

MAXIMILIAN SCHNEIDERBAUER

AUFBAU EINES TIEFTEMPERATUR-
ULTRAHOCHVAKUUM-RASTERKRAFTMIKROSKOPS
UND MESSUNG ELEKTRISCHER MULTIPOLKRÄFTE
IM PICONEWTON-BEREICH

AUFBAU EINES TIEFTEMPERATUR-ULTRAHOCHVAKUUM-
RASTERKRAFTMIKROSKOPS UND MESSUNG ELEKTRISCHER
MULTIPOLKRÄFTE IM PICONEWTON-BEREICH



DISSERTATION

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

vorgelegt von

MAXIMILIAN SCHNEIDERBAUER
geboren am 16.10.1981 in Altötting

Juli 2014

Promotionsgesuch eingereicht am: 18.06.2014

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

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Klaus Richter
1. Gutachter:	Prof. Dr. Franz J. Giessibl
2. Gutachter:	Prof. Dr. Dominique Bougeard
Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Karsten Rincke

Datum des Promotionskolloquiums: 29.10.2014

Meinem Vater
Otto Schneiderbauer
01.08.1952 - 21.02.2014

PUBLIKATIONEN

Einige Gedanken und Abbildungen erschienen bereits in den folgenden Publikationen:

Schneiderbauer, Maximilian; Wastl, Daniel; Giessibl, Franz J.
qPlus magnetic force microscopy in frequency-modulation mode with millihertz resolution.
Beilstein Journal of Nanotechnology, **3**, 174-178 (2012).

Schneiderbauer, Maximilian; Emmrich, Matthias; Weymouth, Alfred J.;
Giessibl, Franz J.
CO Tip Functionalization Inverts Atomic Force Microscopy Contrast via Short-Range Electrostatic Forces.
Physical Review Letters, **112**, 166102 (2014).

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN DER RASTERSONDENMIKROSKOPIE	5
2.1	Rastertunnelmikroskopie	5
2.2	Rasterkraftmikroskopie	8
2.2.1	Langreichweitige Kräfte	8
2.2.2	Kurzreichweitige Kräfte	11
2.2.3	Frequenzmodulations Rasterkraftmikroskopie	14
2.2.4	Störung des Messsignals	15
2.3	Kombinierte Rasterkraft-/Rastertunnelmikroskopie	17
3	EXPERIMENTELLER AUFBAU	19
3.1	Ultrahochvakuum System	20
3.2	Tieftemperaturmikroskop	24
3.3	Regelungselektronik	26
4	MAGNETKRAFTMIKROSKOPIE BEI UMGEBUNGSBEDINGUNGEN	31
4.1	Theorie	33
4.2	Experimentelle Technik	35
4.2.1	Messmethodik	35
4.2.2	Sensorpräparation	38
4.3	Messungen	39
4.4	Zusammenfassung	43
5	MESSUNG ELEKTRISCHER MULTIPOLKRÄFTE BEI TIEFEN TEMPERATUREN	45
5.1	Probensystem - $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$	48
5.2	Experimentelle Technik	50
5.2.1	Präparation der Probe	50
5.2.2	Modifikation der Sondenspitze	52
5.2.3	Messmethodik	54
5.3	Messungen	56
5.3.1	Identifizierung der atomaren Struktur	56
5.3.2	Bestimmung des Spitzen-Proben-Abstandes	59
5.3.3	Ergebnisse der Kraftmessung	62
5.4	Simulation	66
5.4.1	Elektrostatisches Modell	66
5.4.2	Ergebnisse der Simulation	69
5.5	Zusammenfassung	72
6	ZUSAMMENFASSUNG	75
7	ANHANG	79
7.1	Ausheizsteuerung	79
7.2	Technische Zeichnungen	88
7.2.1	Präparationskammer	88
7.2.2	Analysekammer	89
7.2.3	Probenträger	90
7.2.4	Probenaufnahme für Widerstandsheizer	91

