sind bei diesem Abstand keine atomaren Strukturen erkennbar. Allerdings zeigt der Kraftgradient einen stärker negativen Wert im Bereich des Zentrums. Dies zeigt, dass die Spitz in diesem Bereich stärker angezogen wird, weil der Abstand der Spitz zur

Graphenoberfläche aufgrund der Wölbung geringer ist.

In den Karten, die 10 pm näher an der Oberfläche aufgenommen sind (Abb. 5.7 b), treten zwei Sprünge im Strom und Kraftgradienten auf. Der erste Sprung tritt nach einigen Linien am unteren Rand der Karte, der zweite Sprung bei circa 2/3 der Höhe auf. Zur Veranschaulichung ist die Karte des Stroms nochmals mit anderer Farbcodierung dargestellt (Abb. 5.7 d) und zusätzlich eine Profillinie in  $y$ -Richtung abgebildet. Die Richtung der  $y$ -Achse entspricht der langsamen Rasterrichtung. Im Bereich hohen Stroms zeigt dieser in Rasterrichtung abrupte Änderungen, welche zu Strukturen mit der Periodizität des atomaren Gitters führen. Im oberen Teil der Karte, in der ein um mehr als eine Größenordnung kleinerer Strom detektiert wird, ist keine atomare Auflösung erkennbar. In der Karte des Kraftgradienten wird im Bereich hohen Stroms atomare Auflösung mit den selben Merkmalen wie im Strombild beobachtet.

Verringert man den Abstand noch weiter (Abb. 5.7 c), wird auf dem kompletten Bildbereich ein Abbildungsverhalten festgestellt, welches durch abrupte Änderungen im Strom und im Kraftgradienten in Rasterrichtung gekennzeichnet ist.

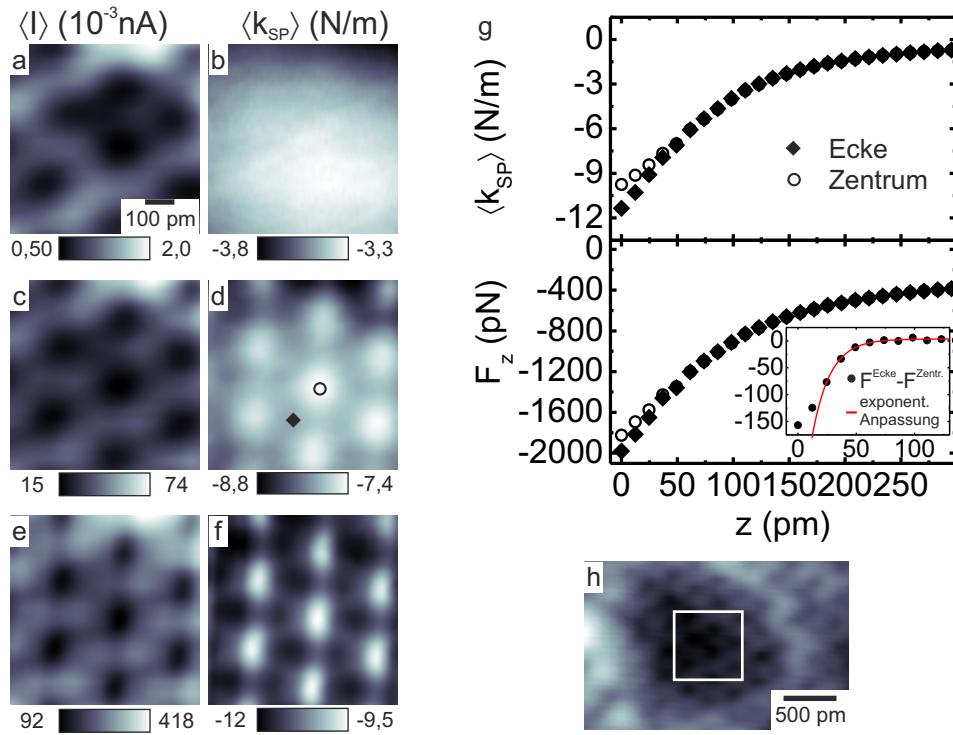
### 5.3.4. Messungen mit einer Cu $\langle 110 \rangle$ -Spitze auf Graphen

In Abbildung 5.8 sind die Messungen mit der Cu $\langle 110 \rangle$ -Spitze auf der Graphenoberfläche zusammengefasst. Neben den  $\langle I \rangle$ - und  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten für die Abstände  $z = 110$  pm (a, b), 37 pm (c, d) und 0 pm (e, f) sind die  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ - und  $F_z(z)$ - an den in (d) markierten Positionen gezeigt (g). Die Karten haben eine Größe von  $644 \times 644$  pm $^2$ .

In den Karten des Tunnelstroms ist bei allen drei Abständen das Honigwaben-Gitter der Graphenoberfläche zu erkennen. Dabei wird über den Kanten der Hexagone ein höherer Strom gemessen. In der Karte beim kleinsten Abstand (5.8 c) wird außerdem an den Ecken der Sechsecke ein etwas höherer Strom als im Bereich zwischen zwei Ecken detektiert.

In der Karte des Kraftgradienten beim größten Abstand ist - im Gegensatz zum Tunnelstrom - keine atomare Auflösung sichtbar. Es wird nur eine langreichweitige Anziehung zwischen Spalte und Probe detektiert, die am Rand der Karte stärker ist. Der Grund ist, dass die Karten an einer Stelle der Probe aufgenommen wurden, an der die Graphenlage eine Senke aufweist, wie in dem Übersichtsbild in 5.8 h zu sehen ist. Da die Graphenlage am Rand nach oben gewölbt ist, wird dort eine größere attraktive Kraft detektiert. Auch in den Karten mit atomarer Auflösung wird eine größere Anziehung am Rand beobachtet (5.8 d und f).

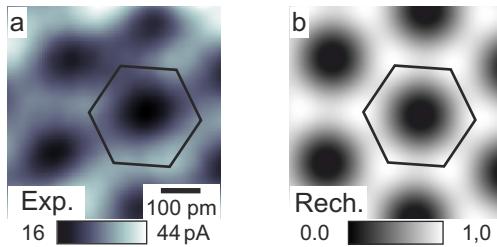
### 5.3. Messungen mit charakterisierten Metallspitzen



**Abbildung 5.8.:** Cu<110>-Spitze auf Graphen. Es sind  $\langle I \rangle$ - und  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten für drei Abstände gezeigt: 110 pm (a, b), 37 pm (c, d) und 0 pm (e, f). g)  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ - und  $F_z(z)$ -Kurven über einer Ecke und im Zentrum eines Hexagons (Markierung in d). Der eingefügte Graph zeigt  $F_z^{\text{Ecke}} - F_z^{\text{Zentrum}}$  und eine exponentielle Anpassungskurve  $A \cdot \exp(-z/\lambda)$  mit  $A = -410 \text{ pN}$  und  $\lambda = 15 \text{ pm}$ . h) Übersichtsbild. Die Karten (a-f) sind an der markierten Stelle aufgenommen.

In diesen Karten ist ebenfalls ein Honigwaben-Gitter zu erkennen, allerdings mit invertiertem Kontrast. Dies bedeutet, dass über den Kanten des Gitters der Kraftgradient stärker negativ ist, und somit dort eine stärkere Anziehung auf das Spitzenatom wirkt, als im Zentrum. Das Honigwaben-Gitter in den  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten liegt genau auf dem in den Stromkarten. Folglich wird die Spitze an den Stellen, an denen ein hoher Strom gemessen wird, stärker angezogen. In der Karte beim kleinsten Abstand (5.8f) wird an den Ecken der Sechsecke eine stärkere Anziehung als in der Mitte der Kante detektiert. Außerdem fällt auf, dass drei der sechs Ecken attraktiver erscheinen. Beide Beobachtungen werden in Abschnitt 5.3.5 ausführlich diskutiert.

Die  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ - und  $F_z(z)$ -Kurven (Abb. 5.8 d) zeigen den Verlauf des Kraftgradienten und der Kraft im Zentrum und an einer Ecke eines Hexagons (5.8 b). Über den Ecken wird die größte Anziehung mit maximal 2 nN festgestellt. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Kraft aus kurz- und langreichweitigen Anteilen zusammensetzt, welche auf Graphen nicht separiert werden können. Allerdings deutet die Änderung



**Abbildung 5.9.:** a) Mit der Cu⟨110⟩-Spitze aufgenommenes Tunnelstrombild. Es ist das gleiche Bild wie in Abb. 5.8 c gezeigt. b) Berechnetes Bild für eine s-artige Spalte. Das Bild wurde von A. Donarini berechnet und repräsentiert die Zustandsdichte bei einem Abstand von 400 pm zwischen den Zentren des Spalten- und Probenatoms.

in der Steigung von  $\langle k_{SP} \rangle(z)$  für  $z < 150$  pm darauf hin, dass ab diesem Abstand die kurzreichweiten Kräfte dominieren. Der Wert  $F_z(150 \text{ pm}) \approx -600 \text{ pN}$  entspricht unter dieser Annahme einer unteren Grenze für die langreichweiten Kräfte und man erhält für die kurzreichweiten Kräfte eine obere Schranke von  $F_{\text{attr}}^{\max} = 1,4 \text{ nN}$ .

Der Unterschied  $F_z^{\text{Ecke}} - F_z^{\text{Zentrum}}$  zwischen den Kurven, der dem atomaren Kontrast entspricht, beträgt maximal 170 pN und verschwindet auf einem Abstand von weniger als 100 pm. Die Abklinglänge des atomaren Kontrast ist mit Hilfe einer exponentiellen Anpassung zu  $\lambda = 15 \text{ pm}$  bestimmt worden (siehe eingefügter Graph in 5.8 g). Für die Anpassung wurden die Werte für  $z < 25 \text{ pm}$  ausgeschlossen, da die Kurve in diesem Bereich vom exponentiellen Abfall abweicht.

### 5.3.5. Kontrast und Auflösung

In diesem Abschnitt werden die Ursachen für den atomaren Kontrast in den Tunnelstrom- und Kraftgradientenkarten erläutert. Außerdem wird diskutiert, wie sich die ausgedehnte Elektronenwolke auf die Abbildung der Atome auswirkt.

In den  $\langle I \rangle$ -Karten wurde mit beiden Spalten atomarer Kontrast bei stabilem Abbildungsverhalten erzielt. Dabei wird in beiden Fällen das Honigwaben-Gitter der Graphenoberfläche aufgelöst. Derselbe Kontrast wurde auch für STM-Messungen auf Monolagen Graphen auf Siliziumdioxid [10] oder Siliziumcarbid [133, 134] berichtet. Der Grund ist, dass die lokalen Zustandsdichte bei einer Monolage Graphen über den Atomen ein Maximum hat und - im Gegensatz zu Graphit - für alle Atome des Gitters gleich ist. Da die Wellenfunktion eines Kupferspitzenatoms s-artig ist [27], ist der Tunnelstrom direkt proportional zur Zustandsdichte (siehe Abschnitt 2.1). In Abbildung 5.9 b ist die Zustandsdichte der Graphenoberfläche bei einem Kern-Kern-Abstand zwischen Spalte und Probe von 400 pm dargestellt. Das Bild wurde von Prof.

### 5.3. Messungen mit charakterisierten Metallspitzen

---

Andrea Donarini (Universität Regensburg) berechnet [136]. Der Vergleich mit einer  $\langle I \rangle$ -Karte der Cu(110)-Spitze (5.9 a) zeigt eine gute Übereinstimmung.

Bei kleinen Abständen zwischen Spitze und Probe werden mit der Cu(110)-Spitze im Strom einzelne Maxima an den Ecken der Hexagone detektiert und die Minima im Zentrum erscheinen oval (siehe Abb. 5.8 f). Da bei diesem Abstand auch im Kraftgradient die Atome einzeln abgebildet werden, ist es wahrscheinlich, dass die Wechselwirkung der Kohlenstoffatome mit der Spitze zu der atomaren Auflösung im Tunnelstrom führen. Außerdem haben die Maxima in den  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Karten eine ähnliche Form wie die Minima im Strombild, was ebenfalls darauf schließen lässt, dass der Tunnelstrom durch die Wechselwirkung mit der Spitze beeinflusst wird. Ein Einfluss von Kräften zwischen Spitze und Probe auf den Tunnelstrom wird auch bei STM-Messungen auf Graphit, bei denen eine riesige Korrugation beobachtet wird, vermutet [107].

Mit der Cu(100)-Spitze konnte in den  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten nur bei instabilem Abbildungsverhalten quasi-atomare Auflösung erzielt werden (siehe Abschnitt 5.3.6). Daher werden in diesem Abschnitt nur die  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten, die mit der Cu(110)-Spitze aufgenommen wurden, analysiert.

Die Analyse der Tunnelstromkarten zeigt, dass sich die Kohlenstoffatome an den Ecken der Hexagone befinden. In den  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten wird dort die größte Anziehung gemessen. Dies bedeutet, dass das Kupferspitzenatom über den Kohlenstoffatomen stärker angezogen wird als im Zentrum. Bei Messungen auf Graphen auf Iridium(111) mit einer Metallspitze wurde derselbe Kontrast beobachtet [16]. In Berechnungen zum AFM-Kontrast auf Kohlenstoffnanostrukturen mit unterschiedlichen Spitzenmaterialien wird gezeigt, dass das Spitzenatom einer Wolframspitze eine starke Bindung mit den Kohlenstoffatomen eingeht [15]. Auch für andere Metallspitzen wird eine starke Anziehung berechnet (siehe Zusatzinformation zu Ref. [15]). Dabei ändern die Kohlenstoffatome, die sich unter dem Spitzenatom befinden, ihre Hybridisierung von  $sp_2$  zu  $sp_3$  und formen ein Hybridorbital mit den Elektronen der Spitze. Die Berechnung für die Wolframspitze auf Graphen liefert eine maximale attraktive Kraft von ungefähr 1,8 nN. Die Abschätzung der kurzreichweitigen Anziehung  $F_{attr}^{max} = 1,4 \text{ nN}$  ist in der selben Größenordnung, aber etwas geringer. Allerdings wurde bei der Messung das Minimum in der  $F_z(z)$ -Kurve nicht erreicht.

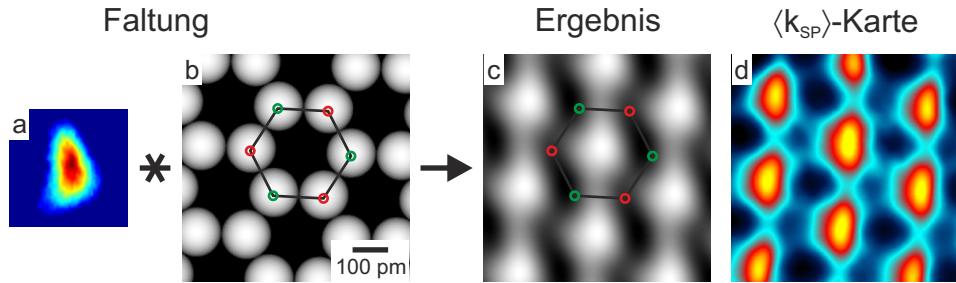
Die Abklinglänge des atomaren Kontrast in der Kraft ist mit  $\lambda = 15 \text{ pm}$  klein im Vergleich zu anderen Spitz-Probe-Systemen. Bei Messungen auf Silizium oder auf Kupferadatomen erhält man beispielsweise Abklinglängen von  $\lambda_{Si} \approx 100 \text{ pm}$  [6, 56]

beziehungsweise  $\lambda_{\text{Cu}} = 38 \text{ pm}$  [95]. Die geringe Reichweite des atomaren Kontrastes auf Graphen hat wahrscheinlich zwei Ursachen. Einerseits führt die Änderung der Hybridisierung der Kohlenstoffatome von  $\text{sp}_2$  zu  $\text{sp}_3$  dazu, dass diese sich aus der Ebene in Richtung Spitze bewegen, wie es zum Beispiel für die Bindung von Wasserstoff [137] an Graphen berichtet wird. Außerdem ist es möglich, dass die schwach an das Substrat gebundene Graphenlage durch die starke Anziehung in Richtung der Spitze gezogen wird. Dieser Effekt wird zum Beispiel für frei stehende Graphenmembranen beobachtet [138]. Aufgrund dieser Relaxationen ist die tatsächliche Abstandsänderung zwischen Spitzen- und Probenatome größer als die angegebene Abstandsänderung, die der Änderung der Ausdehnung des  $z$ -Piezos entspricht.

Interessant ist, dass drei der sechs Atome in der  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ -Karte beim kleinsten Abstand (Abb. 5.8 f) attraktiver erscheinen. Da bei einer Monolage Graphen alle Atome identisch sind, sollte die Spitze über allen Atomen die gleiche Anziehung messen. Aus diesem Grund muss die unterschiedliche Anziehung ein Artefakt der ausgedehnten Ladungswolke am Spitzenatom sein. Um deren Einfluss auf das Bild der Oberfläche zu untersuchen, wurde ein ideales Graphengitter mit einem Ausschnitt des Spitzenbildes in Abbildung 5.6 b, dem sogenannten Faltungskern, gefaltet und mit der  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ -Karte verglichen [139] (siehe Abbildung 5.10). Die Atome des Graphengitters wurden als Kugeln mit dem kovalenten Radius von 71 pm [113] berücksichtigt. Im Folgenden wird erläutert, wie der Faltungskern, der in Abbildung 5.10 a dargestellt ist, aus dem Spitzenbild bestimmt wurde.

Bei der kovalenten Bindung zwischen Spitzen- und Kohlenstoffatomen bildet sich ein Hybridorbital. Es wird angenommen, dass sich dieses zwischen den Bereichen erhöhter Elektronendichte an der Spitze und den  $p_z$ -Orbitalen der Kohlenstoffatome ausbildet. Diese Annahme wird durch Berechnungen zur Bindung zwischen Siliziumatomen auf der Probe und an der Spitze unterstützt [140, 141]. Diese zeigen, dass die Bindung zwischen den Bereichen hoher Elektronendichte geformt wird. Daher wurden für den Faltungskern der Cu(110)-Spitze nur die Bereiche hoher Elektronendichte berücksichtigt. Im Spitzenbild werden diese als positive  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ -Werte dargestellt (vgl. Kapitel 4). Alle negativen  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ -Werte wurden auf Null gesetzt und das Spitzenbild auf den relevanten Bereich zugeschnitten. Dieser hat eine Größe von  $700 \times 700 \text{ pm}^2$ . Allerdings ist die tatsächliche Ausdehnung der Elektronenwolke an der Spitze kleiner als im COFI-Bild, da dieses durch die laterale Verbiegung des CO-Moleküls vergrößert erscheint. Bei der Abbildung von Silizium-Adatomen mit COFI-charakterisierten Wolframspitzen wurde festgestellt, dass die Elektronenverteilung an den Wolframspitzen

### 5.3. Messungen mit charakterisierten Metallspitzen



**Abbildung 5.10.:** Faltung des Spitzenbildes mit dem Graphengitter bei den Messungen mit der verkippten Cu(110)-Spitze. a) Bild des Faltungskerns, der aus dem Spitzenbild in Abb. 5.6 b gewonnen wird. Im Text sind die Anpassung des Spitzenbildes für die Faltung detailliert erklärt. b) Bild der Graphenoberfläche, welches mit (a) gefaltet wird. Die Atome sind als Kugeln mit einem Radius von 71 pm berücksichtigt. c) Ergebnis der Faltung. Das Gitter gibt die Position der Atome in (b) an. d) Karte des Kraftgradienten aus Abb. 5.8 c mit anderer Farbcodierung.

zen auch in den Bildern der Silizium-Adatome sichtbar ist [6]. Allerdings beträgt die Ausdehnung des Spitzenbildes auf den Silizium-Adatomen nur zwei Drittel der Ausdehnung des COFI-Bildes, weil das Siliziumatom stärker gebunden ist und daher weniger stark lateral verschoben wird. Aus diesem Grund wurde für die Faltung die Größe des Spitzenbildes zwischen  $200 \times 200 \text{ pm}^2$  und  $400 \times 400 \text{ pm}^2$  variiert. Die beste Übereinstimmung mit der  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ -Karte (5.8 f) fand man für eine Größe des Spitzenbildes von  $350 \times 350 \text{ pm}^2$ . Um den endgültigen Faltungskern zu erhalten, wurde im letzten Schritt der Ausschnitt des Spitzenbildes horizontal und vertikal gespiegelt. Der Grund ist, dass die Abbildung der Spitze auf dem CO-Molekül einer Spiegelung an der vertikalen und horizontalen Achse beziehungsweise einer Rotation um  $180^\circ$  entspricht [142].

Die diskrete Faltung  $F(x, y)$  des Graphengitters  $G$  mit dem Faltungskern  $B_{\text{CO}}$  wurde mit Matlab anhand folgender Formel berechnet:

$$F(x, y) = \sum_{l=-X_{\text{CO}}/2}^{X_{\text{CO}}/2} \sum_{m=-Y_{\text{CO}}/2}^{Y_{\text{CO}}/2} G(x + l, y + m) \cdot (-B_{\text{CO}}(l, m)), \quad (5.1)$$

wobei  $X_{\text{CO}}$  und  $Y_{\text{CO}}$  der Größe des Faltungskerns entsprechen. Das Graphengitter muss mit den negativen Werten des Faltungskerns gefaltet werden, da die attraktive Wechselwirkung der Spitzenspitze mit dem Graphengitter modelliert werden soll, die einen negativen Kraftgradienten zur Folge hat. Das Ergebnis der Faltung in Abbildung 5.10 c erhält man, indem man  $F(x, y)$  an jedem Punkt des Graphengitters berechnet.