7.2.5	Probenhalter für Elektronenstoßheizung	92
7.2.6	Metallverdampfer	93
7.3	Skript Simulation	94
LITERATURVERZEICHNIS		99

EINLEITUNG

Im Jahr 1986 erhielten Binnig und Rohrer den Physik-Nobelpreis für die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (engl. scanning tunneling microscope: STM) [10]. Für die Festkörperphysik war dies ein Meilenstein, da das STM die erste Technik war mit der Oberflächen auf atomarer Skala direkt abgebildet und vermessen werden konnten. Der wissenschaftliche Reiz dieses neuen Instruments inspirierte ein weites Feld an neuen experimentellen Techniken, die gesammelt als Rastersondenmikroskopie bezeichnet werden. Eine der am häufigsten verwendeten Variante unter diesen neuen lokalen Messtechniken ist das Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope: AFM), das von Binnig, Quate und Gerber entwickelt wurde [9]. Als Abbildungs- und Manipulationswerkzeuge auf atomarer Ebene wurden Rastersondenmikroskope zu einer zentralen Technik der Nanotechnologie, die heutzutage zu den wichtigsten Forschungsfeldern überhaupt gehört.

Mit der Entwicklung des qPlus-Sensors durch Giessibl [30] wurde es auf einfache Weise möglich STM und AFM zu kombinieren. Die simultane Aufzeichnung der Messkanäle eines kombinierten STM/AFM können sich im Experiment ergänzen aber auch gegenseitig beeinflussen. Speziell im AFM wird der Abbildungscontrast durch verschiedenste Wechselwirkungen zwischen der Abtastspitze des Sensors und der Probenoberfläche beeinflusst, dazu kann auch der Tunnelstrom (Messkanal des STM) gehören. Der Identifizierung und Messung dieser unterschiedlichen Wechselwirkungen bzw. Kontrastmechanismen ist ein Großteil der vorliegenden Arbeit gewidmet. Bereits in meiner Diplomarbeit beschäftigte ich mich mit dem Abbildungsverhalten eines qPlus-basierten STM/AFM. Dabei untersuchte ich die Kontrastentwicklung auf der Oberflächenrekonstruktion Si(111)-(7 × 7) in Abhängigkeit der zwischen Spitze und Probe angelegten elektrischen Spannung. In späteren Arbeiten zu diesem Thema wurde gefunden, dass auf Probensystemen mit geringer Leitfähigkeit der Tunnelstrom zu einer anscheinenden repulsiven Wechselwirkungskraft im AFM-Kanal führt [119, 123] – dieses elektrostatische Phänomen ist als Phantomkraft bekannt. Diese Ergebnisse zeigten deutlich wie wichtig das Verständnis der Wechselwirkungen in STM und AFM für die Interpretation der Messdaten ist.

Die Messung bzw. Quantifizierung der verschiedenen Wechselwirkungskräfte in der AFM stellt im Allgemeinen höchste Anforderungen an den experimentellen Aufbau. Dies umfasst sowohl die mechanische Konstruktion des Mikroskops als auch die elektrische Verstärkung der Messsignale. Durch die Messumgebung kann die Sensitivität des Experiments

weiter optimiert werden. So sind die Störeinflüsse auf AFM-Messungen bei tiefen Temperaturen im Ultrahochvakuum weitaus geringer als bei Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur und Normaldruck). Nichtsdestotrotz kann durch eine geeignete Wahl der Messparameter selbst bei Umgebungsbedingungen eine erstaunliche Messgenauigkeit erreicht werden. In der Magnetkraftmikroskopie (engl. magnetic force microscopy: MFM) können so die sehr kleinen Kraftgradienten zwischen magnetischen Spitzen- und Probenmomenten gemessen werden. Kapitel 4 dieser Dissertation beschäftigt sich damit und im Speziellen mit der Anwendung des qPlus-Sensors, der mit einer Federhärte von 1800 N m^{-1} eigentlich für atomare Wechselwirkungen optimiert ist, in MFM-Messungen. Ein großer Vorteil des qPlus-Designs ist dabei, dass seine Abtastspitze aus beliebigen Materialien hergestellt werden kann, z. B. magnetische Materialien für MFM. In einem Tieftemperaturaufbau kann die Spitze des qPlus-Sensors sogar mit verschiedenen Atomen und Molekülen funktionalisiert werden. Auf diese Weise können Spitzen präpariert werden, die entgegengesetzte elektrische Dipolmomente aufweisen (z. B. Cu- und CO-Spitzen). In Kapitel 5 konnte so auf polaren Cu_2N -Inseln der Einfluss kurzreichweitiger elektrostatischer Kräfte auf die Kontrastformation in AFM-Messungen nachgewiesen werden.