Das berechnete Bild zeigt qualitativ eine gute Übereinstimmung mit der  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karte beim kleinsten Abstand (5.8 f bzw. 5.10 d mit verändertem Farbschema): In beiden Bildern ist ein klarer Unterschied zwischen den A- (grün) und B-Atomen (rot) zu erkennen. Außerdem haben die Zentren der Hexagone im berechneten Bild und in der  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karte eine sehr ähnliche Form. Sie erscheinen in die Länge gezogen und sind zudem auf der linken Seite stärker ausgebeult als rechts. Im Unterschied zur Messung sind im berechneten Bild die Atome nicht einzeln aufgelöst. Der Grund ist, dass in der Berechnung die Relaxationen der Oberfläche aufgrund der Änderung der Hybridisierung der Kohlenstoffatome nicht berücksichtigt ist. Außerdem wird vereinfachend angenommen, dass sich die Form der Elektronenwolke an der Spitze nicht ändert, obwohl ein Hybridorbital mit den Zuständen der Oberflächenatomen gebildet wird.

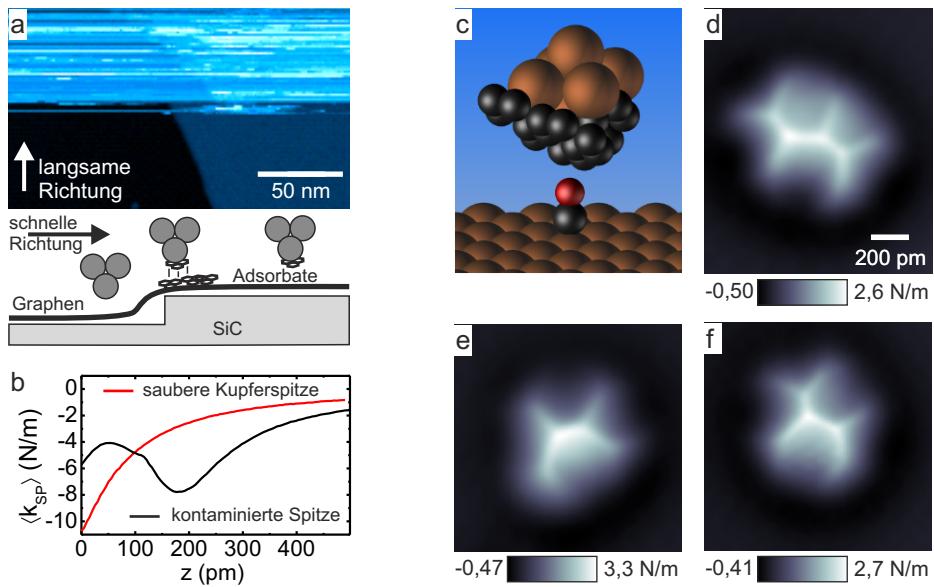
Um die Position der Kohlenstoffatome in dem gefalteten Bild (Abb. 5.10 c) identifizieren zu können, ist ein Hexagon eingefügt, welches an dem ungefalteten Bild des Graphengitters (Abb. 5.10 b) ausgerichtet ist. Man erkennt, dass die drei attraktiven Minima zur Position der A-Atome nach links oben verschoben sind. Daher ist zu erwarten, dass in der  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karte (Abb. 5.10 c) die Minima ebenfalls nicht die Position der Atome widerspiegeln.

Dies legt den Schluss nahe, dass mit Metallspitzen keine wahrheitsgetreue Abbildung des Graphengitters möglich ist. Durch die Charakterisierung der Spitze mit COFI kennt man allerdings die Form der Elektronenverteilung an der Spitze und die Position der Kohlenstoffatome kann nachträglich abgeschätzt werden.

### 5.3.6. Reaktivität der Metallspitzen

Neben der verfälschten Darstellung des Graphengitters ergeben sich bei der Messung mit Metallspitzen auf Graphen zusätzliche Probleme durch die starke Anziehung zwischen dem Spitzenatom und der Graphenlage. Das instabile Abbildungsverhalten, das mit der Cu(100)-Spitze beobachtet wurde (siehe Abb. 5.7 g und 5.7 h), wird beispielsweise darauf zurückgeführt, dass die Graphenlage aufgrund der starken Anziehung vom Substrat abgehoben wird und Kontakt mit der Spitze macht, wie es auch bei Messungen auf freistehenden Graphenmembranen beobachtet wird [138]. Diese These wird durch den Sprung im Strom unterstützt, der ungefähr eine Größenordnung beträgt und damit einer Abstandsänderung von circa 100 pm entspricht (bei einer realistischen Abklingkonstante des Stroms von  $\kappa = 1 \text{ \AA}^{-1}$ ). Zudem zeigen die  $\langle I \rangle$ - und  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten in den Bildbereichen, in dem ein Strom von einigen Nanoam-

### 5.3. Messungen mit charakterisierten Metallspitzen



**Abbildung 5.11.:** a) Die Kontamination der Metallspitze mit Adsorbaten von der Graphenoberfläche während eines Übersichtsbildes führt zu instabilem Abbildungsverhalten (Parameter:  $I_{\text{set}} = 50 \text{ pA}$ ,  $V_{\text{Probe}} = 500 \text{ mV}$ ). b) Nach der Kontamination zeigt sich in der  $\langle k_{\text{SP}} \rangle(z)$ -Kurve ein ähnliches Verhalten wie in Abb. 5.4 e. c) Nach der Messung auf Graphen wird die Spitze auf der CO/Cu(111)-Oberfläche charakterisiert. Die  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$ -Karten in d-f zeigen eine Auswahl der erhaltenen Spitzenbildern.

pere gemessen wird, abrupte Änderungen mit der Periodizität des Graphengitters. Ähnliche Bilder erhält man bei der Reibungskraftmikroskopie auf Graphit [143] oder Graphen [144]. Dabei wird die Spitze in Kontakt über die Oberfläche geführt und es kommt zu einer Haft-Gleit-Bewegung (*stick-slip motion*).

Bei der Messung mit der Cu $\langle 110 \rangle$ -Spitze wird dies nicht beobachtet, weil sich die Form und Ausdehnung der Elektronenverteilung der beiden Spitzenatome (siehe COFI-Bilder in Abb. 5.6) unterscheidet. Der Bereich der höheren Elektronendichte, der die attraktive Wechselwirkung mit der Graphenoberfläche bestimmt (vgl. Abschnitt 5.3.5), hat bei der Cu $\langle 100 \rangle$ -Spitze die Form einer Sichel und ist deutlich größer als bei der Cu $\langle 110 \rangle$ -Spitze (siehe Abb. 5.6). Aufgrund der größeren Ausdehnung überlappt die Elektronenwolke der Cu $\langle 100 \rangle$ -Spitze mit einem größeren Bereich der Graphenoberfläche. Deshalb erwartet man eine stärkere Anziehung als mit der Cu $\langle 110 \rangle$ -Spitze. Der Effekt wird möglicherweise dadurch verstärkt, dass die Messungen mit der Cu $\langle 100 \rangle$ -Spitze auf einer Probenstelle aufgenommen wurde, bei der die Graphenlage nach außen gewölbt ist (5.7 i). Mit der Cu $\langle 110 \rangle$ -Spitze wurde auf einer konkaven Stelle gemessen. Der Grund ist, dass die Krümmung der Graphenlage die Reaktivität beeinflusst, wobei eine nach außen gewölbte Oberfläche eine höhere

Reaktivität aufweist [145, 146].

Die starke Anziehung zwischen Metallspitzen und Kohlenstoffnanostrukturen [15] führt außerdem dazu, dass organische Moleküle oder kleine Graphenflocken sehr leicht von der Oberfläche an die Spitze transferiert werden. Daher muss bei STM-Messungen auf Molekülen, welche auf Salzlagen adsorbiert sind, in großem Abstand über die Moleküle gerastert werden [147]. Auf Graphen sind organische Adsorbate nur schwach durch van-der-Waals-Kräfte gebunden, was einen Transfer zusätzlich erleichtert.

Abbildung 5.11 a zeigt eine plötzliche Änderung des Abbildungsverhaltens, wie es bei der Aufnahme großer Übersichtsbilder der Graphenoberfläche mit Metallspitzen sehr häufig auftritt. In der unteren Hälfte des Bildes wird die Oberfläche stabil abgebildet und man erkennt eine Stufe. Ungefähr ab der Mitte des Bildes ist keine stabile Abbildung der Oberfläche mehr möglich. Daher gehen wir davon aus, dass die Spitze an der Stelle ein Adsorbat aufgenommen hat. In dem Übersichtsbild in Abbildung 5.5 d ist zu erkennen, dass die Graphenoberfläche vornehmlich an Stufenkanten mit Adsorbaten bedeckt ist. Mit kontaminierten Spitzen kann in der Regel wieder ein stabiles Abbildungsverhalten erreicht werden, indem man Spannungspulse von mehreren Volt an die Spitze anlegt (vgl. Abschnitt 5.2).

Die  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurve in Abbildung 5.11 b ist mit der kontaminierten Spitze aufgenommen worden. Die Kurve zeigt einen charakteristischen Höcker zwischen 0 und 170 pm, wie er bereits bei den ersten Messungen mit uncharakterisierten Spitzen beobachtet wurde (siehe Abb. 5.4 e). Zum Vergleich ist die Kurve der sauberen Kupferspitze gezeigt, welche vor dem Übersichtsbild aufgenommen worden ist und eine monotone Verringerung von  $\langle k_{SP} \rangle$  zeigt.

Nach der Messung auf Graphen wurde auf die CO/Cu(111)-Probe gewechselt und die kontaminierte Spitze über einem CO-Molekül abgebildet. In Abbildung 5.11 d-f sind Beispiele für COFI-Bilder einer kontaminierten Spitze zu sehen. Zwischen den Bildern wurde die Spitze durch Berührung der Kupferoberfläche verändert. Dabei wurde immer Material von der Spitze auf die Oberfläche transferiert. Die Spitzenbilder unterscheiden sich deutlich von denen der Metallspitzen. Sie zeigen dünne, repulsive Linien und um den repulsiven Bereich wird eine attraktive Senke festgestellt. Diese Art von Bildern erhält man auch bei der Abbildung von Molekülen [3, 4, 74] oder Graphen [16] mit einer CO-Spitze. Dies zeigt, dass die Spitze mit Molekülen oder Graphenflocken bedeckt ist.

### 5.4. Messung mit CO-Spitze

Bei den Messungen zur atomaren Auflösung auf Graphen mit charakterisierten Metallspitzen konnten zwei Probleme identifiziert werden, welche sich aus den Eigenschaften der Metallatome ergeben:

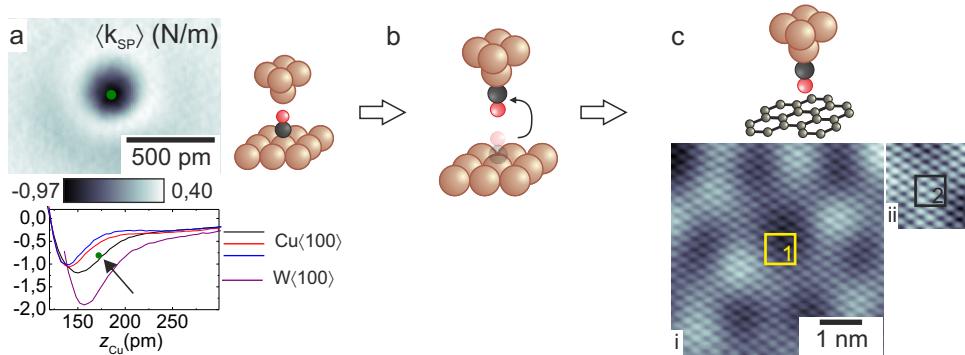
- Die ausgedehnte Elektronenwolke am Spitzenatom, welche für jede Spitze unterschiedlich ist.
- Die starke Wechselwirkung mit der Graphenoberfläche und Adsorbaten.

Bei Messungen auf Molekülen wurde gezeigt, dass die Funktionalisierung einer Metallspitze mit einem CO-Molekül diese Problem beheben kann [3, 4, 74, 148, 149]. Die Elektronenhüllen des CO-Moleküls sind räumlich sehr begrenzt, wodurch eine hohe Auflösung möglich ist. Zudem ist die CO-Spitze inert, weshalb nur eine schwache attraktive Wechselwirkung gemessen wird. Aus diesen Gründen wurde in dieser Arbeit mit einer CO-Spitze auf dem epitaktische Graphen gemessen. Die Abbildung von Graphen [16] und Graphenstreifen (*nanoribbons*) [5] mit CO-Spitze wurde bereits auf Ir(111) erfolgreich durchgeführt.

#### 5.4.1. Ablauf der Messung

Für die Messung mit der CO-Spitze wird derselbe qPlus-Sensor wie in Abschnitt 5.3 ( $f_0 = 26660$  Hz,  $k = 1800$  N/m,  $Q = 42844$ ) verwendet. Die Amplitude betrug bei allen Messungen 50 pm. Die Funktionalisierung der Metallspitze mit einem CO-Molekül erfolgte auf dem CO/Cu(111)-Probensystem [70]. Im ersten Schritt wurde die Metallspitze durch COFI charakterisiert. Für die Aufnahme eines CO-Moleküls eignen sich am besten rotationssymmetrische Spitzen mit starker Anziehung im Zentrum [56]. Die  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karte in Abbildung 5.12 a zeigt die Spitze, mit der das CO-Moleküle aufgenommen wurde. Anhand des  $\langle k_{SP} \rangle$ -Wertes im attraktiven Minimum (grüner Punkt) und dem Abstand  $z_{Cu}$ , bei dem die Karte aufgenommen wurde, kann die Spitze eindeutig als Cu⟨100⟩-Spitze identifiziert werden. Der Transfer eines CO-Moleküls von der Kupferoberfläche an das Spitzenatom der Cu⟨100⟩-Spitze (5.12 b) erfolgte wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben.

Nach der Funktionalisierung der Metallspitze mit einem CO-Molekül wurde die Kupfer- gegen die Graphenprobe getauscht. In Abbildung 5.12 c sind zwei STM-Übersichtsbilder der Graphenoberfläche von verschiedenen Probenbereichen gezeigt. Man erkennt bereits an den großflächigen Bildern, ob die Annäherung erfolgreich war



**Abbildung 5.12.:** Ablauf der Messung mit CO-Spitze auf Graphen. a)  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karte der Metallspitze, mit der das CO-Molekül aufgenommen wurde. Der  $\langle k_{SP} \rangle$ -Wert im attraktiven Minimum liegt innerhalb der Kurvenschar für die Cu(100)-Spitze. b) Aufnahme eines CO-Moleküls von der Kupferoberfläche. c) Zwei STM-Bilder der Graphenoberfläche (i und ii), aufgenommen mit der CO-Spitze an unterschiedlichen Positionen auf der Probe. Die Rahmen zeigen die Probenbereiche, auf denen die dreidimensionalen Datensätze in Abb. 5.13 (1) und 5.14 (2) aufgenommen wurden.

und das CO-Molekül immer noch an der Spitze ist. Mit der CO-Spitze wird, anders als bei den Metallspitzen, bereits bei kleinen Stromsollwerten und über einen großen Bereich der Tunnelspannung (bis zu  $V_{\text{Probe}} = 1 \text{ V}$ ) atomare Auflösung erreicht. Dabei wird ein hexagonales Gitter beobachtet, weil mit der CO-Spitze der größte Strom im Zentrum der Hexagone detektiert wird (siehe Abschnitt 5.4.2).

Nach den Übersichtsbildern wurden zwei dreidimensionale Datensätze von einem kleinen Probenbereich aufgenommen. Dabei wurden neben  $\langle k_{SP} \rangle$  und  $\langle I \rangle$  auch die Amplituden der höheren Harmonischen  $a_2$  bis  $a_5$  (siehe Abschnitt 2.2.4) und das Anregungssignal aufgezeichnet. Zusätzlich wurden nach jeder Messreihe schnelle  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurven bis zu einem Abstand von 5 nm aufgenommen. Die erste Messreihe wurde in einer Senke der Überstruktur (siehe Rahmen in 5.12 c (i)), die zweite Messreihe auf einem nach oben gewölbten Bereich aufgezeichnet (5.12 c (ii)). Die Größe des Probenbereichs war in beiden Messreihen  $700 \times 700 \text{ pm}^2$  mit einer Auflösung von  $96 \times 96 \text{ Pixel}^2$ . Für die Analyse wurden die Karten der Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gemittelt und zusätzlich mit einem zweidimensionalem Gauß-Filter mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 7 \text{ pm}$  geglättet. Beide Messreihen wurden auf den gleichen Abstand referenziert. Die Karte, die beim kleinsten Abstand gewonnen wurde, definiert den Abstand  $z = 0$ . Diese Karte wurde bei der zweiten Messreihe aufgenommen. Der minimale Abstand in der ersten Messreihe betrug  $z = 36 \text{ pm}$ . Die Tunnelspannung war in beiden Fällen  $V_{\text{Probe}} = 100 \text{ mV}$ .

Bei der ersten Messreihe wurden 31 Bilder mit einem Abstand von 10 pm aufge-

## 5.4. Messung mit CO-Spitze

---

nommen. Dadurch kann das Abbildungsverhalten zwischen CO-Spitze und der Graphenoberfläche für einen großen Abstandsbereich charakterisiert werden. In diesem Datensatz wurde die laterale Drift anhand der Verschiebung in den Stromkarten und die vertikale Drift mit Hilfe einer schnellen  $\langle I \rangle(z)$ -Kurve korrigiert, ähnlich wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Anschließend wurden die Karten auf einen gemeinsamen Bereich zugeschnitten und zu einem dreidimensionalen  $\langle k_{SP} \rangle(x, y, z)$ -Datensatz zusammengefasst (vgl. Abschnitt 5.3.1). An den Datensatz wurde die schnelle  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurve angehängt und mit Hilfe des Sader-Jarvis-Algorithmus [47] die Kraft bestimmt. Die resultierenden Kraftkurven sind eine Summe der kurz- und langreichweitigen Kräfte bis zu einem Abstand von 5 nm.

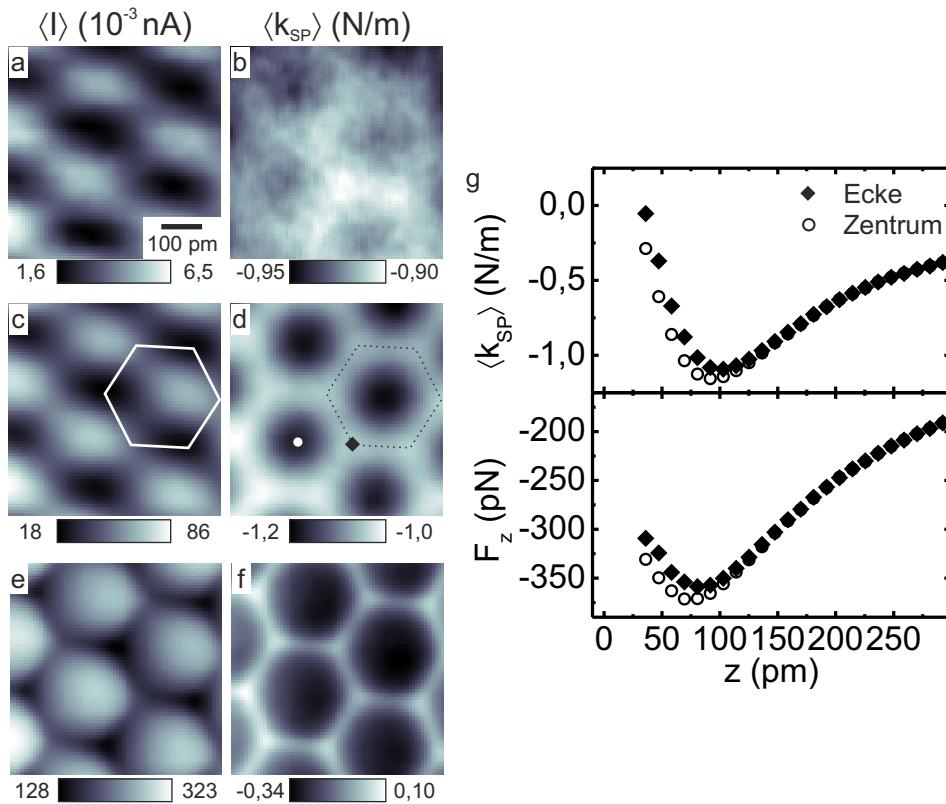
Bei der zweiten Messreihe lag der Fokus auf den Wechselwirkungen zwischen CO-Spitze und Graphenoberfläche bei kleinen Abständen. Aus diesem Grund wurden nur 11 Bilder mit einem Abstand von 5 pm aufgenommen. Bei diesem Datensatz wurde nur die Drift in  $z$ -Richtung korrigiert.

Zusätzlich zu den beiden Messreihen wurden noch zwei schnelle  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurven über dem Zentrum und der Ecke eines Hexagons mit einer Länge von 500 pm und einem Abstandssinkrement von 5 pm aufgenommen. Vor der Kraftentfaltung wurde wie bei der ersten Messreihe eine  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ -Kurve mit einer Länge von 5 nm angehängt (siehe Abb. 5.18 a). Der Ursprung der Kurven entspricht dem Abstand, der anhand der ersten Karte in der zweiten Messreihe festgelegt wurde.

### 5.4.2. Ergebnisse

In Abbildung 5.13 ist eine Auswahl der  $\langle I \rangle$ - und  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten der ersten Messreihe gezeigt. Die Karten zeigen einen Probenbereich von  $520 \times 520 \text{ pm}^2$  und sind bei den Abständen  $z = 148 \text{ pm}$  (a, b),  $92 \text{ pm}$  (c, d),  $36 \text{ pm}$  (e, f) aufgenommen. In Abbildung 5.13 g sind die  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ - und die entsprechenden  $F_z(z)$ -Kurven im Zentrum und an einer Ecke eines Hexagons dargestellt.

Sowohl in den  $\langle I \rangle$ - als auch in den  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten ist atomarer Kontrast über den dargestellten Abstandsbereich zu erkennen. In den Karten des Kraftgradienten wird über den Kanten des Honigwaben-Gitters eine stärkere Abstoßung als im Zentrum gemessen. Die repulsive Wechselwirkung führt in den  $\langle k_{SP} \rangle(z)$ - und  $F_z(z)$ -Kurven zu einem Anstieg, welcher über der Ecke bei größeren Abständen einsetzt als im Zentrum. Für Abstände größer als 200 pm liegen die beiden Kurven übereinander. Dies bedeutet, dass ab diesem Abstand nur langreichweite, anziehende Kräfte wirken. Das Minimum in der  $F_z(z)$ -Kurve von etwa 380 pN ist eine Folge der Summe aus der

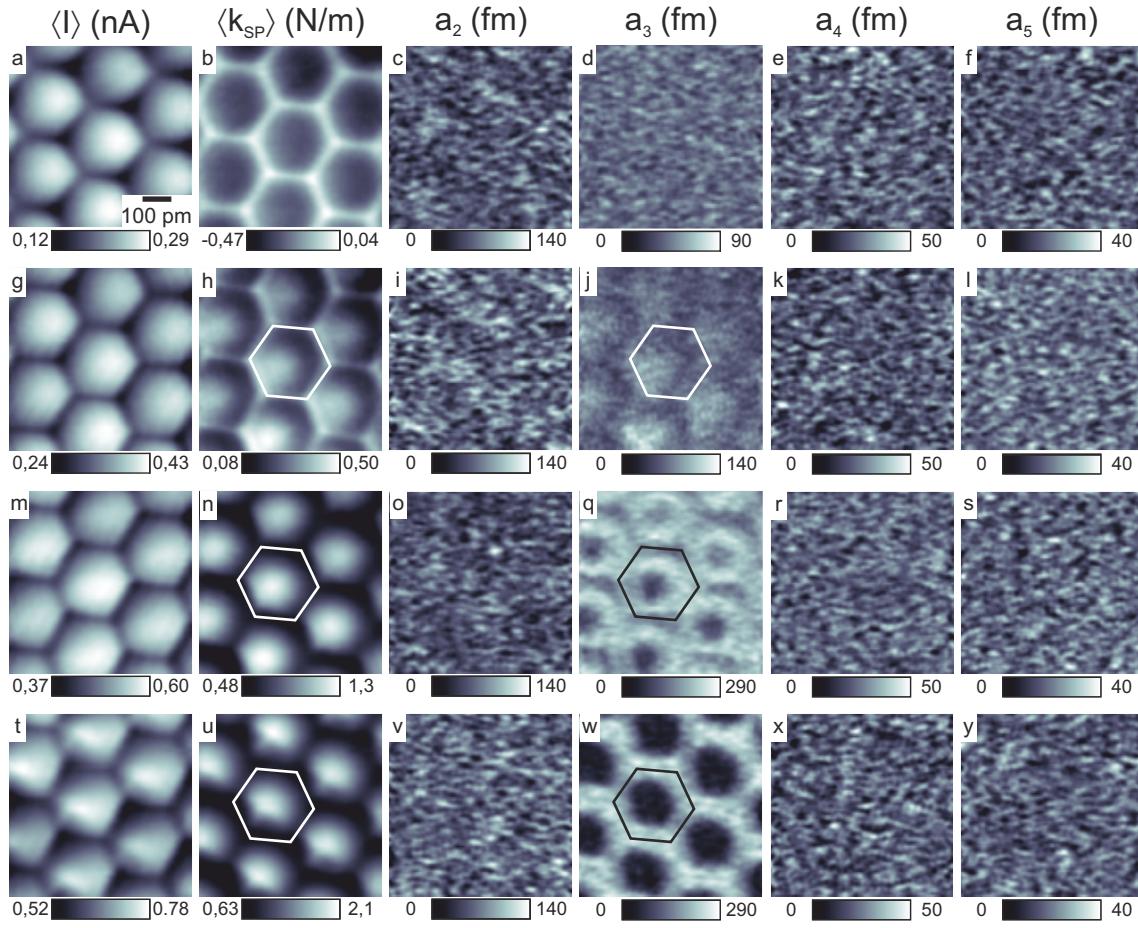


**Abbildung 5.13.:** Entwicklung des atomaren Kontrasts für größere Abstände zwischen Spitze und Probe. Die Messung wurde auf dem markierten Bereich in Abb. 5.12 c (i) aufgenommen. Es sind die  $\langle I \rangle$ - und  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten bei Abständen von  $z = 148 \text{ pm}$  (a, b),  $92 \text{ pm}$  (c, d),  $36 \text{ pm}$  (e, f) gezeigt. Der Abstand bezieht sich auf den kleinsten Abstand in Abb. 5.14. g) Abstandskurven  $\langle k_{SP} \rangle(z)$  und  $F_z(z)$  über einer Ecke und im Zentrum eines Hexagons (siehe Markierung in d).

repulsiven Wechselwirkung und den langreichweitigen Kräften zwischen Spitze und Probe. In den Karten bei größerem Abstand (5.13 b und d) zeigen die Kanten der Hexagone eine realistische Breite. Diese Darstellung des Graphengitters wird bis zu einem Abstand von etwa 60 pm beobachtet. Verringert man den Abstand werden die Bindungen unrealistisch schmal (5.13 f).

Anders als bei den Metallspitzen befindet sich das Strommaximum in den Karten des Tunnelstroms innerhalb der Sechsecke und nicht über den Kanten. Das eingezeichnete Hexagon zeigt, dass das Maximum nicht exakt im Zentrum liegt, sondern etwas nach rechts verschoben. Außerdem ist das Strommaximum in den beiden Karten bei größerem Abstand (5.13 a und c) in  $x$ -Richtung länger als in  $y$ -Richtung. In der Karte beim kleinsten Abstand ist das Strommaximum deutlich größer und der Kontrast  $I_{\max}/I_{\min}$  ist mit 2,5 geringer als in den Bildern bei größerem Abstand (in

## 5.4. Messung mit CO-Spitze



**Abbildung 5.14.:** Ergebnisse mit der CO-Spitze bei kleinen Abständen. Die Messung ist auf dem markierten Bereich in Abb. 5.12 c (ii) aufgenommen. Es sind die  $\langle I \rangle$ - und  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten, sowie die Karten der Amplituden der zweiten ( $a_2$ ), dritten ( $a_3$ ), vierten ( $a_4$ ) und fünften ( $a_5$ ) Harmonischen der Grundschwingung bei Abständen von  $z = 32$  pm (a-f), 24 pm (g-l), 12 pm (m-s) und 0 pm (t-y).

a:  $I_{\max}/I_{\min} = 4,1$ , in b: 4,8).

Abbildung 5.14 zeigt den Tunnelstrom und die Wechselwirkung der Spitze bei kleinen Abständen. Dazu sind neben den  $\langle I \rangle$ - und  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten außerdem die Karten der Amplituden der zweiten ( $a_2$ ), dritten ( $a_3$ ) und vierten ( $a_4$ ) Harmonischen der Grundschwingung gezeigt. Der abgebildete Probenbereich beträgt etwa  $630 \times 630$  pm $^2$ . Die Karten sind bei Abständen von  $z = 32$  pm (a-f), 24 pm (g-l), 12 pm (m-n) und 0 pm (t-y) aufgenommen.

Die Merkmale in den Karten des Tunnelstroms verändern sich kaum mit dem Abstand. Der Bereich hohen Stroms innerhalb der Sechsecke wird mit Verringerung des Abstands größer und nimmt die Form der Hexagone an. Außerdem fällt auf, dass das

Verhältnis zwischen  $I_{\max}$  und  $I_{\min}$  mit kleiner werdendem Abstand weiter abnimmt:  $2,4 \rightarrow 1,8 \rightarrow 1,6 \rightarrow 1,5$  (a  $\rightarrow$  f  $\rightarrow$  k  $\rightarrow$  q).

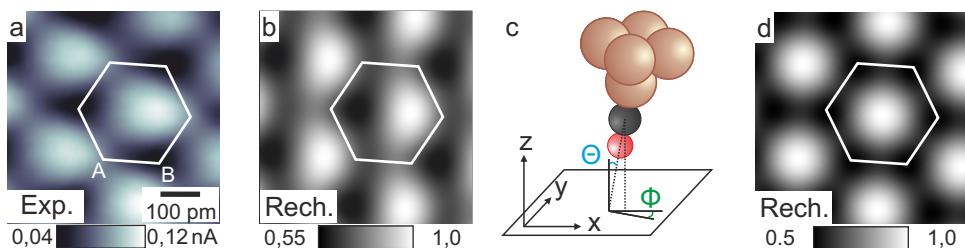
Im Gegensatz zu den geringen Änderungen in den Tunnelstrombildern kommt es in den Karten des Kraftgradienten zur Kontrastinversion. Die Karte beim Abstand von 32 pm zeigt einen vergleichbaren Kontrast wie die Karte in Abbildung 5.13 g, da der Abstand sich nur geringfügig unterscheidet. Verringert man den Abstand zwischen Spitze und Probe um 12 pm erscheint in den Hexagonen ein kreisförmiger, repulsiver Bereich, der zum Zentrum nach rechts unten verschoben ist (5.14 h). Bei noch kleineren Abständen (5.14 n und u) zeigt dieser Bereich die größte Abstoßung. Dabei ist zu beachten, dass auch über den Kanten der Hexagone der Kraftgradient mit dem Abstand ansteigt, aber der Anstieg innerhalb der Hexagone steiler verläuft (vgl. Abb. 5.18 a). Auch bei diesen Abständen ist der repulsive Bereich zum Zentrum des Hexagons verschoben. Zudem nimmt er auf der linken unteren Seite die Form der Hexagone an.

Beim größten Abstand ist in allen Karten der Amplituden der höheren Harmonischen nur Rauschen zu erkennen (5.14 c-f). Für die Amplituden  $a_2$ ,  $a_4$  und  $a_5$  gilt dies über den gesamten Abstandsbereich. Hingegen wird in den  $a_3$ -Karten für die Abstände  $z \leq 24$  pm ein Signal detektiert. Die eingezeichneten Hexagone sind anhand der Karten des Kraftgradienten ausgerichtet und erlauben, die Position des Signals auf dem atomaren Gitter zu bestimmen. Bei  $z = 24$  pm hat das Signal die Form eines Kreises, dessen Mittelpunkt zum Zentrum der Hexagone nach links unten verschoben ist. Das Signal ist am unteren Rand am stärksten und nimmt in  $y$ -Richtung ab. Der Grund ist, dass die Probe zur Rasterebene der Spitze verkippt ist und der untere Rand näher an der Spitze ist als der obere. Anhand der Tunnelstrombilder kann ein Höhenunterschied von etwa 4 pm zwischen den beiden Rändern abgeschätzt werden. In der Karte bei  $z = 12$  pm werden Ringe (5.14 q) beobachtet. Innerhalb der Karte nehmen die Radien von oben nach unten, also mit kleiner werdendem Abstand, zu. Beim kleinsten Abstand (5.14 w) haben die Ringe beinahe die Größe der Hexagone erreicht und nehmen daher die Form der Sechsecke an.

### 5.4.3. Interpretation der Tunnelstromkarten

Bei Messungen mit CO-Spitze tragen sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Orbitale des CO-Moleküls signifikant zum Tunnelstrom bei [26]. Das  $\sigma$ -Orbital hat eine s-artige Wellenfunktion, wohingegen die Wellenfunktion der  $\pi$ -Orbitale im Bereich des Sauerstoffatoms den  $p_x$ - beziehungsweise  $p_y$ -Orbitalen ähneln. Bei einem s-Orbital an der Spitze ist der

## 5.4. Messung mit CO-Spitze



**Abbildung 5.15.:** Experimenteller (a) und berechneter Kontrast (b) in den Tunnelstrombildern mit einer CO-Spitze auf Graphen. In der Rechnung werden s- und p-artige Spitzenzustände summiert. Das Bild wurde von A. Donarini bei einem Abstand von 400 pm zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoffatom berechnet. c) In der Rechnung ist eine Verkipfung der CO-Spitze zur Oberfläche von  $\Theta = 11^\circ$  und  $\Phi = -3^\circ$  berücksichtigt. d) Berechnetes Bild mit einer p-artigen Spitze, die senkrecht zur Oberfläche ist.

Tunnelstrom proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe (siehe Abschnitt 5.3.5 bzw. Abb. 5.15 d). Für ein p-artiges Spitzenzustand kann der Tunnelstrom nach Chen's Ableitungsregel durch die Ableitung der Probenwellenfunktion in Richtung des Orbitals berechnet werden (vgl. Abschnitt 2.1). Bei STM-Messungen mit einer CO-Spitze auf Molekülen kann der Bildkontrast durch die Summe der Beiträge von s-,  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitalen erklärt werden [27].

Um den Kontrast in den Tunnelstrombildern, den die CO-Spitze auf Graphen liefert, zu deuten, berechnete Prof. Andrea Donarini wie in Referenz [27] die Summe der Beiträge der s-,  $p_x$ - und  $p_y$ -artigen Spitzenzustände zum Tunnelstrom [136]. Bei der Berechnung wurde eine mögliche Verkipfung der CO-Spitze zur Probenoberfläche berücksichtigt. Unter der Annahme, dass das CO-Molekül senkrecht zur Graphenoberfläche ist, sind die beiden  $\pi$ -Orbitale parallel zur Probenoberfläche und die Wellenfunktion der Probe muss entlang der  $x$ - und  $y$ -Richtung partiell abgeleitet werden. Im Allgemeinen ist die CO-Spitze allerdings zur Probenoberfläche verkippt. In diesem Fall erfolgt die Ableitung der Probenwellenfunktion in einem um  $\Phi$  gedrehten und um  $\Theta$  verkippten Koordinatensystem (siehe Abb. 5.15 c).

Abbildung 5.15 zeigt ein gemessenes (a) und ein berechnetes Tunnelstrombild (b), bei denen die Summe der s-,  $p_x$ - und  $p_y$ -artigen Spitzenzustände sowie die Verkipfung der CO-Spitze berücksichtigt sind. Zum Vergleich ist außerdem dargestellt, welches Bild für eine reine  $\pi$ -Spitze, die zudem senkrecht zur Oberfläche ist, zu erwarten ist (5.15 d). In den berechneten Bildern ist die Position der Atome durch das eingebettete Hexagon dargestellt. Im gemessenen Bild ist das Hexagon an der entsprechenden  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karte ausgerichtet (vgl. Abb. 5.13).

Der Beitrag der  $\pi$ -Orbitale zum Tunnelstrom führt dazu, dass man ein Maximum

innerhalb der Hexagone erhält, wie am besten in Abbildung 5.15 d zu sehen ist. Im Experiment sind die Strommaxima aus dem Zentrum des Hexagons nach rechts verschoben. Berücksichtigt man in der Rechnung die Verkippung der CO-Spitze, so lässt sich dies Verschiebung simulieren. Die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erhält man für eine Verkippung von  $\Theta = 11^\circ$  und eine Orientierung der CO-Spitze in Richtung der unteren Kante der Hexagone ( $\Phi = -3^\circ$ ). Außerdem fällt in den experimentellen Tunnelstrombildern auf, dass über den A-Atomen ein kleinerer Strom als über den B-Atomen gemessene wird, was im berechneten Bild reproduziert wird. Allerdings sind die Minima in der Rechnung zur Position der Atome verschoben. Außerdem unterscheidet sich die Form der Minima und der Maxima in der Simulation von der im Experiment. Da die gleiche Form der Extrema für große Anstände festgestellt wird (Abb. 5.13 a) ist sie keine Folge der Verbiegung des CO-Moleküls, welche nur bei kleinen Abständen zwischen Spalte und Probe auftritt (vgl. Abschnitt 5.4.4). Dies bedeutet, dass die Simulation nicht alle Aspekte in den experimentellen Bildern richtig wiedergibt.

Die Verbiegung der CO-Spitze führt dazu, dass die Größe der Strommaxima mit kleiner werdendem Abstand zunimmt. Außerdem hat sie zur Folge, dass der Kontrast in den Bildern abnimmt. Der Grund ist, dass durch die Verbiegung das Sauerstoffatom des CO-Moleküls in Richtung des Zentrums ausgelenkt wird, wie im nächsten Abschnitt (5.4.4) ausführlich diskutiert wird. Als Folge befindet sich das Sauerstoffatom im Zentrum des Hexagons sobald das Metallspitzenatom einen gewissen radialen Abstand zum Zentrum unterschritten hat. Da die CO-Spitze mit kleiner werdendem Abstand zwischen Spalte und Probe stärker verbogen wird, nimmt der kreisförmige Bereich, in dem sich das Sauerstoffatom im Zentrum befindet, zu. Sobald sich das Sauerstoffatom im Zentrum des Hexagons befindet, wird der maximale Strom gemessen. Daher bestimmt der kreisförmige Bereich die Größe des Strommaximums.

### 5.4.4. Wechselwirkung der CO-Spitze mit Graphen

In den Abbildungen 5.13 und 5.13 können drei Abstandsbereiche identifiziert werden, in denen die Graphenoberfläche in den Karten des Kraftgradienten unterschiedlich dargestellt wird. Für Abstände größer als 92 pm bildet die CO-Spitze das Graphengitter wahrheitsgetreu ab (Abb. 5.13). In dem Abstandsbereich zwischen 92 und 32 pm wird das Honigwaben-Gitter unrealistisch scharf dargestellt (Abb. 5.13 f und 5.14 b). Im dritten Abstandsbereich ( $z \leq 24$  pm) zeigt sich eine repulsive Kraft im Zentrum der Hexagone, welche stark ansteigt und zur Invertierung des Kontrastes führt (sie-

## 5.4. Messung mit CO-Spitze

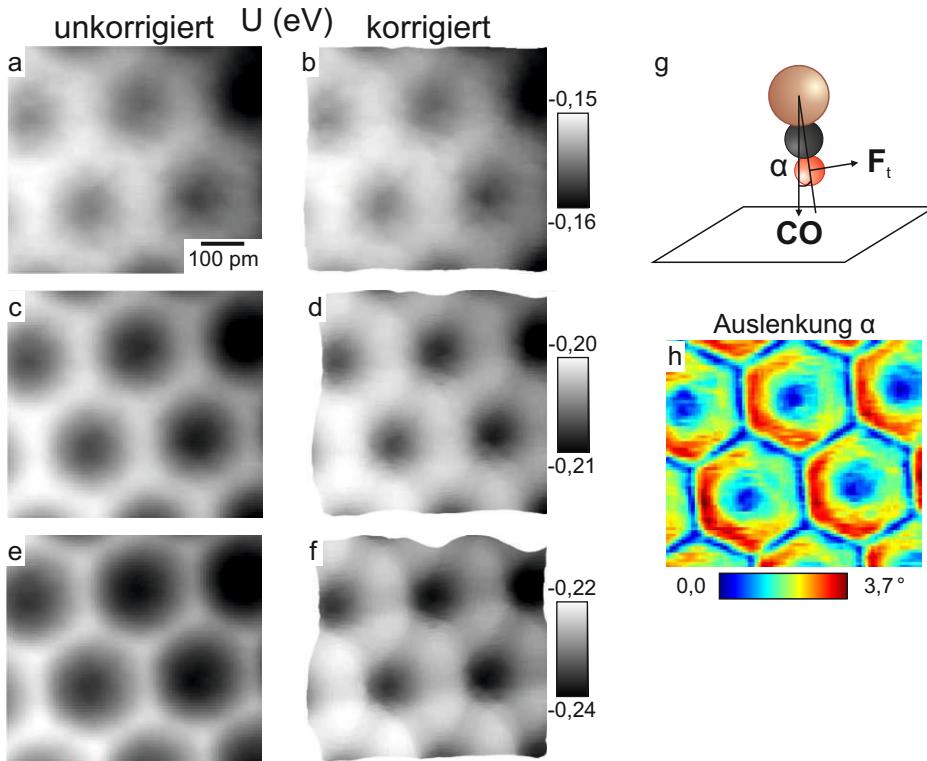
---

he Abb. 5.14 h, 5.14 n und 5.14 u). Die drei Abbildungsbereiche sind eine Folge der repulsiven Wechselwirkung zwischen der CO-Spitze und den  $\pi$ -Bindungen und einer lateralen Verbiegung der CO-Spitze. Dies wird im Folgenden näher erläutert.

Die Karten des Kraftgradienten und die  $F_z(z)$ -Kurven (Abb. 5.13) zeigen, dass mit der CO-Spitze atomare Auflösung auf Graphen aufgrund von repulsiven Kräften erzielt wird. Bei Messungen auf Pentacen wurde festgestellt, dass die Abstoßung auf dem Pauli-Ausschlussprinzip basiert [3, 39]. Überlappen die Wellenfunktionen der CO-Spitze mit den  $\pi$ -Bindungen der Graphenoberfläche, erhöht sich die kinetische Energie der Wellenfunktionen, um die Überlappung zu verringern (siehe Abschnitt 2.2.2). Im ersten Abbildungsbereich nimmt der Kontrast kontinuierlich mit kleiner werdendem Abstand zu, da die Wellenfunktionen stärker überlappen und so mit die repulsiven Kräfte zunehmen. An den  $F_z(z)$ -Kurven erkennt man, dass die CO-Spitze auch über dem Zentrum eine repulsive Kraft spürt. Der Grund ist die endliche Größe der Elektronenhülle des CO-Moleküls, welche auch im Zentrum mit den  $\pi$ -Bindungen überlappt. Die Auflösung des Graphengitters wird durch die Größe der Elektronenhülle am CO-Molekül begrenzt. Im Vergleich zu den Messungen mit den Metallspitzen ist die Auflösung mit der CO-Spitze jedoch deutlich höher und es wird eine Auflösung ähnlich der von hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen [150, 151] erreicht.