Der Inhalt dieser Arbeit gliedert sich wie folgt:

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der STM und AFM besprochen. Für das STM werden die gängigen Theorien zur Kontrastinterpretation in Abhängigkeit der Spitzen-Wellenfunktion vorgestellt. Außerdem werden die lang- und kurzreichweitigen Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe, die für die AFM wichtig sind, besprochen. Mit einer Beschreibung der frequenzmodulierten AFM, den Störeinflüssen auf das AFM-Messsignal und der kombinierten STM/AFM mit einem qPlus-Sensor endet dieses Kapitel.

In Kapitel 3 wird das im Rahmen dieser Dissertation aufgebaute Raumtemperatur-Ultrahochvakuum-System beschrieben. Des Weiteren wird auf die Erweiterung zum Tieftemperatur-System eingegangen, welche in Zusammenarbeit mit Matthias Emmrich erfolgte. Eine Beschreibung der verwendeten Steuer-, Mess- und Regelungskomponenten findet sich ebenfalls in diesem Kapitel.

Der Anwendung eines qPlus-basierten AFM als MFM widmet sich Kapitel 4. Dabei wird zuerst die theoretische Sensitivität eines qPlus- mit einem Standard-Silizium-Federbalken-Aufbaus verglichen und der Einfluss der Schwingungsamplitude des Kraftsensors auf die Abbildung besprochen. Dem folgend wird der magnetische Abbildungsmechanismus in Abhängigkeit des magnetischen Streufeldes der Spitze diskutiert. Im nächsten Abschnitt (Experimentelle Techniken) wird der verwendete Aufnahmemodus (lift mode) vorgestellt. Aus diesem Modus ergeben sich verschiedene Möglichkeiten zur Optimierung des magne-

tischen Kontrastes, die ebenfalls besprochen werden. Außerdem wird hier die Herstellung der benutzten MFM-Sensoren erklärt. Zum Einsatz kamen Sensoren mit Vollmaterialspitzen aus Eisen, die durch elektrochemisches Ätzen hergestellt wurden, und Sensoren auf die die Spitze eines kommerziell verfügbaren MFM-Silizium-Federbalkens geklebt wurden. Im letzten Abschnitt werden die Messungen auf einer Referenzprobe (Festplatte) mit diesen Sensoren präsentiert. Dabei zeigt sich, dass für beide Spitzen die magnetische Struktur der Festplatte mit dem qPlus-Kraftsensor aufgelöst werden kann. Aufgrund der hohen Steifigkeit des qPlus-Sensors ($k = 1800 \text{ N m}^{-1}$) beträgt der beobachtete magnetische Kontrast in der Frequenzverschiebung nur wenige Millihertz.

In Kapitel 5 wird der Einfluss von elektrischen Multipolkräften auf AFM-Messungen untersucht. Dazu wurden die Wechselwirkungskräfte zwischen mono-atomar dicken, polaren Cu_2N -Inseln auf $\text{Cu}(100)$ mit Cu- und CO-Spitzen ausgewertet. Der erste Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit den strukturellen Eigenschaften und der Ladungsanordnung auf den Cu_2N -Inseln. Im zweiten Abschnitt werden die Präparation des Probensystems und die Funktionalisierung der Sensorspitzen besprochen. Außerdem wird das verwendete Messverfahren zur Ermittlung der Wechselwirkungskraft und der Fehler, der dabei gemacht wird, erläutert. Die Messergebnisse werden im darauf folgenden Abschnitt vorgestellt. Dazu wird zuerst der STM-Kontrast mit Cu- und CO-Spitzen benutzt um die atomaren Positionen innerhalb der Cu_2N -Einheitszelle zu identifizieren, womit diese auch im simultan aufgezeichneten AFM-Kanal bestimmt werden können. Da der Spitzen-Proben-Abstand eine kritische Größe für die Interpretation der Kräfte ist, werden Modelle vorgestellt, mit denen dieser für beide Spitzenterminierungen errechnet werden kann. Schließlich werden die Ergebnisse der Kraftmessung gezeigt und bezüglich ihres kurzreichweitigen Charakters interpretiert. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird ein elektrostatisches Modell für die Wechselwirkung zwischen den Ladungen der Cu_2N -Insel und den elektrischen Dipolmomenten der Spitzen entwickelt. Der experimentell bestimmte Spitzen-Proben-Abstand und Kraftkontrast wurde dann verwendet um die Dipolmomente der Spitzen zu berechnen. Damit konnte gezeigt werden, dass atomare Auflösung mit dem AFM auf Cu_2N durch elektrostatische Multipolkräfte erreicht werden kann.

Im letzten Kapitel findet sich eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Rastersondenmikroskopie umfasst Techniken, bei denen Oberflächen berührungsfrei mit speziellen Messsonden abgetastet werden, um sie auf bestimmte Eigenschaften zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein kombiniertes Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskop verwendet, basierend auf dem von Giessibl vorgestellten qPlus-Sensor [31]. Das STM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt zwischen leitfähigen Proben und Sondenspitzen, und wird in Abschnitt 2.1 beschrieben. Mit einem frequenzmodulations AFM (FM-AFM) können atomare Wechselwirkungen zwischen Probe und Sondenspitze gemessen werden. Eine genaue Beschreibung folgt in Abschnitt 2.2. Der simultane Betrieb von STM und FM-AFM mit einer einzigen Sonde kombiniert die Vorteile beider Methoden und wird in Abschnitt 2.3 im Detail besprochen.

Gemeinsam haben die hier verwendeten Techniken, dass das Abrastern der Probenoberfläche mit Hilfe eines Piezoröhrenscanners geschieht (siehe Abbildung 1). Solche Scanner erlauben eine Stellgenauigkeit von wenigen Pikometern. Während der Messung wird der Abstand über der Probe entweder konstant gehalten (engl. constant height) oder mit Hilfe des Messsignals geregelt.

2.1 RASTERTUNNELMIKROSKOPIE

Das Messsignal des STM ist ein elektrischer Strom zwischen der leitfähigen Sondenspitze und Probe. Dieser Strom kann jedoch nicht durch das Ohm'sche Gesetz beschrieben werden, da zwischen Sonde und Probe ein Abstand von wenigen 100 pm besteht. Dieser Abstand führt zu einem Potentialwall (Tunnelbarriere), der von Elektronen aufgrund ihres Wellencharakters mit gewisser Wahrscheinlichkeit „durchtunnelt“ werden kann – Tunneleffekt. In einem einfachen, eindimensionalen Modell nimmt die Wellenfunktion eines Elektrons Ψ , und damit seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi|^2$, innerhalb des Potentialwalls exponentiell ab. Abhängig von der Breite des Potentialwalls ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons jenseits des Walls größer Null. Durch Anlegen einer kleinen elektrischen Spannung U zwischen Spitze und Probe kann ein Netto-Tunnelstrom I_t fließen (Abbildung 2), welcher nach der WKB-Methode (**W**entzel-**K**ramers-**B**rillouin) berechnet werden kann [79]:

$$I_t \propto e^{-2\kappa d} \quad \text{mit} \quad \kappa d = \frac{1}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(V(z) - E)} dz \quad . \quad (1)$$