Da die Abstoßung über den  $\pi$ -Bindungen größer ist als im Zentrum spürt die CO-Spitze eine laterale Kraft, die immer in Richtung des Zentrums zeigt. Als Folge kommt es zu einer Verbiegung der CO-Spitze in Richtung des Zentrums. In dem ersten Abbildungsbereich ist die laterale Kraft klein und die Verbiegung des CO-Moleküls ist vernachlässigbar. Im Gegensatz dazu führt die Verbiegung in dem Abstandsbereich zwischen 92 und 32 pm dazu, dass die Bindungen in den Karten des Kraftgradienten unrealistisch schmal erscheinen. Bei Messungen auf Molekülen und Fullerenen wird dieser Effekt ebenfalls beobachtet und mit Hilfe von DFT-Rechnungen auf die laterale Verbiegung des CO-Moleküls zurückgeführt [4].

Der Einfluss der Verbiegung auf die Bilder kann nachträglich korrigiert werden. In Abbildung 5.16 ist dies für den Datensatz in Abbildung 5.13 gezeigt. Der Algorithmus für die Korrektur der Verbiegung wurde von Dr. Alfred J. Weymouth implementiert [136]. Im ersten Schritt wird aus dem dreidimensionalen  $\langle k_{SP} \rangle(x, y, z)$ -Datensatz die Energie  $U(x, y, z)$  gewonnen, aus der durch partielle Ableitung in die drei Raumrichtungen  $\vec{F}(x, y, z)$  bestimmt wird. Das CO-Molekül wird als Torsionsfeder mit einem Direktionsmoment  $D$  berücksichtigt, welche durch die Tangentialkraft



**Abbildung 5.16.:** Karten der Energie  $U$  für die Abstände  $z = 92 \text{ pm}$  (a, b),  $58 \text{ pm}$  (c, d) und  $36 \text{ pm}$  (e, f). Links sind die unkorrigierten Karten, rechts ist die Verbiegung des CO-Moleküls korrigiert. g) Unter Wirkung der lateralen Kraft  $\vec{F}_t$  wird das CO-Molekül, welches ursprünglich in Richtung  $\hat{\text{CO}}$  gezeigt hat, um den Winkel  $\alpha$  ausgelenkt (Vektoren sind fett dargestellt). h) Die Auslenkung  $\alpha$  für die Karte bei  $z = 36 \text{ pm}$  zeigt auf der linken, unteren Seite der Hexagone einen höheren Wert.

$\vec{F}_t(x, y, z)$  ausgelenkt wird. Diese ist senkrecht zum Einheitsvektor in Richtung des CO-Moleküls  $\hat{\text{CO}}$  und kann für eine beliebige Orientierung des CO-Moleküls mit Hilfe folgender Formel berechnet werden:

$$\vec{F}_t = \vec{F} - (\vec{F} \cdot \hat{\text{CO}}) \cdot \hat{\text{CO}}. \quad (5.2)$$

Durch die Auslenkung des CO-Moleküls aufgrund von  $\vec{F}_t(x, y, z)$  ändert sich die Position des Sauerstoffatoms in alle drei Raumrichtungen um  $\vec{\Delta}(x, y, z) = (\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ . Der Winkel  $\alpha$ , um den das CO-Molekül ausgelenkt wird (siehe Abb. 5.16 g), ist klein und somit gilt:  $\tan(\alpha) \approx \alpha$ . Damit ergibt sich:

$$\vec{\Delta} = \frac{l^2}{D} \vec{F}_t, \quad (5.3)$$

wobei  $l$  die Länge des Hebelarms ist und sich aus der Summe des Abstand  $d_{\text{Cu-CO}} = 187 \text{ pm}$  zwischen Kupferatom und CO-Molekül und dem Abstand zwischen C- und

## 5.4. Messung mit CO-Spitze

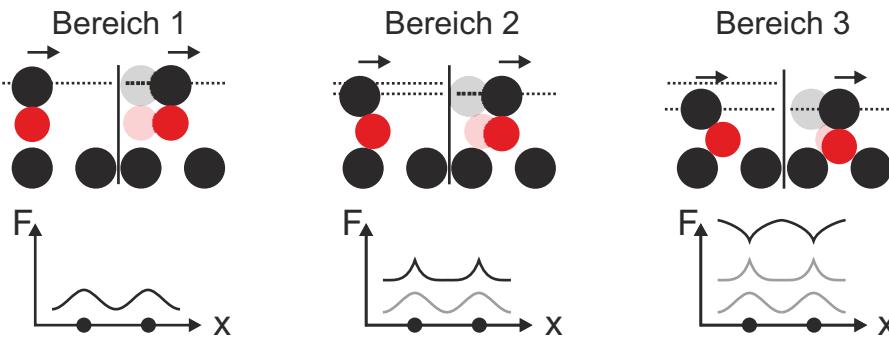
---

O-Atom ( $d_{\text{CO}} = 115 \text{ pm}$ ) zu  $l = 302 \text{ pm}$  berechnet [109]. Für die Korrektur der Auslenkung wird die Karte der jeweiligen Observablen, zum Beispiel die Energie  $U(x, y)$  (Abb. 5.16), mit den korrigierten  $x$ - und  $y$ -Koordinaten neu dargestellt:  $(x + \Delta x, y + \Delta y) \rightarrow U(x, y)$ . Die Änderung der Höhe ist sehr klein im Vergleich zur lateralen Verschiebung und wird daher vernachlässigt ( $\cos(\alpha) \approx 1$ ).

In Abbildung 5.16 sind die ursprünglichen und die korrigierten Karten der Energie  $U$  für drei Abstände gezeigt. Für die Korrektur wurde die Verkippung des CO-Moleküls zur Probenoberfläche (siehe Abschnitt 5.4.3) vernachlässigt und angenommen, dass das CO-Molekül senkrecht zur Probenoberfläche ist ( $\hat{\text{CO}} = (0, 0, -1)$ ). Allerdings ist die Verkippung implizit berücksichtigt: Sie hat zur Folge, dass im linken unteren Bereich der Hexagone eine stärkere Lateralkraft gemessen wird und die CO-Spitze daher dort stärker ausgelenkt wird (siehe Abb. 5.16 h). Es wird nicht berücksichtigt, dass sich die Richtung, in die das CO-Molekül zeigt, durch die Verbiegung ändert.

Bei der Korrektur wurde das Direktionsmoment der CO-Spitze so angepasst, dass die  $\pi$ -Bindungen in der Karte bei  $z = 36 \text{ pm}$  die gleiche Breite aufweisen wie in den Bildern für  $z \gtrsim 92 \text{ pm}$ . Die beste Übereinstimmung erhält man für eine Direktionsmoment von  $D = 60 \pm 1 \text{ zNm}$ , was bei dem verwendeten Hebelarm von  $l = 302 \text{ pm}$  einer Federhärte von  $k_{\text{CO}} = 0,67 \pm 0,01 \text{ N/m}$  entspricht. Bei den DFT-Rechnungen zu Messungen mit CO-Spitze auf Molekülen [4] wurden Werte für  $k_{\text{CO}}$  zwischen 0,3 und 1,6 N/m gefunden, was in guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen ist. Für ein CO auf der Cu(111)-Oberfläche kann man das Direktionsmoment anhand der frustrierten Translationsmode, deren Anregungsenergie 4 meV beträgt [152], zu  $D = 150 \text{ zNm}$  abschätzen (siehe Ref. [18]). Das mehr als doppelt so hohe Direktionsmoment ist möglicherweise eine Folge der Abstoßung zwischen dem Sauerstoffatom und den benachbarten Kupferatomen, denen sich das CO-Molekül beim Neigen nähert.

**Kontrastinversion und Relaxation der Graphenlage** Die Kontrastinversion, die in dem Abstandsbereich für  $z \leq 24 \text{ pm}$  beobachtet wird (siehe Abb. 5.13), ist eine Folge davon, dass die CO-Spitze im Zentrum der Hexagone nicht zur Seite ausweichen kann, sondern lateral fixiert ist. In Abbildung 5.17 ist graphisch erläutert, wie die CO-Spitze auf die Wechselwirkung mit den Probenatomen reagiert und wie sich dies auf den Verlauf der gemessenen Kraft entlang einer Linie durch das Zentrum auswirkt. Dabei wird angenommen, dass sich die Atome wie harte Kugeln verhalten. Im



**Abbildung 5.17.:** Erläuterung der drei Abbildungsbereich anhand des Modells harter Kugeln. Im ersten Bereich ( $z > 92 \text{ pm}$ ) kommt es zu keinen signifikanten Relaxationen der Spitze. Im zweiten Bereich ( $32 < z \leq 92 \text{ pm}$ ) wird die CO-Spitze über den  $\pi$ -Bindungen seitlich weggebogen und die Bindungen erscheinen dadurch schärfer. Im dritten Bereich ( $z \leq 24 \text{ pm}$ ) ist der Abstand klein genug, dass das CO-Molekül im Zentrum mit allen Atomen überlappt. Weil es dort nicht ausweichen kann, erfährt es eine stärkere Abstoßung als über den Atomen. Dadurch kommt es zu Kontrastinversion in der Kraft.

vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass für Abstände  $z > 92 \text{ pm}$  (Bereich 1) die laterale Verbiegung der CO-Spitze vernachlässigt werden kann. Für Abstände zwischen 32 und 92 pm (Bereich 2) führt die Verbiegung dazu, dass die  $\pi$ -Bindungen unrealistisch dünn erscheinen. Im dritten Abbildungsbereich ( $z \leq 24 \text{ pm}$ ) ist schließlich der Abstand zwischen Spitze und Probe so klein, dass die Elektronenhülle der CO-Spitze auch im Zentrum eine große Überlappung mit den  $\pi$ -Bindungen aufweist. Da das CO-Molekül im Zentrum von allen Seiten im gleichen Maße abgestoßen wird, ist es lateral fixiert und kann sich nicht seitlich wegbiegen. Über den  $\pi$ -Bindungen hingegen kann das CO-Molekül weiterhin zur Seite ausweichen. Daher wirkt im Zentrum eine stärkere Abstoßung auf die CO-Spitze als über den Atomen und es kommt zur Kontrastinversion. In der Karte bei  $z = 24 \text{ pm}$  (Abb. 5.14 h) ist zu erkennen, dass die Abstoßung nicht exakt im Zentrum beobachtet wird, sondern zum Mittelpunkt des Hexagons nach links unten verschoben ist. Der Grund dafür ist die Verkippung der CO-Spitze zur Graphenoberfläche (siehe Abschnitt 5.15).

Die Kontrastinversion ist auch in den  $F_z(z)$ -Kurven in Abbildung 5.18 a ersichtlich. Über dem Zentrum zeigt die Kraftkurve einen starken Anstieg, wohingegen die Kurve über einer Ecke des Hexagons bei einem Abstand von circa 30 pm einen Knick aufweist und flacher wird. Aus diesem Grund schneiden sich die beiden Kurven. Für Abstände kleiner als der Abstand des Schnittpunkts wird in den Karten der invertierte Kontrast beobachtet. Für die weitere Analyse wird nur die Kurve im Zentrum berücksichtigt, da es dort zu keiner Verbiegung der CO-Spitze kommt.

## 5.4. Messung mit CO-Spitze

---

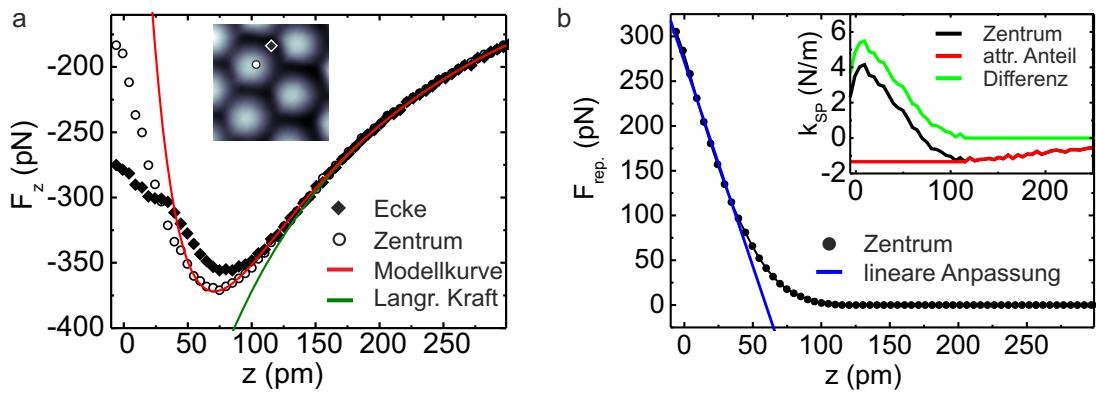
An diese wurde eine Modellkurve angepasst, welche eine Summe aus anziehender und abstoßender Kraft ist. Die anziehenden Kräfte können gut mit einer langreichweite van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen der Graphenprobe und einer pyramidalen Spitze beschrieben werden (siehe Gl. 2.8). Die repulsive Kraft wird in Anlehnung an das Morsepotential (siehe Gl. 2.11) als exponentiell ansteigende Kurve modelliert. Insgesamt ergibt sich für die Anpassungskurve dadurch folgende Gleichung:

$$F_{\text{Anp.}} = F_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{\text{rep}}}\right) - \frac{2A_{\text{Ham}}}{3\pi} \tan^2(\alpha/2) \frac{1}{z - z_1}. \quad (5.4)$$

Für die Hamaker-Konstante  $A_{\text{Ham}}$  wird ein Wert von  $0,1 \text{ aJ}$  eingesetzt, welcher typischerweise für Messungen auf Graphit verwendet wird [153]. Die Anpassung liefert einen Öffnungswinkel der pyramidalen Spitze von  $\alpha = 61^\circ$  und eine Verschiebung von  $z_1 = -94 \text{ pm}$ . Die grüne Kurve in Abbildung 5.18 a zeigt den Verlauf der Anziehung über den gesamten Abstandsbereich. Für die repulsive Kraft ergibt sich ein Vorfaktor von  $F_0 = 1 \text{ nN}$  und eine Abklinglänge von  $\lambda_{\text{rep}} = 25 \text{ pm}$ . In Referenz [40] wird der Anstieg der repulsiven Kraft mit kleiner werdendem Abstand für die Wechselwirkung einer CO-Spitze mit einem PTCDA-Molekül berechnet. Der zentrale Bereich des Moleküls wird durch Benzolringe gebildet und hat daher die gleiche atomare Struktur wie Graphen. Im Zentrum des Moleküls und damit im Zentrum eines Benzolrings beträgt die Abklinglänge der repulsiven Kraft  $35 \text{ pm}$ . Dieser Wert stimmt gut mit der Abklinglänge, die durch die Anpassung gefunden wurde, überein. Die Modellkurve beschreibt somit in guter Näherung den erwarteten Verlauf der Kraft ohne Relaxationen der Spitze und der Probe.

Da die experimentelle  $F_z(z)$ -Kurve für  $z \lesssim 50 \text{ pm}$  weniger stark ansteigt als die Modellkurve, wird davon ausgegangen, dass es ab diesem Abstand zu strukturellen Relaxationen in der Spitze und in der Graphenoberfläche kommt. Da die Graphenlage nur schwach an die darunterliegende Zwischenlage gebunden ist, kann davon ausgegangen werden, dass sie in Richtung dieser Schicht gedrückt wird. Außerdem ist es möglich, dass der Metallspitzencluster durch die repulsiven Kräfte verformt wird.

Im Folgenden wird die Stärke und der Verlauf der repulsiven Kraft  $F_{\text{rep.}}$  abgeschätzt. Eine Möglichkeit, den Anteil der repulsiven Kraft in der  $F_z(z)$ -Kurve zu ermitteln, wäre, die angepasste Kurve für die langreichweiten Kräfte (grüne Kurve in Abb. 5.18 a) von der experimentellen Kurve abzuziehen. Diese Methode wird vielfach verwendet [66, 93]. Sie hat allerdings den Nachteil, dass die Stärke der repulsiven Kraft stark vom genauen Verlauf der Anpassungskurve der langreichweiten Anziehung abhängt. Eine kleine Änderung in deren Steigung führt zu einer großen



**Abbildung 5.18.:** a)  $F_z(z)$ -Kurven über einem Zentrum und einer Ecke eines Hexagons; die Positionen, an denen die Kurven aufgezeichnet wurden sind in dem eingefügten Bild gezeigt. Die Anpassungskurve (rot) beschreibt die Summe aus einer exponentiell ansteigenden Kraft und der van-der-Waals-Kraft einer pyramidalen Spitze mit Öffnungswinkel von  $\alpha = 61^\circ$ . Die grüne Kurve zeigt den Verlauf der langreichweiten Kraft. Die restlichen Anpassungsparameter sind:  $F_0 = 1 \text{ nN}$ ,  $\lambda_{\text{rep}} = 25 \text{ pm}$ ,  $z_1 = -94 \text{ pm}$ . b) Abstandsverhalten der repulsiven Kraft  $F_{\text{rep}}$  über dem Zentrum. Die repulsive Kraft ergibt sich aus der Integration der Differenz (grün) zwischen der kompletten  $k_{\text{SP}}(z)$ -Kurve (schwarz) und der roten Kurve, die den langreichweiten Kraftanteil näherungsweise beschreibt. An die  $F_{\text{rep}}(z)$ -Kurve wird eine Gerade angepasst:  $F_{\text{lin.}} = -k_G \cdot (z - z')$ , mit  $k_G = 4,6 \text{ N/m}$  und  $z' = 60 \text{ pm}$ .

Änderung in der repulsiven Kraft. Aus diesem Grund wird eine alternative Methode verwendet, mit der eine untere Schranke für die repulsive Kraft  $F_{\text{rep}}$  bestimmt werden kann (siehe Abb. 5.18 b). Die tatsächliche Abstoßung ist wahrscheinlich größer.

Die Berechnung von  $F_{\text{rep}}$  erfolgt mit Hilfe der  $k_{\text{SP}}(z)$ -Kurve über dem Zentrum, welche durch Entfalten des gemittelten Kraftgradienten  $\langle k_{\text{SP}} \rangle$  gewonnen wird (schwarze Kurve in eingefügtem Graph). Für Abstände größer als der Abstand des Minimums im Kraftgradienten ( $z > z_{\min}$ ) werden nur langreichweite attraktive Kräfte detektiert. Der Grund dafür ist, dass das Minimum im Kraftgradienten bei dem Abstand auftritt, bei dem die repulsive Kraft einsetzt und sich dadurch die Krümmung der Kraftkurve ändert (Minimum im Kraftgradienten = Wendepunkt in der Kraft). Für kleinere Abstände ( $z \leq z_{\min}$ ) wird angenommen, dass der Kraftgradient der langreichweite Anziehung konstant ist und den Wert im Minimum beibehält (rote Kurve in Abb. 5.18 b). Dies bedeutet, dass die Anziehung für kleiner werdende Abstände als Gerade mit der Steigung am Wendepunkt abgeschätzt wird. Aus der Differenz der beiden Kurven (grüne Kurve) erhält man nach der Integration die  $F_{\text{rep}}(z)$ -Kurve.

Für Abstände kleiner als 30 pm zeigt diese in guter Näherung einen linearen Anstieg und kann mit einer Geraden der Form  $F_{\text{lin.}} = -k_G \cdot (z - z')$  (blau) angepasst werden. Die

## 5.4. Messung mit CO-Spitze

---

Steigung der Geraden beträgt  $k_G = -4,6 \text{ N/m}$  und die Nullstelle liegt bei  $z' = 60 \text{ pm}$ . Dies bedeutet, dass sich das Spitzen-Proben-System in diesem Abstandsbereich wie eine Feder mit einer Federhärte  $k_G$  verhält.