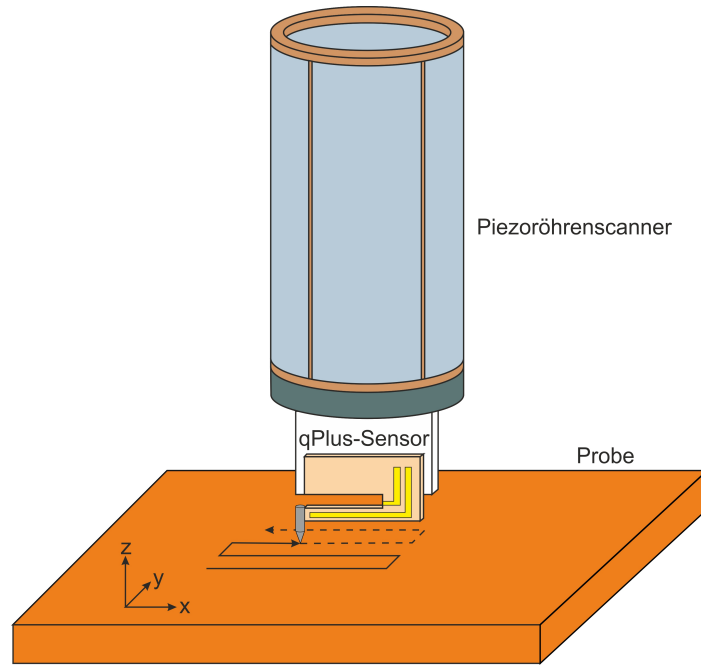


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Scaneinheit mit dem Piezoröhrenscanner, der den qPlus-Sensor über die Probenoberfläche rastert.

Hierbei ist m die Elektronenmasse, \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, E die Energie des tunnelnden Elektrons, $V(z)$ die Höhe des Tunnelpotentials bei z und $d = b - a$ dessen Breite (siehe auch Abbildung 2). Die charakteristische Abklinglänge κ des Tunnelstromes hat typischerweise einen Wert von 1 \AA^{-1} . Damit ergibt sich als Faustregel, dass sich der gemessene Tunnelstrom bei einer Abstandsänderung pro Ångström um einen Faktor 10 ändert.

Umfassend lässt sich das Zustandekommen des Tunnelstroms in diesem einfachen (eindimensionalen) Modell aber nicht erklären. Zur Beschreibung von Tunnelvorgängen in mehreren Dimensionen entwickelte Bardeen 1961 [5] eine allgemeinere Theorie. Dabei wird die Wellenfunktion Ψ_m eines Spitzenzustandes und die eines Probenzustandes Ψ_n im Rahmen der Schrödingergleichung exakt beschrieben. Weisen diese Zustände innerhalb der Tunnelbarriere einen Überlapp auf, kann der Übergang zwischen den Zuständen Ψ_m und Ψ_n durch das Tunnelmatrixelement

$$M_{mn} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_F (\Psi_m^* \nabla \Psi_n - \Psi_n \nabla \Psi_m^*) \cdot d\vec{A} \quad (2)$$

berechnet werden [15]. Integriert wird hier über eine beliebige Fläche F innerhalb der Tunnelbarriere. Der gesamte Tunnelstrom ergibt sich dann durch Summation über alle erlaubten Zustände Ψ_m und Ψ_n unter Berücksichtigung derer Besetzung (Fermi-Verteilung für Elektronen), sowie gegenläufiger Übergänge. Aus Gleichung (2) ist bereits ersichtlich, dass der Tunnelvorgang von den Wellenfunktionen der Probe und

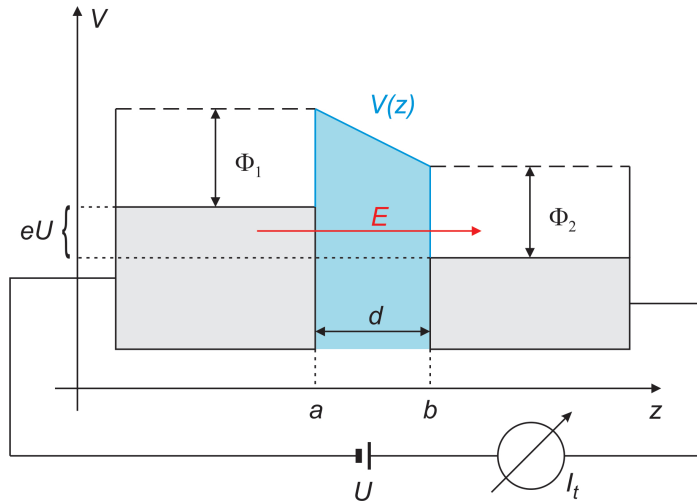


Abbildung 2: Der Tunneleffekt. Hier werden die Fermi-Energie-Niveaus zweier Metalle durch das Anlegen einer Spannung U gegeneinander verschoben. So können Elektronen der Energie E die Potentialbarriere $V(z)$ der Ausdehnung d überwinden.

Spitze abhängt, welche meist nicht genau bekannt sind. Tersoff und Hamann [112] vereinfachten das Problem, indem sie annahmen, dass die Spitze hauptsächlich durch Elektronen mit sphärischer Wellenfunktion (s -Welle) zum Tunnelprozess beitragen. Für kleine Spannungen U zwischen Spitze und Probe kann der Tunnelstrom dann in sehr einfacher Form angegeben werden:

$$I_t \propto U \cdot \rho_{\text{Probe}}(\vec{r}_0, E_F) \quad , \quad (3)$$

hier ist $\rho_{\text{Probe}}(\vec{r}_0, E_F)$ die lokale Zustandsdichte (engl. local density of states: LDOS) der Probe bei der Fermi-Energie E_F am Ort \vec{r}_0 . Im s -Wellen Modell von Tersoff und Hamann bildet das STM somit die Kontur konstanter Zustandsdichte an der Oberfläche ab, also die lokale elektronische Struktur und nicht notwendigerweise die Position von Atomen auf der Oberfläche.

Chen [14, 15] erweiterte das s -Wellen Modell, indem er das Tunnelmatrixelement (Gleichung (2)) für p - und d -Zuständen der Spitze berechnete. Es zeigt sich, dass für p -Zustände der Spitze M_{mn} proportional zur Ableitung von Ψ_n ist und man für d -Zustände eine Proportionalität zur zweifach partiell differenzierten Proben-Wellenfunktion erhält (siehe Tabelle 1). Diese Gesetzmäßigkeiten sind als „Chen’s derivative rule“ bekannt. Typische Metalle zeigen einen ausgeprägten s -Wellen-Charakter, wodurch das s -Wellen Modell meist ausreicht um den STM-Kontrast zu erklären. Gerade bei Tieftemperaturanlagen bietet jedoch das Funktionalisieren von STM-Spitzen mit auf der Probe adsorbierten Molekülen, in erster Linie CO, die Möglichkeit, genau definierte Spitzen reproduzierbar zu erzeugen [7, 43]. Obwohl CO-funktionalisierte STM-Spitzen bereits seit über 20 Jahren verwendet werden, wurde erst 2011 durch Gross *et al.* [42] gezeigt, wie der p -artige Zustand des COs den STM-Kontrast

Spitzen-Zustand	Tunnelmatrixelement
s	$\frac{2\pi Ch^2}{\kappa m} \Psi_n(\vec{r}_0)$
p_z	$\frac{2\pi Ch^2}{\kappa m} \frac{\partial \Psi_n}{\partial z}(\vec{r}_0)$
p_x	$\frac{2\pi Ch^2}{\kappa m} \frac{\partial \Psi_n}{\partial x}(\vec{r}_0)$
p_y	$\frac{2\pi Ch^2}{\kappa m} \frac{\partial \Psi_n}{\partial y}(\vec{r}_0)$
d_{zx}	$\frac{2\pi Ch^2}{\kappa m} \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial z \partial x}(\vec{r}_0)$
d_{zy}	$\frac{2\pi Ch^2}{\kappa m} \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial z \partial y}(\vec{r}_0)$
d_{xy}	$\frac{2\pi Ch^2}{\kappa m} \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial x \partial y}(\vec{r}_0)$