### 5.4.5. Analyse und Diskussion der höheren Harmonischen

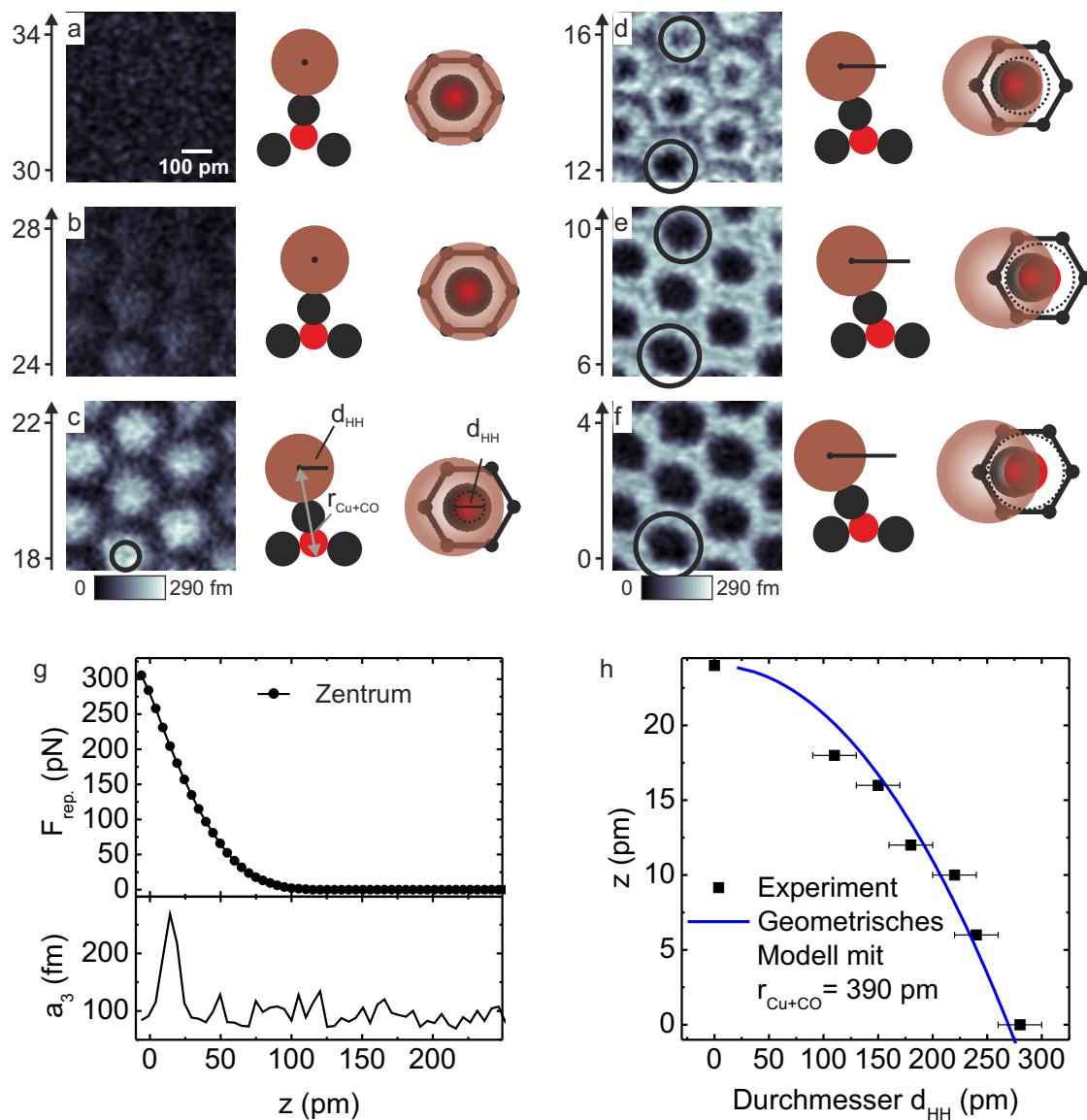
Für Abstände, bei denen die Kontrastinversion im Kraftgradienten auftritt ( $z \leq 24 \text{ pm}$ ), misst man bei der dritten Harmonischen ( $a_3$ ) der Grundschwingung des Federbalken ein Signal (vgl. Abschnitt 5.14). Bei einem Abstand von  $z \approx 24 \text{ pm}$  wird  $a_3$  im Zentrum des Hexagons detektiert (5.19 a-c). Verringert man den Abstand werden in den  $a_3$ -Karten Ringe um das Zentrum (5.19 d-e).

In Abbildung 5.19 ist die Entstehung der Ringe in den Karten von  $a_3$  erläutert. Diese treten auf, da  $a_3$  nur in einem kleinen Abstandsbereich mit einer Breite von etwa 20 pm detektiert wird (5.19 g). Die Kurve in 5.19 g ist im Zentrum des Hexagons aufgenommen und zeigt, dass das Signal bei einer Abstoßung von etwa  $F_{\text{rep.}} = 150 \text{ pN}$  ansteigt und für  $F_{\text{rep.}} > 200 \text{ pN}$  wieder abnimmt. Berücksichtigt man die laterale Verbiegung der CO-Spitze, kann die Entstehung der Ringe durch eine einfache geometrische Beziehung erklärt werden. Dabei werden die Atome als harte Kugeln angenommen. Das Signal in  $a_3$  ist maximal, wenn die Kupferspitze zum Zentrum des Hexagons einen absoluten Abstand  $r_{\text{Cu+CO}}$  hat (siehe Illustrationen in 5.19). Für  $z = 24 \text{ pm}$  wird  $a_3$  im Zentrum detektiert. Verringert man den vertikalen Abstand  $z$ , wird  $r_{\text{Cu+CO}}$  bei einem lateralen Abstand  $d_{\text{HH}}$  des Kupferatoms vom Zentrum erreicht, der sich durch

$$\frac{d_{\text{HH}}}{2} = \sqrt{r_{\text{Cu+CO}}^2 - (24 \text{ pm} - z)^2} \quad (5.5)$$

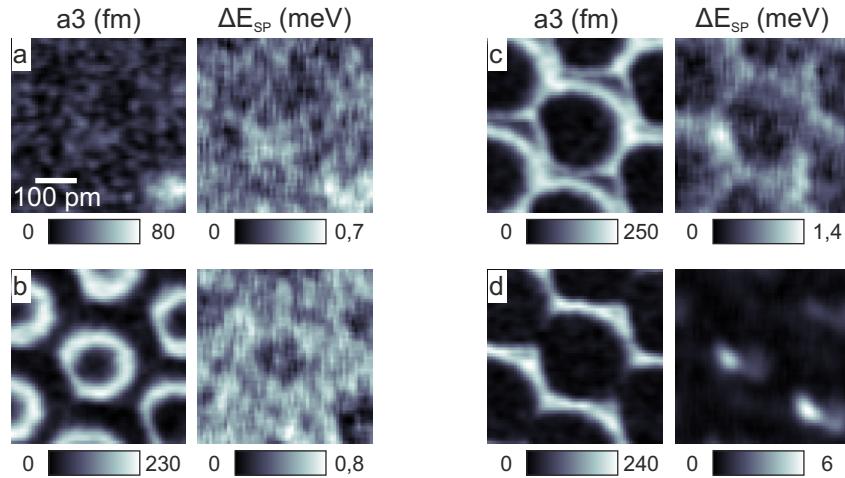
berechnet. Daher treten in den  $a_3$ -Karten Ringe mit einem Durchmesser von  $d_{\text{HH}}$  auf. In Abbildung 5.19 h ist  $z$  gegen die aus den Karten ausgemessenen Ringdurchmesser  $d_{\text{HH}}$  aufgetragen. Die blaue Linie stellt die Kurve in Gleichung 5.5 dar. Durch Anpassung der Kurve an die experimentellen Daten wurde für  $r_{\text{Cu+CO}}$  ein Wert von  $390 \pm 20 \text{ pm}$  bestimmt. Dieser ist etwas größer als die theoretische Länge der CO-Spitze, welche sich aus  $d_{\text{Cu-C}} = 187 \text{ pm}$ ,  $d_{\text{C-O}} = 115 \text{ pm}$  [109] und  $r_{\text{O}} = 66 \text{ pm}$  [111] zu 368 pm berechnet.

Bei der Aufnahme des Datensatzes in Abbildung 5.14 wurde festgestellt, dass die Anregung zunimmt, sobald ein Signal in  $a_3$  beobachtet wird. Da die Anregung in vielen Fällen durch die Detektion des Tunnelstroms beeinflusst wird, wurde ein weiterer Datensatz von einem kleineren Ausschnitt ( $420 \times 420 \text{ pm}^2$ ) aufgenommen, bei dem



**Abbildung 5.19.:** Karten der Amplitude  $a_3$  für die Abstände  $z = 30$  (a), 24 (b), 18 (c), 12 (d), 6 (e) und 0 pm (f). Der Abstand bezieht sich auf die unteren Kante der Karten. Da der Probenausschnitt leicht verkippt ist, ist die Spitze an der oberen Kante circa 4 pm weiter entfernt. Die Grafik neben jeder Karte illustriert, warum der Durchmesser  $d_{\text{HH}}$  der Kreise in  $a_3$  mit kleiner werdendem Abstand zunimmt. g) Die Ringe entstehen, weil  $a_3$  nur in einem engen Abstandsbereich detektiert wird. Zudem ist die  $F_{\text{rep.}}(z)$ -Kurve aus (5.18) dargestellt. In (h) ist  $z$  gegen  $d_{\text{HH}}$  aufgetragen. Die Zunahme der Radien lässt sich gut mit der geometrischen Beziehung  $z = 24 \text{ pm} - \sqrt{r_{\text{Cu+CO}}^2 - (d_{\text{HH}}/2)^2}$  für  $r_{\text{Cu+CO}} = 390 \text{ pm}$  beschreiben.

## 5.4. Messung mit CO-Spitze



**Abbildung 5.20.:** Karten der Amplitude  $a_3$  und des Energieverlusts pro Zyklus  $\Delta E_{SP}$  für die Abstände  $z = 28$  (a),  $16$  (b),  $6$  (c) und  $-2$  pm (d). Die Karten zeigen einen kleineren Ausschnitt als die Karten in Abb. 5.14 und die Tunnelspannung wurde bei diesem Datensatz auf Null gesetzt.

die Tunnelspannung auf Null gesetzt wurde. Zusätzlich wurde die Abtastgeschwindigkeit verringert, um das Signal/Rausch-Verhältnis zu erhöhen. In Abbildung 5.20 sind vier Karten bei unterschiedlichen Abständen gezeigt. Da auch ohne Tunnelstrom ein Signal in  $a_3$  detektiert wird, kann ausgeschlossen werden, dass das Auftreten von  $a_3$  ein Artefakt der Tunnelstrommessung ist. Die Karten des Energieverlusts  $\Delta E_{SP}$  zeigen das gleichzeitig aufgezeichnete Anregungssignal. Dieses wurde mit Hilfe von Gleichung 2.16 in einen Energieverlust  $\Delta E_{SP}$  pro Zyklus als Folge der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe umgerechnet. Die  $\Delta E_{SP}$ -Karten zeigen, dass der Federbalken Energie verliert, sobald ein starkes Signal in  $a_3$  detektiert wird. Dies bedeutet, dass das Auftreten von  $a_3$  mit einer Hysterese in den Kraft-Abstandskurven zwischen Annähern und Zurückziehen der Spitze verbunden ist.

Zusätzlich ist zu bemerken, dass in den  $a_3$ -Karten bei  $V_{\text{Probe}} = 0$  V, die Bildmerkmale schärfere erscheinen als in Abbildung 5.14. Ein möglicher Grund dafür ist, dass das CO-Molekül an der Spitze durch den Tunnelstrom zu Vibrationen angeregt wird [87, 154], wodurch sich die laterale Auflösung verringert.

Für das Auftreten von  $a_3$  sind mehrere Ursachen denkbar:

- Eine plötzliche Änderung der Bindung des CO-Moleküls an die Metallspitze aufgrund der starken Abstoßung zwischen Spitze und Probe. Dies hätte eine abrupte Änderung im Potential zwischen Spitze und Probe zur Folge.
- Ein "Durchrutschen" des Sauerstoffatoms durch das Graphengitter im Zentrum

würde eine starke Verringerung der Abstoßung zur Folge haben.

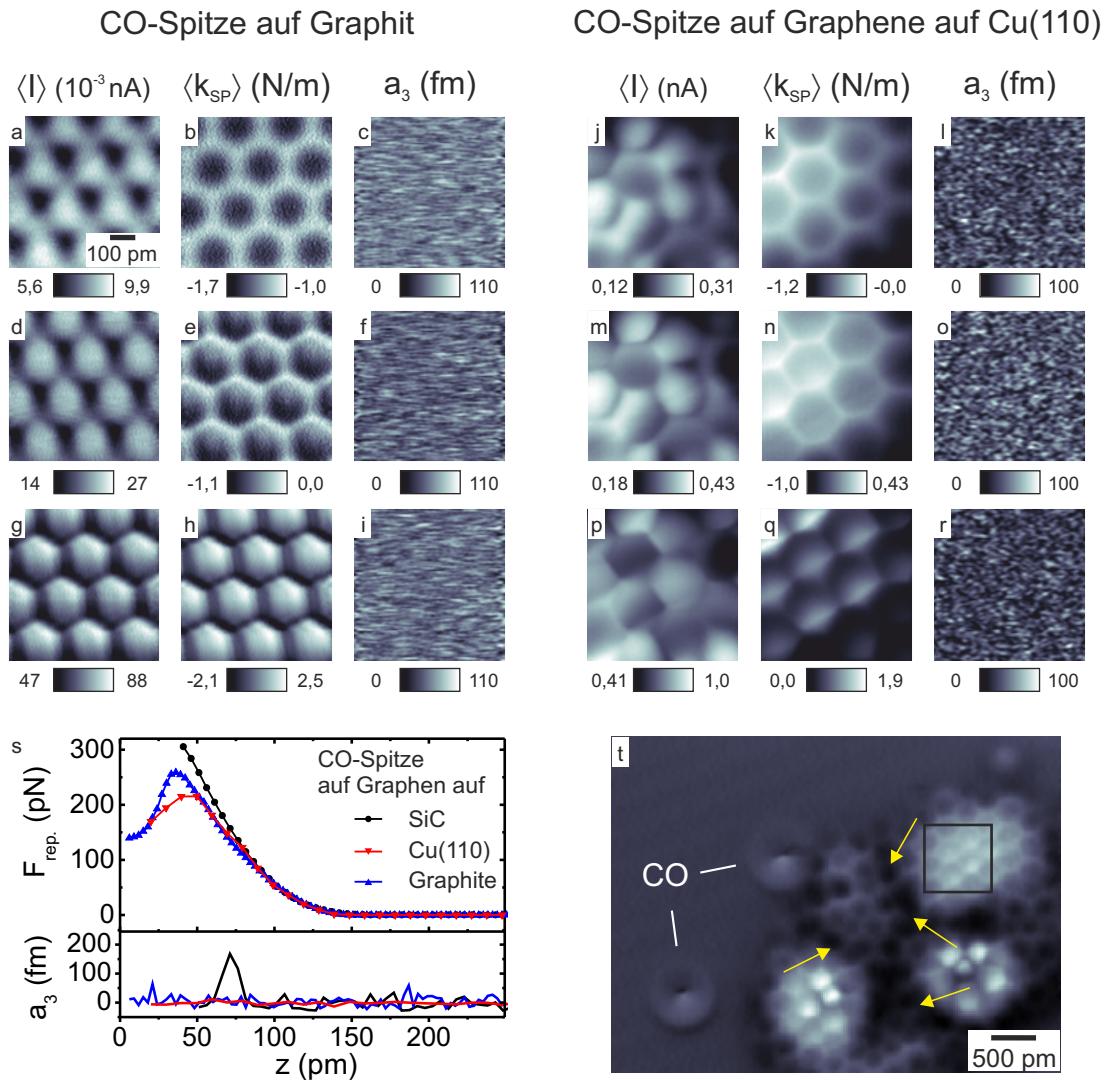
- Die Graphenlage bindet an die darunterliegende Zwischenlage, wodurch sich abrupt der Abstand zwischen beiden Schichten verringert. Als Folge spürt die CO-Spitze plötzlich eine viel geringere Abstoßung.

Die ersten beiden Effekte sollten ebenfalls bei Messungen mit CO-Spitze auf Graphit oder auf Monolagen Graphen auf Kupfer auftreten.

**Messungen mit CO-Spitze auf Graphit und Graphen/Cu(110)** Für die Messungen auf Graphit wurde ein Kristall aus hoch-orientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) verwendet, welcher außerhalb der Vakuumkammer gespalten und im UHV durch Heizen bei circa 120 °C gereinigt wurde. Die CO-Spitze wurde, wie bei den Messungen auf Graphen auf SiC, von der CO/Cu(111)-Oberfläche aufgenommen und dann die Cu(111)-Probe gegen die Graphitprobe ausgetauscht (vgl. Abschnitt 5.12). Die Messungen auf der Monolage Graphen wurden auf einer Graphenflocke durchgeführt, die Florian Pielmeier bei Messungen mit einer CO-Spitze auf der Cu(110)-Oberfläche fand [155]. Diese hat sich wahrscheinlich beim Heizen der Probe gebildet, da dabei Kohlenstoff aus dem Festkörper an die Oberfläche diffundiert. In Abbildung 5.21 t ist ein Übersichtsbild der Graphenflocke gezeigt. Ihre Form und die Tatsache, dass sie an einigen Stellen an die Kupferoberfläche gebunden scheint (gelbe Pfeile), legen nahe, dass es sich um eine Monolage Graphen handelt.

In Abbildung 5.21 a-r sind die  $\langle I \rangle$ -,  $\langle k_{SP} \rangle$ - und  $a_3$ -Karten der beiden Messreihen gezeigt. Die Karten in einer Reihe sind ungefähr beim gleichen Abstand aufgenommen, allerdings wurden unterschiedliche Tunnelspannungen und Amplituden verwendet (siehe Bildunterschrift). In den  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten stellt man in beiden Fällen die gleiche Entwicklung des Kontrastes mit dem Abstand wie bei den Messungen auf Graphen auf SiC fest. Der Unterschied in den Kontrastwerten stammt daher, dass unterschiedliche Amplituden verwendet wurden. Auf Graphit werden außerdem stärkere langreichweitige Kräfte gemessen. Die  $\langle I \rangle$ -Karten der beiden Messungen unterscheiden sich stärker als die  $\langle k_{SP} \rangle$ -Karten. Auf Graphit wird ein deutlich geringerer Strom gemessen, obwohl die Tunnelspannung höher ist. Der Grund hierfür ist, dass Graphit eine sehr geringe Leitfähigkeit senkrecht zu den Ebenen aufweist [156]. Im Gegensatz dazu, ist die Graphenflocke über den Kupferkristall kontaktiert, weshalb ein mehr als zwei Größenordnungen höherer Strom gemessen wird. Auf beiden Oberflächen wird das Strommaximum, wie bei Graphen auf SiC, im Zentrum des Hexagons detektiert.

## 5.4. Messung mit CO-Spitze



**Abbildung 5.21.:** Messungen mit CO-Spitze auf Graphit (a-i) und auf Graphen, das auf Cu(110) gewachsen ist (j-r). Die Karten wurden im ungeregelten Modus bei Abständen von  $z = 59$  (a-c, j-l),  $z = 39$  (d-f, m-o) und  $z = 0$  pm (g-i, p-r) aufgenommen. s)  $F_{\text{rep.}}(z)$ - und  $a_3(z)$ -Kurven für die Messung mit CO-Spitze auf Graphen auf SiC, Graphen auf Cu(110) und Graphit. In  $a_3$  ist der positive Offset abgezogen (vgl. Abb. 5.19 g). Die Messung auf Cu(110) wurde langsamer aufgezeichnet, was zu einem geringeren Rauschen führt. t) Übersichtsbild der Graphenflocke auf Cu(110). Der schwarze Kasten zeigt die Probenstelle an der die Karten (j-r) aufgenommen wurden. Die gelben Pfeile zeigen auf Stellen, an denen die Graphenflocke wahrscheinlich an die Kupferoberfläche gebunden ist. Parameter der Messungen: Graphit:  $V_{\text{Probe}} = -50$  mV,  $A = 20$  pm,  $f_0 = 27631$  Hz,  $k = 1800$  N/m; G/Cu(110):  $V_{\text{Probe}} = -10$  mV,  $A = 50$  pm,  $f_0 = 27846$  Hz,  $k = 1800$  N/m.

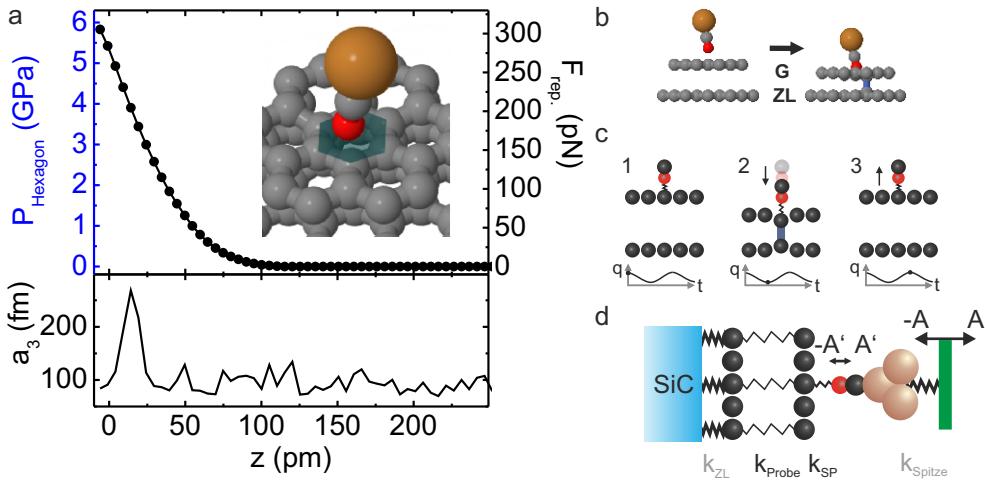
Allerdings erscheinen die Hexagone im Strombild der Graphenflocke sehr unterschiedlich. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Elektronen am Rand und an den Stellen, an denen die Flocke an die Kupferoberfläche gebunden ist, gestreut werden. Dies wird beispielsweise bei Messungen auf Graphennanostreifen beobachtet [5].

Bei beiden Proben wird in den  $a_3$ -Karten und in der  $a_3(z)$ -Kurve in Abbildung 5.21 s kein Signal festgestellt. Die entsprechenden  $F_{\text{rep.}}(z)$ -Kurven sind, wie in Abbildung 5.18 b erläutert, aus einer Kraftgradientenkurve im Zentrum eines Hexagons bestimmt worden. In beiden Fällen werden abstoßende Kräfte zwischen 220 und 270 pN erreicht, welche nur geringfügig niedriger sind als die maximale Abstoßung bei Graphen auf SiC. Daher kann ausgeschlossen werden, dass die anharmonische Schwingung durch Relaxationen an der Spitze oder durch ein "Durchrutschen" des Sauerstoffatoms durch die Graphenlage verursacht wird.

Die  $F_{\text{rep.}}(z)$ -Kurven von Graphen/Cu(110) und Graphit weisen eine etwas geringere Steigung auf als die Kurve auf Graphen/SiC. Dies ist ein Zeichen dafür, dass in beiden Fällen die Federhärte des Spitz-Probe-Systems kleiner ist. Bei Graphit ist dies auf große Anzahl der untereinander schwach gebundenen Graphenlagen zurückzuführen. Bei der Graphenflocke auf Cu(110) erkennt man im Übersichtsbild (5.21 t), dass diese an der Stelle, an der die Karten aufgenommen wurden (schwarzes Quadrat), nach außen gewölbt ist. Daher wird davon ausgegangen, dass die Flocke an dieser Stelle leichter in Richtung der Kupferoberfläche gedrückt werden kann als eine flache Graphenschicht, wie sie bei Graphen auf SiC vorliegt.

**Interlagen-Bindung führt zu anharmonischem Potential** Die Messungen auf Graphit und Graphen auf Cu(110) zeigen, dass das Auftreten der anharmonischen Schwingung nicht durch eine Relaxation der CO-Spitze hervorgerufen wird. Daher wird davon ausgegangen, dass die Ausbildung einer Bindung zwischen Graphen- und Zwischenlage für das Signal in  $a_3$  verantwortlich ist (vgl. Illustration in Abb. 5.22 b). Die Hypothese, dass es zu einer Interlagen-Bindung kommt, wird durch die Stärke der Abstoßung zwischen dem CO-Molekül und der Graphenlage bei dem entsprechenden Abstand bekräftigt. Unter der Annahme, dass sich die repulsive Kraft  $F_{\text{rep.}}$  auf die Fläche eines Hexagons verteilt, kann man einen Druck  $P_{\text{Hexagon}} = F_{\text{rep.}}/A_{\text{Hexagon}}$  berechnen (siehe Abb. 5.22 a). An der Stelle, an der  $a_3$  einsetzt, wirkt ein Druck von  $\approx 3$  GPa auf das Hexagon. Der Wert ist zwar geringer als der Druck, der notwendig ist, um Graphit in Diamant umzuwandeln ( $\approx 12$  GPa) [157, 158], allerdings ist zu beachten, dass  $F_{\text{rep.}}$  nur eine untere Abschätzung für die abstoßende Kraft darstellt

## 5.4. Messung mit CO-Spitze



**Abbildung 5.22.:** a) Die Abstoßung  $F_r(z)$  kann auch als Druck auf die Fläche des Hexagons angegeben werden. b) Der Druck den das CO-Molekül auf die Graphenlage (G) ausübt, führt zu einer Bindung zwischen G und der Zwischenlage (ZL). c) Ein Signal in  $a_3$  wird nur dann detektiert, wenn die Bindung innerhalb eines Schwingungszyklus gebildet (2) und wieder gelöst (3) wird. Durch die Rehybridisierung ( $\text{sp}_2 \rightarrow \text{sp}_3$ ) bewegt sich das Atom aus der Ebene in Richtung der ZL (2). Die G-Lage wird während der Oszillation deformiert, da sie nur schwach an die ZL gebunden ist. d) Die Bindung zwischen G-Lage und ZL stellt daher in dem Spitz-Probe-System, welches als Reihe von gekoppelten Federn betrachtet werden, die Feder mit der kleinsten Steifigkeit dar (vgl. Abschnitt 5.4.4).

und daher der Druck tatsächlich größer ist (vgl. Abschnitt 5.4.4). Außerdem weist die Zwischenschicht eine höhere Rauigkeit und somit eine höhere Reaktivität auf als eine ebene Kohlenstofflage [159]. Deshalb reicht ein geringerer Druck als bei Graphit für das Formen der Bindung aus.

Für die kovalente Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffschichten müssen ein Atom der Graphenlage und eine darunterliegendes Atom in der Zwischenschicht ihren Hybridisierungszustand von  $\text{sp}_2$  zu  $\text{sp}_3$  ändern. Als Folge bewegt sich das Atom der Graphenlage in Richtung der Zwischenlage (5.22 c). Dadurch wird die Abstoßung auf die CO-Spitze stark reduziert und wird möglicherweise sogar attraktiv.

Die Tatsache, dass  $a_3$  nur in einem gewissen Abstandsbereich (siehe Abb. 5.22 a) detektiert wird, deutet darauf hin, dass  $a_3$  nur dann auftritt, wenn sich die Interlagen-Bindung während eines Schwingungszyklus bildet und wieder löst (siehe Abb. 5.22 c). Bei größeren Abständen reicht die repulsive Kraft für die Ausbildung der Bindung nicht aus, bei kleineren Abständen bleibt die Interlagen-Bindung während des kompletten Schwingungszyklus bestehen. Der Anstieg von  $a_3$  bis zu einem Maximum und der anschließende Rückgang auf Null kann folgendermaßen erklärt werden: Mit klei-

ner werdendem Abstand nimmt der Druck und damit die Wahrscheinlichkeit  $p_b$  für die Bildung der Interlagen-Bindung zu. Gleichzeitig nimmt die Wahrscheinlichkeit  $p_l$ , dass die Bindung gelöst wird, mit kleiner werdendem Abstand ab. Das Produkt  $p_b \cdot p_l$  gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Bindung während eines Zyklus gebildet und wieder gelöst wird. Es steigt bis zu einem Maximum an und geht dann wieder auf Null zurück. Anschaulich bedeutet dies, dass das Maximum in  $a_3$  detektiert wird, wenn beispielsweise bei jeder Schwingung die Bindung gebildet und wieder gelöst wird. Trifft dies nur bei jeder zweiten Schwingung zu, so ist die Amplitude von  $a_3$  halb so hoch.

Gleichzeitig mit  $a_3$  wird ein Energieverlust des Federbalken detektiert (siehe Abb. 5.20), der die Folge einer Hysterese im Verlauf der Kraft zwischen Vorwärts- und Rückwärtsbewegung der Spitze während eines Schwingungszyklus. Die Hysterese tritt auf, weil sich der Abstand, bei dem sich die Interlagen-Bindung ausbildet, und der Abstand, bei dem diese wieder gelöst wird, während eines Schwingungszyklus unterscheiden.

**Weiterführende Diskussion von  $a_3$**  Die Ausbildung einer Bindung zwischen der Graphen- und der Zwischenlage kann die Anharmonizität der Schwingung und den damit verbundenen Energieverlust erklären. Allerdings sind einige Aspekte des Signals in  $a_3$  bemerkenswert und werden daher genauer diskutiert:

- Die Tatsache, dass kein Signal in  $a_2$  detektiert wird.
- Der schmale Abstandsbereich in dem  $a_3$  auftritt und
- die große Amplitude von  $a_3$  (siehe Abb. 5.19 g).

Normalerweise würde man erwarten, dass das Signal in  $a_2$  deutlich stärker ist als in  $a_3$ , da die Amplituden der höheren Harmonischen mit steigender Ordnung stark abnehmen [50]. Für eine exponentiell ansteigende Kraft  $F_0 \exp(-z/\lambda)$  mit  $F_0 = 1 \text{ nN}$  und  $\lambda = 25 \text{ pm}$  (vgl. Gl. 5.4) erhält man beispielsweise bei einer maximalen Abstoßung von  $300 \text{ pN}$  zwischen Spalte und Probe, einer Schwingungsamplitude von  $50 \text{ pm}$  und einer Federhärte von  $1800 \text{ N/m}$  nach Gleichung 2.18 Amplituden von  $a_2 = 56 \text{ fm}$ ,  $a_3 = 7 \text{ fm}$  und  $a_4 = 1 \text{ fm}$ .

Die Tatsache, dass ein Signal in  $a_3$  aber keines in  $a_2$  detektiert wird, kann dadurch erklärt werden, dass das Potential, in dem der Federbalken schwingt, keine Terme mit ungeradem Exponenten enthält. Im einfachsten Fall hat es somit die Form:

$$U(z) = \frac{1}{2}kz^2 + \epsilon z^4. \quad (5.6)$$

Dies ist das Potential eines Duffing-Oszillators. Die Lösung der entsprechenden Bewegungsgleichung ist zum Beispiel in Referenz [160] gezeigt. Sie enthält nur Terme proportional zu  $\cos(\omega t)$  und  $\cos(3\omega t)$ , und unterstützt damit unsere Beobachtungen. In Gleichung 5.6 fehlt das Potential  $V_{SP}$ , welches die Wechselwirkung der Probe über den gesamten Abstandsbereich charakterisiert (vgl. Abschnitt 2.2.3), da dieses klein ist im Vergleich zu den anderen zwei Beiträgen.

In der  $a_3(z)$ -Kurve in Abbildung 5.22a erkennt man, dass  $a_3$  nur in einem Abstandsbereich mit einer Breite von 20 pm auftritt. Da sich die Amplitude der dritten Harmonischen aus der Faltung von  $\partial^3 F/dz^3$  mit einer Glockenkurve der Breite  $2A'$  ergibt (siehe Gl 2.18), kann aus der Breite des Signals auf eine maximale Amplitude  $A'$  von 10 pm geschlossen werden. Sie stellt die Abstandsänderung der CO-Spitze zur Graphenlage dar und ist deutlich kleiner als die Schwingungsamplitude des Federbalken  $A = 50$  pm. Der Grund dafür ist, dass die Graphenlage nur schwach an die Zwischenlage gebunden ist und dadurch während der Schwingung deformiert wird. Außerdem ist es auch möglich, dass es in dem Metallspitzencluster oder in der Zwischenlage zu Relaxationen kommt (siehe Abb. 5.22 d). In Abschnitt 5.4.4 wurde eine Federhärte für das Spitze-Probe-System von circa 5 N/m ermittelt. Durch die Relaxationen innerhalb des Oszillationszyklus ist die Abstandsänderung zwischen der Graphenlage und der CO-Spitze deutlich kleiner als die Schwingungsamplitude.

Anhand der maximalen Höhe des Signals in  $a_3$  kann mit Hilfe von Gleichung 2.20 abgeschätzt werden, wie groß die Amplitude  $\hat{F}_3$  des dritten Fouriergliedes der Kraft ist. In der Kurve in Abbildung 5.19 g kann man ein maximales Signal von 160 fm ablesen. Da dies der RMS-Wert der Amplitude ist, erhält man  $a_3^{\max.} = \sqrt{2} \cdot 160$  fm. Die Kraftkomponente  $\hat{F}_3$  hat somit eine maximale Amplitude von  $a_3^{\max.} \cdot 8k = 3,3$  nN ( $k = 1800$  N/m). Dieser Wert ist deutlich höher als die maximale Abstoßung von  $\approx 300$  pN in der  $F_{\text{rep.}}(z)$ -Kurve, die anhand von  $\langle k_{SP} \rangle$  ermittelt wurde (siehe Abb. 5.18 b). Trotzdem zeigt sich im Verlauf von  $F_{\text{rep.}}(z)$  kein Hinweis auf die zusätzliche, sehr starke Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Der Grund ist, dass die Kraftkomponente  $\hat{F}_3$  und damit ihr Kraftgradient, gemittelt über die Schwingungsperiode Null ergibt und damit zu keiner Frequenzverschiebung führt. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass ohne die Detektion der Amplituden der höheren Harmonischen die Ausbildung der Interlagen-Bindung nicht detektiert worden wäre.

## 6. Zusammenfassung

In der Arbeit wird die Abbildung von epitaktischem Graphen mit unterschiedlichen Spitzen untersucht. Insbesondere wurde analysiert, welche Spitzen geeignet sind, um das Graphengitter mit hoher Auflösung und wahrheitsgetreu abzubilden. Es wurden drei Arten von Spitzen verwendet: uncharakterisierte und charakterisierte Metallspitzen und eine CO-Spitze.

Die Charakterisierung der Metallspitzen erfolgte mit Hilfe eines CO-Moleküls auf der Cu(111)-Oberfläche. In Referenz [18] wurde gezeigt, dass man dadurch die Orientierung des Spitzenclusters bestimmen kann. Im vierten Kapitel wird untersucht, ob sich diese Methode auch zur chemischen Identifizierung des Spitzenatoms eignet. Dazu wurden Sensoren mit Kupferspitzen verwendet und deren Spitzenapex wiederholt durch Berühren der Kupferoberfläche modifiziert und über einem CO-Molekül charakterisiert. Wie bei Wolfram beobachtet man drei hoch-symmetrische Spitzenbilder: zwei rotationssymmetrische Spitzen, eine mit starker, eine mit schwacher Anziehung im Zentrum und eine zweifach symmetrische Spitze mit der Form eines "Hausdaches". Mit Hilfe eines Modells konnten die Spitzen den  $\langle 100 \rangle$ -,  $\langle 111 \rangle$ - beziehungsweise  $\langle 110 \rangle$ -Orientierungen des Kupfer fcc-Kristalls zugeordnet werden. In dem Modell wird die Elektronenhülle des Spitzenatoms anhand von ungleich gefüllten 3d-Orbitalen beschrieben und die negative Ladung der Hülle wird durch eine positive Punktladung im Zentrum ausgeglichen. Die Wechselwirkung zwischen Spitzenatom und Dipol des CO-Moleküls wird elektrostatisch berechnet.

Die Resultate für die Kupferspitzen wurden mit Ergebnissen für Wolfram- und Eisenspitzen verglichen. Die Eisendaten zeigen die gleichen Symmetrien wie Wolfram und werden daher den drei hoch-symmetrischen Orientierungen eines bcc-Kristalls zugeordnet. Der Vergleich der  $F_z(z)$ -Kurven der rotationssymmetrischen Spitzen, aufgenommen im Zentrum des CO-Moleküls, zeigt, dass die Cu $\langle 100 \rangle$ - und Cu $\langle 111 \rangle$ -Spitzen von den W $\langle 100 \rangle$ - und Fe $\langle 100 \rangle$ -Spitzen anhand ihrer Kraftminima unterschieden werden können. W $\langle 100 \rangle$ - und Fe $\langle 100 \rangle$ -Spitzen sind hingegen nicht unterscheidbar. Die Cu $\langle 110 \rangle$ -Spitzen können anhand der Symmetrie von den W(Fe) $\langle 110 \rangle$ -, W(Fe) $\langle 111 \rangle$ -

---

Spitzen differenziert werden. Dies bedeutet, dass eine Kontamination von Wolfram- oder Eisenspitzen mit Kupfer in jedem Fall identifiziert werden kann.

Außerdem wurden auch zwei CO-Spitzen, die an eine Kupfer- und an eine Wolframspitze adsorbiert waren, über einem CO-Molekül auf der Cu(111)-Oberfläche charakterisiert. Da die  $F_z(z)$ -Kurven beider CO-Spitzen über einen großen Abstandsbereich gleich verlaufen, wurde darauf geschlossen, dass die laterale Steifigkeit der CO-Spitze kaum durch das Material des Spitzenatoms beeinflusst wird.

Im fünften Kapitel wurden die Messungen mit den drei unterschiedlichen Spitzen auf epitaktischem Graphen auf SiC vorgestellt und diskutiert. Bei den Messungen mit uncharakterisierten Metallspitzen wurde eine große Variation im Abbildungsverhalten festgestellt. Generell wurde allerdings bei allen uncharakterisierten Spitzen bei großen Abständen atomarer Kontrast aufgrund von repulsiven Kräften, eine laterale Verschiebung des Graphengitters mit dem Abstand und eine Barriere beziehungsweise Schulter in den  $F_z(z)$ -Kurven beobachtet. Im weiteren Verlauf der Messungen zeigte sich, dass die uncharakterisierten Metallspitzen in allen Fällen mit organischen Molekülen oder Graphenflocken bedeckt sind, die während großflächiger Übersichtsaufnahme von der Graphenoberfläche aufgesammelt wurden. Eine solche Spalte wurde nach der Messung auf Graphen über einem CO-Molekül abgebildet und das Spitzenbild zeigte eindeutig ein organisches Molekül oder eine Graphenflocke.

Aufgrund der starken Variationen in den Ergebnissen mit den uncharakterisierten Spitzen wurde mit zwei charakterisierten Metallspitzen gemessen, welche als Cu⟨100⟩ und verkippte Cu⟨110⟩-Spitze identifiziert wurden. Beide Spitzen zeigten ein vollkommen unterschiedliches Abbildungsverhalten. Mit der Cu⟨100⟩-Spitze konnte die Oberfläche bei kleinen Abständen nicht stabil abgebildet werden und es konnte kein atomarer Kontrast im AFM erzielt werden. Die Cu⟨110⟩-Spitze zeigte bis zu kleinen Abständen stabilen atomaren Kontrast im AFM. Der Unterschied wurde mit einer unterschiedlichen Reaktivität der Spitzen begründet. Bei den STM- und AFM-Bildern, die mit der Cu⟨110⟩-Spitze aufgenommen wurden, erschienen die Kohlenstoffatome unterschiedlich, obwohl es sich um eine Monolage Graphen handelt, bei der alle Atome gleichartig sind. Der Unterschied im Kontrast wurde als Artefakt interpretiert, der sich durch die Abbildung der Graphenoberfläche mit der ausgedehnten Elektronenwolke der Cu⟨110⟩-Spitze ergibt. Eine Simulation, bei der das Graphengitter mit dem Spitzenbild gefaltet wurde, bekräftigte diese These und zeigt, dass die tatsächliche Position der Atome von der Position in den Bildern abweicht. Dies zeigt, dass Metallspitzen das Graphengitter wahrscheinlich nicht wahrheitsgetreu abbilden können.

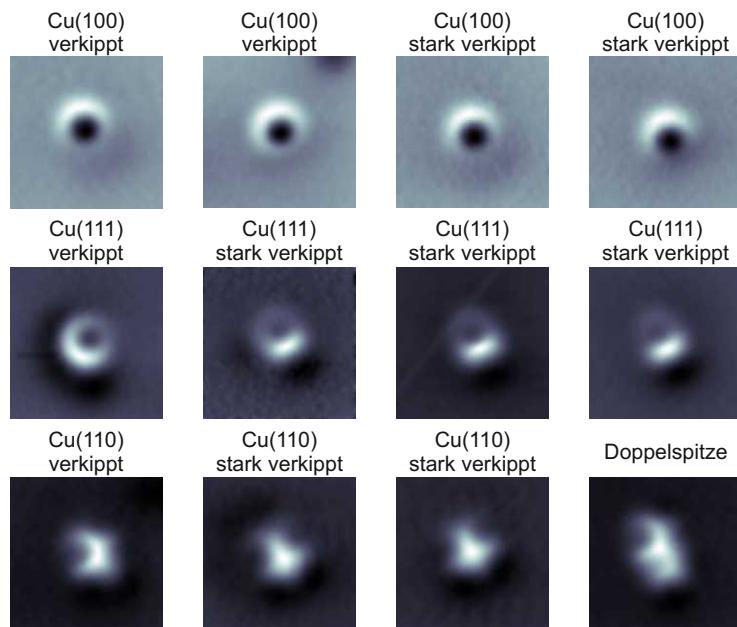
Aus diesem Grund wurde zusätzlich mit einer CO-Spitze auf der Graphenoberfläche gemessen. Der Kontrast in den STM-Bildern deckt sich mit den Ergebnissen, die bei STM-Messungen mit CO-Spitzen auf Molekülen erzielt wurden. Allerdings wurde in unserem Fall eine Verkippung des CO-Moleküls berücksichtigt, wodurch sich eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergibt. In den AFM-Bildern wurden drei Abbildungsbereiche beobachtet: Bei großen Abständen zeigt sich repulsiver Kontrast, der auf Pauli Abstoßung zurückgeführt wird, und die  $\pi$ -Bindungen erscheinen realistisch breit. Im zweiten Abstandsbereich erscheinen die  $\pi$ -Bindungen durch eine Verbiegung des CO-Moleküls unrealistisch schmal. Es wurde gezeigt, dass die Verbiegung korrigiert werden kann und man daraus eine laterale Federhärte von  $k_{CO} = 0,67 \text{ N/m}$  für die CO-Spitze ermitteln kann. Bei kleinen Abständen der CO-Spitze zur Graphenoberfläche zeigt sich eine Kontrastinversion, die sich durch eine Fixierung des CO-Moleküls im Zentrum erklären lässt. Im Zentrum kann die Spitze dadurch die größte Kraft auf die Graphenlage ausüben. In diesem Abbildungsbereich wird außerdem ein Signal in der dritten Harmonischen ( $a_3$ ) der Schwingung beobachtet. Die Bilder von  $a_3$  zeigen konzentrische Ringe um die Zentren der Hexagone, welche durch ein einfaches geometrisches Modell erklärt werden können. Um die Ursache von  $a_3$  zu erörtern, wurden zusätzlich Messungen mit CO-Spitze auf Graphit und auf einer Graphenflocke auf Cu(110) durchgeführt. Mit deren Hilfe konnte eine Relaxation an der Spitze als Ursache von  $a_3$  ausgeschlossen werden. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Ausbildung einer Bindung zwischen der Graphenlage und der Zwischenlage für das Signal in  $a_3$  verantwortlich ist. Die Detektion von  $a_3$  in einem sehr engen Abstandsbereich von circa 20 pm legt nahe, dass die anharmonischen Schwingung auftritt, wenn die Bindung zwischen den Lagen während eines Schwingungszyklus gebildet und dann wieder gelöst wird. Der Druck der CO-Spitze auf die Graphenoberfläche beträgt dabei mindestens 3 GPa.

Abschließend kann man sagen, dass Metallspitzen aufgrund der ausgedehnten Elektronenhülle und der Reaktivität des Spitzenatoms für die wahrheitsgetreu Abbildung von Graphen nicht geeignet sind. CO-Spitzen hingegen liefern in einem gewissen Abstandsbereich ein realistisches Bild der Oberfläche. Aus diesem Grund werden diese vornehmlich für die Abbildung von Kohlenstoffstrukturen verwendet.



# A. Anhang

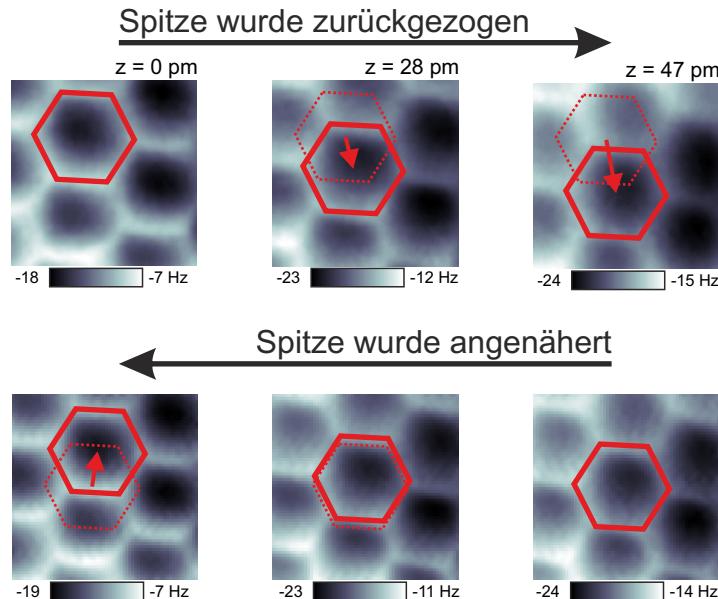
## A.1. Weitere COFI-Bilder von Kupferspitzen



**Abbildung A.1.:** Weitere Beispiel für COFI-Bilder von Kupferspitzen. Die Größe der Bilder beträgt  $1,5 \times 1,5 \text{ nm}^2$ .

In Abbildung A.1 sind weitere Beispiele von COFI-Bildern von Kupferspitzenatomen gezeigt. Die Spitzenbilder zeigen Spitzen, die unterschiedlich stark zu der  $\langle 100 \rangle$ - (1. Reihe)  $\langle 111 \rangle$ - (2. Reihe), oder  $\langle 110 \rangle$ -Richtung (Reihe 3) verkippt sind. Beim letzten Spitzenbild zeigen sich zwei zueinander verschobene Bilder einer  $\langle 110 \rangle$ -Spitze. Da-her wird angenommen, dass diese Bild mit einer Doppelspitze aufgenommen wurde. Doppel- oder Mehrfachspitzen können nicht nur anhand des COFI-Bildes identifi-ziert werden. Das Minimum im Tunnelstrombild ist in diesem Fall nicht kreisförmig, sondern erscheint in die Länge gezogen und vergrößert.

## A.2. Verschiebung des Graphengitter mit uncharakterisierten Spitzen



**Abbildung A.2.:** Verschiebung des Graphengitters bei Messungen mit einer uncharakterisierten Spalte. 1. Reihe:  $\Delta f$ -Karten bei verschiedenen Abständen. Der Abstand zwischen Spalte und Probe wurde dabei sukzessive vergrößert. Das Hexagon mit den durchgezogenen Linien markiert die Position eines ausgewählten Sechsecks in dem Bild. Das Hexagon mit gepunkteten Linien gibt die Position des ausgewählten Hexagons im ersten Bild der Messreihe wieder. Der Pfeil gibt die Richtung und die Stärke der Verschiebung an. Über ein Distanz von  $\Delta z = 47$  pm wird eine laterale Verschiebung von  $\approx 180$  pm festgestellt. 2. Reihe: Um laterale Drift als Ursache auszuschließen, wurde nach Fertigstellung des Datensatzes in Reihe 1 ein zweiter Datensatz aufgenommen, bei dem die Spalte schrittweise an die Probe angenähert wurde. In diesem Fall ergibt sich eine Verschiebung in etwa in die entgegengesetzte Richtung. Allerdings ist die Stärke der Verschiebung und die Richtung nicht exakt gleich.

In Abschnitt 5.2 wird darauf hingewiesen, dass mit uncharakterisierten Spitzen, die wahrscheinlich in allen Fällen mit Graphenflocken bedeckt waren, eine laterale Verschiebung des atomaren Gitters beobachtet wurde. In Abbildung A.2 ist die Verschiebung des Gitters bei der Abbildung mit solch einer uncharakterisierten Spalte gezeigt. Bei dieser Messreihe wurde außerdem sichergestellt, dass die Verschiebung nicht auf einer lateralen Drift zwischen Spalte und Probe beruht.

Dazu wurden zuerst mehrere  $\Delta f$ -Karten aufgenommen, wobei nach jeder Karte der Abstand zwischen Spalte und Probe vergrößert wurde. Anschließend wurde der gleiche Probenbereich mit der gleichen Spalte nochmals abgetastet. In dieser Messreihe wurde

die Spitze nach jeder Karte an die Probe angenähert. Beim Zurückziehen ergab sich eine laterale Verschiebung von  $\approx 180\text{ pm}$  von links oben nach rechts unten. Beim Annähern wurde eine Verschiebung nach rechts oben festgestellt, allerdings betrug diese nur etwa  $\approx 120\text{ pm}$ . Da sich das Gitter beim Zurückziehen nach unten und beim Annähern nach oben bewegte, kann laterale Drift als Ursache ausgeschlossen werden. Falls Drift für die Verschiebung verantwortlich wäre, dürfte sich die Richtung der Verschiebung sich ändern, da die Drift nicht plötzlich ihre Richtung verändert.

Der Unterschied in der Stärke der Verschiebung und die Tatsache, dass die Bewegung des Gitter nicht genau in die entgegengesetzte Richtung erfolgt, kann durch eine laterale Drift zwischen Spitze und Probe nach rechts unten erklärt werden.



# Literatur

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel. “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy”. *Physical Review Letters* **49**, S. 57–61 (1982), DOI: [10.1103/PhysRevLett.49.57](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.57).
- [2] G. Binnig und C. F. Quate. “Atomic Force Microscope”. *Physical Review Letters* **56**, S. 930–933 (1986), DOI: [10.1103/PhysRevLett.56.930](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930).
- [3] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth und G. Meyer. “The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy”. *Science* **325**, S. 1110–4 (2009), DOI: [10.1126/science.1176210](https://doi.org/10.1126/science.1176210).
- [4] L. Gross *et al.*. “Bond-order discrimination by atomic force microscopy”. *Science* **337**, S. 1326–9 (2012), DOI: [10.1126/science.1225621](https://doi.org/10.1126/science.1225621).
- [5] J. van der Lit *et al.*. “Suppression of electron-vibron coupling in graphene nanoribbons contacted via a single atom”. *Nature communications* **4**, S. 2023 (2013), DOI: [10.1038/ncomms3023](https://doi.org/10.1038/ncomms3023).
- [6] J. Welker, A. J. Weymouth und F. J. Giessibl. “The influence of chemical bonding configuration on atomic identification by force spectroscopy”. *ACS Nano* **7**, S. 7377–82 (2013), DOI: [10.1021/nn403106v](https://doi.org/10.1021/nn403106v).
- [7] G. Binnig, H. Fuchs, C. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll und E. Tosatti. “Energy-Dependent State-Density Corrugation of a Graphite Surface as Seen by Scanning Tunneling Microscopy”. *Europhysics Letters (EPL)* **1**, S. 31–36 (1986), DOI: [10.1209/0295-5075/1/1/005](https://doi.org/10.1209/0295-5075/1/1/005).
- [8] S.-I. Park und C. F. Quate. “Tunneling microscopy of graphite in air”. *Applied Physics Letters* **48**, S. 112 (1986), DOI: [10.1063/1.96968](https://doi.org/10.1063/1.96968).
- [9] D. Tománek *et al.*. “Theory and observation of highly asymmetric atomic structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite”. *Physical Review B* **35**, S. 7790–7793 (1987), DOI: [10.1103/PhysRevB.35.7790](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.7790).

- [10] E. Stolyarova *et al.* “High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface”. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **104**, S. 9209–12 (2007), DOI: [10.1073/pnas.0703337104](https://doi.org/10.1073/pnas.0703337104).
- [11] H. Hölscher, W. Allers, U. D. Schwarz, A. Schwarz und R. Wiesendanger. “Interpretation of ”true atomic resolution“ images of graphite (0001) in non-contact atomic force microscopy”. *Physical Review B* **62**, S. 6967–6970 (2000), DOI: [10.1103/PhysRevB.62.6967](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.6967).
- [12] S. Hembacher, F. J. Giessibl, J. Mannhart und C. F. Quate. “Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy”. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **100**, S. 12539–42 (2003), DOI: [10.1073/pnas.2134173100](https://doi.org/10.1073/pnas.2134173100).
- [13] M. Ashino, A. Schwarz, T. Behnke und R. Wiesendanger. “Atomic-Resolution Dynamic Force Microscopy and Spectroscopy of a Single-Walled Carbon Nanotube: Characterization of Interatomic van der Waals Forces”. *Physical Review Letters* **93**, S. 136101 (2004), DOI: [10.1103/PhysRevLett.93.136101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.136101).
- [14] Z. Sun, M. P. Boneschanscher, I. Swart, D. Vanmaekelbergh und P. Liljeroth. “Quantitative Atomic Force Microscopy with Carbon Monoxide Terminated Tips”. *Physical Review Letters* **106**, S. 046104 (2011), DOI: [10.1103/PhysRevLett.106.046104](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.046104).
- [15] M. Ondráček, P. Pou, V. Rozsíval, C. González, P. Jelínek und R. Pérez. “Forces and Currents in Carbon Nanostructures: Are We Imaging Atoms?”. *Physical Review Letters* **106**, S. 176101 (2011), DOI: [10.1103/PhysRevLett.106.176101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.176101).
- [16] M. P. Boneschanscher, J. van der Lit, Z. Sun, I. Swart, P. Liljeroth und D. Vanmaekelbergh. “Quantitative atomic resolution force imaging on epitaxial graphene with reactive and nonreactive AFM probes”. *ACS Nano* **6**, S. 10216–21 (2012), DOI: [10.1021/nn3040155](https://doi.org/10.1021/nn3040155).
- [17] S. Hembacher, F. J. Giessibl und J. Mannhart. “Force microscopy with light-atom probes”. *Science* **305**, S. 380–3 (2004), DOI: [10.1126/science.1099730](https://doi.org/10.1126/science.1099730).
- [18] J. Welker und F. J. Giessibl. “Revealing the angular symmetry of chemical bonds by atomic force microscopy”. *Science* **336**, S. 444–9 (2012), DOI: [10.1126/science.1219850](https://doi.org/10.1126/science.1219850).

- [19] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Hrsg. von M. Lapp, J.-i. Nishizawa, B. B. Snavely, H. Stark, A. C. Tam und T. Wilson. 1. Aufl. Oxford University Press, 1993, S. 412.
- [20] L. Limot, J. Kröger, R. Berndt, A. Garcia-Lekue und W. A. Hofer. “Atom Transfer and Single-Adatom Contacts”. *Physical Review Letters* **94**, S. 126102 (2005), DOI: [10.1103/PhysRevLett.94.126102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.126102).
- [21] J. Bardeen. “Tunnelling from a Many-Particle Point of View”. *Physical Review Letters* **6**, S. 57–59 (1961), DOI: [10.1103/PhysRevLett.6.57](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.6.57).
- [22] J. Tersoff und D. R. Hamann. “Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope”. *Physical Review Letters* **50**, S. 1998–2001 (1983), DOI: [10.1103/PhysRevLett.50.1998](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1998).
- [23] C. J. Chen. “Theory of scanning tunneling spectroscopy”. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **6**, S. 319 (1988), DOI: [10.1116/1.575444](https://doi.org/10.1116/1.575444).
- [24] C. J. Chen. “Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule”. *Physical Review B* **42**, S. 8841–8857 (1990), DOI: [10.1103/PhysRevB.42.8841](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.8841).
- [25] S. Ohnishi und M. Tsukada. “Molecular orbital theory for the scanning tunneling microscopy”. *Solid State Communications* **71**, S. 391–394 (1989), DOI: [10.1016/0038-1098\(89\)90777-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(89)90777-1).
- [26] A. Garcia-Lekue, D. Sanchez-Portal, A. Arnau und T. Frederiksen. “Simulation of inelastic electron tunneling spectroscopy of single molecules with functionalized tips”. *Physical Review B* **83**, S. 155417 (2011), DOI: [10.1103/PhysRevB.83.155417](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.155417).
- [27] L. Gross, N. Moll, F. Mohn, A. Curioni, G. Meyer, F. Hanke und M. Persson. “High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a p-Wave STM Tip”. *Physical Review Letters* **107**, S. 086101 (2011), DOI: [10.1103/PhysRevLett.107.086101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.086101).
- [28] S. Morita, F. J. Giessibl und R. Wiesendanger, Hrsg. *Noncontact Atomic Force Microscopy*. 2. Aufl. NanoScience and Technology. Springer, 2009. DOI: [10.1007/978-3-642-01495-6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-01495-6).
- [29] M. Abramowitz und I. A. Stegun, Hrsg. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, 1965.

- [30] M Guggisberg *et al.*. “Separation of interactions by noncontact force microscopy”. *Physical Review B* **61**, S. 11151–11155 (2000), DOI: [10.1103/PhysRevB.61.11151](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.11151).
- [31] F. London. “Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte”. *Zeitschrift für Physik* **63**, S. 245–279 (1930), DOI: [10.1007/BF01421741](https://doi.org/10.1007/BF01421741).
- [32] H. C. Hamaker. “The London-van der Waals attraction between spherical particles”. *Physica* **4**, S. 1058–1072 (1937), DOI: [10.1016/S0031-8914\(37\)80203-7](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80203-7).
- [33] F. J. Giessibl. “Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy”. *Physical Review B* **56**, S. 16010–16015 (1997), DOI: [10.1103/PhysRevB.56.16010](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.16010).
- [34] J. E. Lennard-Jones. “Cohesion”. *Proceedings of the Physical Society* **43**, S. 461–482 (1931), DOI: [10.1088/0959-5309/43/5/301](https://doi.org/10.1088/0959-5309/43/5/301).
- [35] F. Schwabl. *Quantenmechanik (QM I)*. 6. Aufl. Springer, 2002, S. 430.
- [36] F. J. Giessibl. “Advances in atomic force microscopy”. *Reviews of Modern Physics* **75**, S. 949–983 (2003), DOI: [10.1103/RevModPhys.75.949](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.949).
- [37] P. M. Morse. “Diatom Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels”. *Physical Review* **34**, S. 57–64 (1929), DOI: [10.1103/PhysRev.34.57](https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.57).
- [38] W. Pauli. “Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren”. *Zeitschrift für Physik* **31**, S. 765–783 (1925), DOI: [10.1007/BF02980631](https://doi.org/10.1007/BF02980631).
- [39] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni und G. Meyer. “The mechanisms underlying the enhanced resolution of atomic force microscopy with functionalized tips”. *New Journal of Physics* **12**, S. 125020 (2010), DOI: [10.1088/1367-2630/12/12/125020](https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/12/125020).
- [40] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni und G. Meyer. “A simple model of molecular imaging with noncontact atomic force microscopy”. *New Journal of Physics* **14**, S. 083023 (2012), DOI: [10.1088/1367-2630/14/8/083023](https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/8/083023).
- [41] J. C. Slater. “Atomic Shielding Constants”. *Physical Review* **36**, S. 57–64 (1930), DOI: [10.1103/PhysRev.36.57](https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57).

- [42] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar. "Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity". *Journal of Applied Physics* **69**, S. 668 (1991), DOI: 10.1063/1.347347.
- [43] F. J. Giessibl. "High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork". *Applied Physics Letters* **73**, S. 3956 (1998), DOI: 10.1063/1.122948.
- [44] F. J. Giessibl. "A direct method to calculate tip - sample forces from frequency shifts in frequency - modulation atomic force microscopy". *Applied Physics Letters* **78**, S. 123 (2001), DOI: 10.1063/1.1335546.
- [45] F. J. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An und Y. Hasegawa. "Comparison of force sensors for atomic force microscopy based on quartz tuning forks and length-extensional resonators". *Physical Review B* **84**, S. 125409 (2011), DOI: 10.1103/PhysRevB.84.125409.
- [46] F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher und J. Mannhart. "Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy". *Applied Surface Science* **140**, S. 352–357 (1999), DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00553-4.
- [47] J. E. Sader und S. P. Jarvis. "Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy". *Applied Physics Letters* **84**, S. 1801 (2004), DOI: 10.1063/1.1667267.
- [48] J. Welker, E. Illek und F. J. Giessibl. "Analysis of force-deconvolution methods in frequency-modulation atomic force microscopy.". *Beilstein Journal of Nanotechnology* **3**, S. 238–48 (2012), DOI: 10.3762/bjnano.3.27.
- [49] F. J. Giessibl. "Higher-harmonic atomic force microscopy". *Surface and Interface Analysis* **38**, S. 1696–1701 (2006), DOI: 10.1002/sia.
- [50] U. Dürig. "Relations between interaction force and frequency shift in large-amplitude dynamic force microscopy". *Applied Physics Letters* **75**, S. 433 (1999), DOI: 10.1063/1.124399.
- [51] A. Bettac, J. Koeble, K. Winkler, B. Uder, M. Maier und A. Feltz. "QPlus: atomic force microscopy on single-crystal insulators with small oscillation amplitudes at 5 K". *Nanotechnology* **20**, S. 264009 (2009), DOI: 10.1088/0957-4484/20/26/264009.

- [52] F. J. Giessibl. "Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork". *Applied Physics Letters* **76**, S. 1470 (2000), DOI: 10.1063/1.126067.
- [53] T. T. Tsong. *Atom-Probe Field Ion Microscopy*. Cambridge University Press, 1990. DOI: 10.1017/CBO9780511599842.
- [54] J. P. Ibe *et al.* "On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy". *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **8**, S. 3570 (1990), DOI: 10.1116/1.576509.
- [55] M. Kulakov, I. Luzinov und K. G. Kornev. "Capillary and surface effects in the formation of nanosharp tungsten tips by electropolishing.". *Langmuir* **25**, S. 4462–8 (2009), DOI: 10.1021/la802489b.
- [56] J. Welker. "Höchstauflösende Kraftmikroskopie mit subatomar definierten Bindungszuständen". Doktorarbeit. University of Regensburg, 2012.
- [57] A.-S. Lucier, H. Mortensen, Y. Sun und P. Grütter. "Determination of the atomic structure of scanning probe microscopy tungsten tips by field ion microscopy". *Physical Review B* **72**, S. 235420 (2005), DOI: 10.1103/PhysRevB.72.235420.
- [58] W. Paul, Y. Miyahara und P. Grütter. "Implementation of atomically defined field ion microscopy tips in scanning probe microscopy". *Nanotechnology* **23**, S. 335702 (2012), DOI: 10.1088/0957-4484/23/33/335702.
- [59] J. Falter, G. Langewisch, H. Hölscher, H. Fuchs und A. Schirmeisen. "Field ion microscopy characterized tips in noncontact atomic force microscopy: Quantification of long-range force interactions". *Physical Review B* **87**, S. 115412 (2013), DOI: 10.1103/PhysRevB.87.115412.
- [60] W. C. Elmore. "Electrolytic Polishing". *Journal of Applied Physics* **10**, S. 724 (1939), DOI: 10.1063/1.1707257.
- [61] S. H. Pan, E. W. Hudson und J. C. Davis. "<sup>3</sup>He refrigerator based very low temperature scanning tunneling microscope". *Review of Scientific Instruments* **70**, S. 1459 (1999), DOI: 10.1063/1.1149605.
- [62] A. Bettac. *private Kommunikation*. 2013.

- [63] G. H. Simon, M. Heyde und H.-P. Rust. “Recipes for cantilever parameter determination in dynamic force spectroscopy: spring constant and amplitude”. *Nanotechnology* **18**, S. 255503 (2007), DOI: 10.1088/0957-4484/18/25/255503.
- [64] F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt und J. Mannhart. “Subatomic Features on the Silicon (111)-(7x7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy.”. *Science* **289**, S. 422–426 (2000), DOI: 10.1126/science.289.5478.422.
- [65] W. A. Hofer, A. S. Foster und A. L. Shluger. “Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale”. *Reviews of Modern Physics* **75**, S. 1287–1331 (2003),
- [66] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita und O. Cu-stance. “Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy”. *Nature* **446**, S. 64–7 (2007), DOI: 10.1038/nature05530.
- [67] G. Teobaldi, K. Lämmle, T. Trevethan, M. Watkins, A. Schwarz, R. Wiesendanger und A. L. Shluger. “Chemical Resolution at Ionic Crystal Surfaces Using Dynamic Atomic Force Microscopy with Metallic Tips”. *Physical Review Letters* **106**, S. 216102 (2011), DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.216102.
- [68] E. W. Müller. “Das Feldionenmikroskop”. *Zeitschrift für Physik* **131**, S. 136–142 (1951), DOI: 10.1007/BF01329651.
- [69] W. Paul, D. Oliver, Y. Miyahara und P. H. Grütter. “Minimum Threshold for Incipient Plasticity in the Atomic-Scale Nanoindentation of Au(111)”. *Physical Review Letters* **110**, S. 135506 (2013), DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.135506.
- [70] L. Bartels *et al.*. “Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111)”. *Physical Review Letters* **80**, S. 2004–2007 (1998), DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.2004.
- [71] S. Loth, K. von Bergmann, M. Ternes, A. F. Otte, C. P. Lutz und A. J. Heinrich. “Controlling the state of quantum spins with electric currents”. *Nature Physics* **6**, S. 340–344 (2010), DOI: 10.1038/nphys1616.
- [72] G. Kichin, C. Wagner, F. S. Tautz und R. Temirov. “Calibrating atomic-scale force sensors installed at the tip apex of a scanning tunneling microscope”. *Physical Review B* **87**, S. 081408 (2013), DOI: 10.1103/PhysRevB.87.081408.

- [73] F. Mohn, B. Schuler, L. Gross und G. Meyer. "Different tips for high-resolution atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy of single molecules". *Applied Physics Letters* **102**, S. 073109 (2013), DOI: [10.1063/1.4793200](https://doi.org/10.1063/1.4793200).
- [74] N. Pavliček, B. Fleury, M. Neu, J. Niedenführ, C. Herranz-Lancho, M. Ruben und J. Repp. "Atomic Force Microscopy Reveals Bistable Configurations of Dibenzo[a,h]thianthrene and their Interconversion Pathway". *Physical Review Letters* **108**, S. 086101 (2012), DOI: [10.1103/PhysRevLett.108.086101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.086101).
- [75] M. Posternak, H. Krakauer, A. J. Freeman und D. D. Koelling. "Self-consistent electronic structure of surfaces: Surface states and surface resonances on W(001)". *Physical Review B* **21**, S. 5601–5612 (1980), DOI: [10.1103/PhysRevB.21.5601](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.5601).
- [76] L. F. Mattheiss und D. R. Hamann. "Electronic structure of the tungsten (001) surface". *Physical Review B* **29**, S. 5372–5381 (1984), DOI: [10.1103/PhysRevB.29.5372](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.5372).
- [77] C. A. Wright und S. D. Solares. "On mapping subangstrom electron clouds with force microscopy". *Nano Letters* **11**, S. 5026–33 (2011), DOI: [10.1021/nl2030773](https://doi.org/10.1021/nl2030773).
- [78] F. Pielmeier und F. J. Giessibl. "Spin Resolution and Evidence for Superexchange on NiO(001) Observed by Force Microscopy". *Physical Review Letters* **110**, S. 266101 (2013), DOI: [10.1103/PhysRevLett.110.266101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.266101).
- [79] R. Smoluchowski. "Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals". *Physical Review* **60**, S. 661–674 (1941), DOI: [10.1103/PhysRev.60.661](https://doi.org/10.1103/PhysRev.60.661).
- [80] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler. "Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas". *Nature* **363**, S. 524–527 (1993), DOI: [10.1038/363524a0](https://doi.org/10.1038/363524a0).
- [81] R. Raval, S. F. Parker, M. E. Pemble, P. Hollins, J. Pritchard und M. A. Chesters. "FT-rairs, eels and leed studies of the adsorption of carbon monoxide on Cu(111)". *Surface Science* **203**, S. 353–377 (1988), DOI: [10.1016/0039-6028\(88\)90088-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90088-X).
- [82] R. K. Tiwari, D. M. Otálvaro, C. Joachim und M. Saeys. "Origin of the contrast inversion in the STM image of CO on Cu(111)". *Surface Science* **603**, S. 3286–3291 (2009), DOI: [10.1016/j.susc.2009.09.017](https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.09.017).
- [83] G. Blyholder. "Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide". *Journal of Physical Chemistry* **68**, S. 2772–2777 (1964), DOI: [10.1021/j100792a006](https://doi.org/10.1021/j100792a006).

- [84] A. C. Pavão, M. Braga, C. A. Taft, B. L. Hammond und W. A. Lester. “Theoretical study of the CO interaction with 3d-metal surfaces”. *Physical Review B* **43**, S. 6962–6967 (1991), DOI: [10.1103/PhysRevB.43.6962](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.6962).
- [85] M. Feng *et al.* “Orthogonal interactions of CO molecules on a one-dimensional substrate”. *ACS Nano* **5**, S. 8877–83 (2011), DOI: [10.1021/nn203041c](https://doi.org/10.1021/nn203041c).
- [86] L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder. “Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast”. *Applied Physics Letters* **71**, S. 213 (1997), DOI: [10.1063/1.119503](https://doi.org/10.1063/1.119503).
- [87] A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta und D. M. Eigler. “Molecule cascades”. *Science* **298**, S. 1381–7 (2002), DOI: [10.1126/science.1076768](https://doi.org/10.1126/science.1076768).
- [88] G. Schull, T. Frederiksen, A. Arnau, D. Sánchez-Portal und R. Berndt. “Atomic-scale engineering of electrodes for single-molecule contacts.”. *Nature Nanotechnology* **6**, S. 23–7 (2011), DOI: [10.1038/nnano.2010.215](https://doi.org/10.1038/nnano.2010.215).
- [89] S.-W. Hla, K.-F. Braun, V. Iancu und A. Deshpande. “Single-Atom Extraction by Scanning Tunneling Microscope Tip Crash and Nanoscale Surface Engineering”. *Nano Letters* **4**, S. 1997–2001 (2004), DOI: [10.1021/nl0487065](https://doi.org/10.1021/nl0487065).
- [90] H. Hölscher, S. M. Langkat, A. Schwarz und R. Wiesendanger. “Measurement of three-dimensional force fields with atomic resolution using dynamic force spectroscopy”. *Applied Physics Letters* **81**, S. 4428 (2002), DOI: [10.1063/1.1525056](https://doi.org/10.1063/1.1525056).
- [91] M. Ternes, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, F. J. Giessibl und A. J. Heinrich. “The force needed to move an atom on a surface”. *Science* **319**, S. 1066–9 (2008), DOI: [10.1126/science.1150288](https://doi.org/10.1126/science.1150288).
- [92] B. J. Albers, T. C. Schwendemann, M. Z. Baykara, N. Pilet, M. Liebmann, E. I. Altman und U. D. Schwarz. “Data acquisition and analysis procedures for high-resolution atomic force microscopy in three dimensions”. *Nanotechnology* **20**, S. 264002 (2009), DOI: [10.1088/0957-4484/20/26/264002](https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/26/264002).
- [93] M. A. Lantz *et al.* “Quantitative measurement of short-range chemical bonding forces”. *Science* **291**, S. 2580–3 (2001), DOI: [10.1126/science.1057824](https://doi.org/10.1126/science.1057824).
- [94] M. Ternes, C. P. Lutz und A. J. Heinrich. “Atomic Manipulation on Metal Surfaces”. *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Hrsg. von S. Morita, F. J. Giessibl und R. Wiesendanger. 2. Aufl. Springer, 2009. Kap. 9, S. 191–215.

- [95] M. Ternes, C. González, C. P. Lutz, P. Hapala, F. J. Giessibl, P. Jelínek und A. J. Heinrich. "Interplay of Conductance, Force, and Structural Change in Metallic Point Contacts". *Physical Review Letters* **106**, S. 016802 (2011), DOI: [10.1103/PhysRevLett.106.016802](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.016802).
- [96] C. Y. Fong, J. P. Walter und M. L. Cohen. "Comparison of band structures and charge distributions of copper and silver". *Physical Review B* **11**, S. 2759–2767 (1975), DOI: [10.1103/PhysRevB.11.2759](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.2759).
- [97] J. G. Gay, J. G. Smith und F. J. Arlinghaus. "Self-Consistent Calculation of Work Function, Charge Densities, and Local Densities of States for Cu(100)". *Physical Review Letters* **38**, S. 561–564 (1977), DOI: [10.1103/PhysRevLett.38.561](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.38.561).
- [98] A. Euceda, D. M. Bylander, L. Kleinman und K. Mednick. "Self-consistent electronic structure of 7- and 19-layer Cu(001) films". *Physical Review B* **27**, S. 659–666 (1983), DOI: [10.1103/PhysRevB.27.659](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.659).
- [99] A. Euceda, D. M. Bylander und L. Kleinman. "Self-consistent electronic structure of 6- and 18-layer Cu(111) films". *Physical Review B* **28**, S. 528–534 (1983), DOI: [10.1103/PhysRevB.28.528](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.528).
- [100] F. J. Giessibl. *private Kommunikation*. 2013.
- [101] J. A. Rodriguez und M. Kuhn. "Electronic and Chemical Properties of Ag/Pt(111) and Cu/Pt(111) Surfaces: Importance of Changes in the d Electron Populations". *Journal of Physical Chemistry* **98**, S. 11251–11255 (1994), DOI: [10.1021/j100095a004](https://doi.org/10.1021/j100095a004).
- [102] J. H. Van Vleck. "Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group". *Physical Review* **41**, S. 208–215 (1932), DOI: [10.1103/PhysRev.41.208](https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.208).
- [103] P. V. S. Rao und J. T. Waber. "Surface field analysis of splitting of orbitals of atoms and ions approaching a metal surface". *Surface Science* **28**, S. 299–320 (1971), DOI: [10.1016/0039-6028\(71\)90101-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(71)90101-4).
- [104] J. F. Herbst. "Angle-resolved photoemission from crystal-field-split adatom levels". *Physical Review B* **15**, S. 3720–3730 (1977), DOI: [10.1103/PhysRevB.15.3720](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.3720).

- [105] C. E. Schäffer und C. K. Jørgensen. “The angular overlap model, an attempt to revive the ligand field approaches”. *Molecular Physics* **9**, S. 401–412 (1965), DOI: [10.1080/00268976500100551](https://doi.org/10.1080/00268976500100551).
- [106] R. P. Feynman. “Forces in Molecules”. *Physical Review* **56**, S. 340–343 (1939), DOI: [10.1103/PhysRev.56.340](https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.340).
- [107] J. M. Soler, A. M. Baro, N. García und H. Rohrer. “Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface”. *Physical Review Letters* **57**, S. 444–447 (1986), DOI: [10.1103/PhysRevLett.57.444](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.444).
- [108] S. Loth, S. Baumann, C. P. Lutz, D. M. Eigler und A. J. Heinrich. “Bistability in atomic-scale antiferromagnets”. *Science* **335**, S. 196–9 (2012), DOI: [10.1126/science.1214131](https://doi.org/10.1126/science.1214131).
- [109] M. Gajdoš und J. Hafner. “CO adsorption on Cu(111) and Cu(001) surfaces: Improving site preference in DFT calculations”. *Surface Science* **590**, S. 117–126 (2005), DOI: [10.1016/j.susc.2005.04.047](https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.04.047).
- [110] F. J. E. Scheijen, J. W. Niemantsverdriet und D. Curulla-Ferre. “Adsorption, Desorption, and Dissociation of CO on Tungsten(100), a DFT Study”. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, S. 7436–7444 (2008), DOI: [10.1021/jp711995d](https://doi.org/10.1021/jp711995d).
- [111] B. Cordero *et al.*. “Covalent radii revisited”. *Dalton Transactions* , S. 2832–8 (2008), DOI: [10.1039/b801115j](https://doi.org/10.1039/b801115j).
- [112] A. K. Geim und K. S. Novoselov. “The rise of graphene”. *Nature Materials* **6**, S. 183–91 (2007), DOI: [10.1038/nmat1849](https://doi.org/10.1038/nmat1849).
- [113] R. Heyrovská. *Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon*. 2008. arXiv: [0804.4086](https://arxiv.org/abs/0804.4086).
- [114] C. A. Wright und S. D. Solares. “Computational study of tip apex symmetry characterization in high-resolution atomic force microscopy”. *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**, S. 155307 (2013), DOI: [10.1088/0022-3727/46/15/155307](https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/15/155307).
- [115] T. Mashoff, M. Pratzer, V. Geringer, T. J. Echtermeyer, M. C. Lemme, M Liebmann und M. Morgenstern. “Bistability and oscillatory motion of natural nanomembranes appearing within monolayer graphene on silicon dioxide.”. *Nano Letters* **10**, S. 461–5 (2010), DOI: [10.1021/nl903133w](https://doi.org/10.1021/nl903133w).

- [116] K. V. Emtsev *et al.*. “Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide”. *Nature Materials* **8**, S. 203–7 (2009), DOI: [10.1038/nmat2382](https://doi.org/10.1038/nmat2382).
- [117] SiCrystal. *Silicon Carbide-Product Specification*. 2012.
- [118] P. Sutter. “Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene”. *Nature Materials* **8**, S. 171–2 (2009), DOI: [10.1038/nmat2392](https://doi.org/10.1038/nmat2392).
- [119] C. Riedl, U. Starke und C. Coletti. “Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation”. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, S. 374009 (2010), DOI: [10.1088/0022-3727/43/37/374009](https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/37/374009).
- [120] L. Nemec, V. Blum, P. Rinke und M. Scheffler. “Thermodynamic Equilibrium Conditions of Graphene Films on SiC”. *Physical Review Letters* **111**, S. 065502 (2013), DOI: [10.1103/PhysRevLett.111.065502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.065502).
- [121] Y. Baskin und L. Meyer. “Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures”. *Physical Review* **100**, S. 544–544 (1955), DOI: [10.1103/PhysRev.100.544](https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.544).
- [122] F. Varchon *et al.*. “Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate”. *Physical Review Letters* **99**, S. 126805 (2007), DOI: [10.1103/PhysRevLett.99.126805](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.126805).
- [123] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi und Y.-W. Son. “Origin of Anomalous Electronic Structures of Epitaxial Graphene on Silicon Carbide”. *Physical Review Letters* **100**, S. 176802 (2008), DOI: [10.1103/PhysRevLett.100.176802](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.176802).
- [124] Y. Qi, S. H. Rhim, G. F. Sun, M. Weinert und L. Li. “Epitaxial Graphene on SiC(0001): More than Just Honeycombs”. *Physical Review Letters* **105**, S. 085502 (2010), DOI: [10.1103/PhysRevLett.105.085502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.085502).
- [125] S. Goler *et al.*. “Revealing the atomic structure of the buffer layer between SiC(0001) and epitaxial graphene”. *Carbon* **51**, S. 249–254 (2013), DOI: [10.1016/j.carbon.2012.08.050](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.050).
- [126] A. Van Bommel, J. Crombeen und A. Van Tooren. “LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface”. *Surface Science* **48**, S. 463–472 (1975), DOI: [10.1016/0039-6028\(75\)90419-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90419-7).

- [127] C. Riedl, U. Starke, J. Bernhardt, M. Franke und K. Heinz. "Structural properties of the graphene-SiC(0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces". *Physical Review B* **76**, S. 245406 (2007), DOI: [10.1103/PhysRevB.76.245406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.245406).
- [128] K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley und J. D. Ridley. "Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study". *Physical Review B* **77**, S. 155303 (2008), DOI: [10.1103/PhysRevB.77.155303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.155303).
- [129] A. Mattausch und O. Pankratov. "Ab Initio Study of Graphene on SiC". *Physical Review Letters* **99**, S. 076802 (2007), DOI: [10.1103/PhysRevLett.99.076802](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.076802).
- [130] W. Norimatsu und M. Kusunoki. "Selective formation of ABC-stacked graphene layers on SiC(0001)". *Physical Review B* **81**, S. 161410 (2010), DOI: [10.1103/PhysRevB.81.161410](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.161410).
- [131] H. A. Mizes, S.-i. Park und W. A. Harrison. "Multiple-tip interpretation of anomalous scanning-tunneling-microscopy images of layered materials". *Physical Review B* **36**, S. 4491–4494 (1987), DOI: [10.1103/PhysRevB.36.4491](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.4491).
- [132] I. P. Batra, N. García, H. Rohrer, H. Salemink, E. Stoll und S. Ciraci. "A study of graphite surface with stm and electronic structure calculations". *Surface Science* **181**, S. 126–138 (1987), DOI: [10.1016/0039-6028\(87\)90149-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(87)90149-X).
- [133] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger und J.-Y. Veuillen. "Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy". *Physical Review B* **76**, S. 041403 (2007), DOI: [10.1103/PhysRevB.76.041403](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.041403).
- [134] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, L. Ley, S. Rashanov und H. B. Weber. "Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy". *Physical Review B* **77**, S. 155426 (2008), DOI: [10.1103/PhysRevB.77.155426](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.155426).
- [135] J. Tersoff. "Anomalous Corrugations in Scanning Tunneling Microscopy: Imaging of Individual States". *Physical Review Letters* **57**, S. 440–443 (1986), DOI: [10.1103/PhysRevLett.57.440](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.440).
- [136] T. Hofmann, A. J. Weymouth, A. Donarini und F. J. Giessibl. *in Vorbereitung*.

- [137] D. C. Elias *et al.* “Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane”. *Science* **323**, S. 610–3 (2009),
- [138] N. N. Klimov *et al.* “Electromechanical properties of graphene drumheads”. *Science* **336**, S. 1557–61 (2012), DOI: [10.1126/science.1220335](https://doi.org/10.1126/science.1220335).
- [139] A. J. Weymouth. *private Kommunikation*. 2012.
- [140] R. Pérez, M. C. Payne, I. Štich und K. Terakura. “Role of Covalent Tip-Surface Interactions in Noncontact Atomic Force Microscopy on Reactive Surfaces”. *Physical Review Letters* **78**, S. 678–681 (1997), DOI: [10.1103/PhysRevLett.78.678](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.678).
- [141] R. Pérez, I. Štich, M. C. Payne und K. Terakura. “Surface-tip interactions in noncontact atomic-force microscopy on reactive surfaces: Si(111)”. *Physical Review B* **58**, S. 10835–10849 (1998), DOI: [10.1103/PhysRevB.58.10835](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.10835).
- [142] P. Markiewicz und M. C. Goh. “Atomic force microscopy probe tip visualization and improvement of images using a simple deconvolution procedure”. *Langmuir* **10**, S. 5–7 (1994), DOI: [10.1021/la00013a002](https://doi.org/10.1021/la00013a002).
- [143] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson und S. Chiang. “Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface”. *Physical Review Letters* **59**, S. 1942–1945 (1987), DOI: [10.1103/PhysRevLett.59.1942](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.1942).
- [144] T. Filletter *et al.* “Friction and Dissipation in Epitaxial Graphene Films”. *Physical Review Letters* **102**, S. 086102 (2009), DOI: [10.1103/PhysRevLett.102.086102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.086102).
- [145] P. Ruffieux, O. Gröning, M. Bielmann, P. Mauron, L. Schlapbach und P. Gröning. “Hydrogen adsorption on sp<sup>2</sup>-bonded carbon: Influence of the local curvature”. *Physical Review B* **66**, S. 245416 (2002), DOI: [10.1103/PhysRevB.66.245416](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.245416).
- [146] V. Tozzini und V. Pellegrini. “Reversible Hydrogen Storage by Controlled Buckling of Graphene Layers”. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, S. 25523–25528 (2011), DOI: [10.1021/jp208262r](https://doi.org/10.1021/jp208262r).
- [147] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon und C. Joachim. “Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals”. *Physical Review Letters* **94**, S. 026803 (2005), DOI: [10.1103/PhysRevLett.94.026803](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.026803).

- [148] D. G. de Oteyza *et al.* “Direct imaging of covalent bond structure in single-molecule chemical reactions.”. *Science* **340**, S. 1434–7 (2013), DOI: 10.1126/science.1238187.
- [149] F. Albrecht, M. Neu, C. Quest, I. Swart und J. Repp. “Formation and Characterization of a Molecule-Metal-Molecule Bridge in Real Space”. *Journal of the American Chemical Society* **135**, S. 9200–3 (2013), DOI: 10.1021/ja404084p.
- [150] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita und S. Iijima. “Direct evidence for atomic defects in graphene layers”. *Nature* **430**, S. 870–3 (2004), DOI: 10.1038/nature02817.
- [151] P. Y. Huang *et al.* “Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts”. *Nature* **469**, S. 389–92 (2011), DOI: 10.1038/nature09718.
- [152] J. Braun, A. P. Graham, F. Hofmann, W. Silvestri, J. P. Toennies und G. Witte. “A He-atom scattering study of the frustrated translational mode of CO chemisorbed on defects on copper surfaces”. *The Journal of Chemical Physics* **105**, S. 3258 (1996), DOI: 10.1063/1.471841.
- [153] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. 3. Aufl. Academic Press, 2011.
- [154] L. J. Lauhon und W. Ho. “Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy: CO on Cu(001) and Cu(110)”. *Physical Review B* **60**, R8525–R8528 (1999), DOI: 10.1103/PhysRevB.60.R8525.
- [155] F. Pielmeier. “in Vorbereitung”. Doktorarbeit. Universität Regensburg.
- [156] K. S. Krishnan und N. Ganguli. “Large Anisotropy of the Electrical Conductivity of Graphite”. *Nature* **144**, S. 667 (1939), DOI: 10.1038/144667a0.
- [157] W. Guo, C. Z. Zhu, T. X. Yu, C. H. Woo, B. Zhang und Y. T. Dai. “Formation of  $sp^3$  Bonding in Nanoindented Carbon Nanotubes and Graphite”. *Physical Review Letters* **93**, S. 245502 (2004), DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.245502.
- [158] R. Z. Khaliullin, H. Eshet, T. D. Kühne, J. Behler und M. Parrinello. “Nucleation mechanism for the direct graphite-to-diamond phase transition”. *Nature Materials* **10**, S. 693–7 (2011), DOI: 10.1038/nmat3078.
- [159] S. Park, D. Srivastava und K. Cho. “Generalized Chemical Reactivity of Curved Surfaces: Carbon Nanotubes”. *Nano Letters* **3**, S. 1273–1277 (2003), DOI: 10.1021/nl0342747.

## **Literatur**

---

- [160] F. Kuypers. "Nichtlineare Schwingungen". *Klassische Mechanik*. 8. Aufl. Wiley-VCH, 2008. Kap. 14, S. 700.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Franz J. Giessibl für das spannende und interessante Thema und Möglichkeit, die Doktorarbeit an seinem Lehrstuhl machen zu können. Er hatte immer ein offenes Ohr für alle Probleme. Prof. Dr. Andrea Donarini danke ich für die Diskussionen bezüglich der Messungen auf Graphen und für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Bei Matthias Emmrich, Maximilian Schneiderbauer, Florian Pielmeier und Joachim Welker möchte ich mich besonders für die aufmunternden Gespräche und ihre Hilfsbereitschaft bedanken. Die Zusammenarbeit mit Euch hat mir immer viel Freude bereitet.

Dr. Jay Weymouth danke ich für zahllosen, sehr hilfreichen Diskussionen über verschiedene Themen meiner Arbeit.

Bei Matthias Emmrich und Maximilian Schneiderbauer bedanke ich mich im Speziellen für das Korrekturlesen der Arbeit.

Allen Kollegen in der Arbeitsgruppe und am Lehrstuhl danke ich für die tolle Zusammenarbeit.

Meinen Eltern und meinen beiden Schwestern, Nicole und Magdalena, danke ich dafür, dass sie ich mich immer unterstützt haben.

Mein größter Dank geht an meine Freundin Barbara, die mich immer aufgemuntert und in meiner Arbeit bestärkt hat. Vielen Dank, dass Du immer für mich da bist.