Tabelle 1: Tunnelmatrixelemente für verschiedene Spitzen-Wellenfunktionen, nach Chen [15].

beeinflusst. Dazu untersuchten sie die Moleküle Pentacene und Naphtalocyanine, welche auf einer zwei Monolagen dicken NaCl-Schicht adsorbiert waren, mit einer CO-Spitze. Ausgehend von der bekannten Orbitalstruktur der Proben-Moleküle, konnten sie zeigen, dass der beobachtete Kontrast mit Hilfe von „Chen’s derivative rule“ erklärt werden kann. In Kapitel 5 wird gezeigt, dass ein ähnlicher Kontrastmechanismus auch auf Cu₂N beobachtet werden kann.

2.2 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE

Mit einem AFM ist man in der Lage kleinste Kräfte (wenige Pikonewton) zwischen einer Sondenspitze und einer Probenoberfläche zu messen. Nähert man die Spitze der Probe bis in den Nanometerbereich an, wirkt eine Kraft F_{sp} , die über ein Wechselwirkungspotential V_{sp} nach $F_{sp} = -\partial V_{sp}/\partial z$ beschrieben werden kann. Man unterscheidet dabei zwischen lang- und kurzreichweitigen Kraftkomponenten, die in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 genauer behandelt werden. Die Messgröße des FM-AFM ist die Frequenz eines schwingenden Federbalkens, auf dem die Sondenspitze montiert ist, bzw. deren Änderung im Kraftfeld F_{sp} und wird in Abschnitt 2.2.3 besprochen. Die Qualität dieser Frequenzmessung wird durch verschiedenen Rauschquellen gestört, die in Abschnitt 2.2.4 beschrieben werden.

2.2.1 Langreichweitige Kräfte

Langreichweitige Kräfte beeinflussen die Spitze-Probe-Wechselwirkung bis zu einem Abstand von 100 nm [33]. Im Allgemeinen tragen daher relativ große Volumenbereiche von Spitze und Probe zu diesen Kraftkomponenten bei. Im Ultrahochvakuum (UHV) bestehen diese langreichweitigen Komponenten vor allem aus der van-der-Waals-Kraft (vdW) und der elektrostatischen Kraft. Bei magnetischen Spitzen-Proben-Systemen sind außerdem magnetostatische Kräfte zu berücksichtigen. Diese lang-

reichweitigen Kräfte variieren lateral kaum und enthalten deshalb keine atomare Information. In AFM-Messungen verursachen sie meist einen abstandsabhängigen konstanten Kraftgrund.

Die *van-der-Waals-Kraft* ist eine anziehende Wechselwirkung zwischen zwei neutralen Atomen. Obwohl ein neutrales Atom im zeitlichen Mittel eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung aufweist und damit sein mittleres Dipolmoment Null ist, gibt es immer ein momentanes Dipolmoment. Dieses entsteht durch Fluktuationen der Elektronenverteilung und führt zu einem elektrischen Feld, das in einem zweiten, neutralen Atom ein Dipolmoment induzieren kann. Das elektrische Feld des zweiten Atoms wirkt wiederum auf das erste Atom. Bei dieser wechselseitigen Beeinflussung kommt es zu einer dauerhaften Störung der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung, so dass auch im Zeitmittel das Dipolmoment nicht mehr Null ist [18]. Das vdW-Potential ergibt sich dann aus der Wechselwirkung des einen Dipolmoments mit dem elektrischen Feld des zweiten Atoms, bzw. umgekehrt, und lässt sich schreiben als:

$$V_{\text{vdW}}(r) = -\frac{C_{\text{vdW}}}{r^6} . \quad (4)$$

Dabei ist C_{vdW} die vdW-Konstante, die proportional zu den Polarisierbarkeiten der beiden Atome ist und r deren Abstand. In der Annahme des Superpositionsprinzip kann Gleichung (4) verwendet werden um das vdW-Potential zwischen den Spitzen- und Probenatomen zu berechnen. Hamaker [44] zeigte, dass es dabei hinreichend genau ist, die Summe über alle Atome durch eine Integration über das Proben- bzw. Spitzenvolumen multipliziert mit der jeweiligen Atomdichte zu ersetzen. Hierbei wird das Spitzenvolumen durch Integration über die höhenabhängigen Querschnittsfläche $A(h)$ berechnet. Für eine flache Probe erhält man somit [29]:

$$V_{\text{vdW}}(z) = -\frac{\pi C_{\text{vdW}} \rho_s \rho_p}{6} \int_0^H \frac{A(h)}{(z+h)^3} dh , \quad (5)$$

wobei ρ_s und ρ_p die Atomdichten von Spitze und Probe sind, und H die Gesamthöhe der Spitze ist. Der konstante Vorfaktor $\pi^2 C_{\text{vdW}} \rho_s \rho_p$ wird üblicherweise als Hamaker-Konstante A_H bezeichnet und liegt für die meisten Festkörper im Bereich von 0,1 aJ [54]. Für typische Spitzengeometrien kann die Querschnittsfläche $A(h)$ allgemein geschrieben werden als χh^m . Eine Auflistung der Parameter χ und m ist in Tabelle 2 zu finden. Aus dem allgemeinen vdW-Potential in Gleichung (5) für eine flache Probe gegenüber einer Spitze, die unendlich hoch ist, lässt sich dann die vdW-Kraft nach $F = -\partial V / \partial z$ berechnen:

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

Spitzengeometrie	m	χ
pyramidal	2	$4 \tan^2(\alpha/2)$
konisch	2	$\pi \tan^2(\alpha/2)$
parabolisch	1	$2\pi R$
keilförmig	1	$1 \tan(\alpha/2)w$

Tabelle 2: Zur Berechnung des vdW-Potentials in Abhängigkeit der Spitzengeometrie ergeben sich verschiedene Werte für $A(h) = \chi h^m$ in Gleichung (5), nach [29]. Dabei ist α der volle Öffnungswinkel von Pyramide, Konus bzw. Keil, R der kleinste Krümmungsradius der Parabel und w die Breite des Keils.

Eine anziehende *langreichweitige, elektrostatische Kraft* kann beobachtet werden, wenn Spitze und Probe leitfähig sind und eine Potentialdifferenz aufweisen. Eine solche Potentialdifferenz kann ihre Ursache in einer angelegten Spannung U zwischen Spitze und Probe, aber auch in resultierenden Nettoladungen auf der Probe (z. B. bei gespaltenen Ionenkristallen) haben. Die wohl häufigste Ursache ist die sogenannte Kontaktspannung U_{cpd} (engl. contact potential difference: CPD), die ihren Ursprung in unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Spitze und Probe hat. Für ein metallisches Spitzen-Proben-System kann das Potential geschrieben werden als:

$$V_{\text{es}}(z) = \frac{1}{2}C(z)(U - U_{\text{cpd}})^2 \quad . \quad (7)$$

$C(z)$ ist dabei die vom Abstand und der exakten Spitzen- und Probengeometrie abhängige Kapazität. Durch Bildung des Gradienten kann die elektrostatische Kraft berechnet werden:

$$F_{\text{es}}(z) = -\frac{1}{2} \frac{dC(z)}{dz} (U - U_{\text{cpd}})^2 \quad . \quad (8)$$

Bemerkenswert ist hier, dass für $U = U_{\text{cpd}}$ die elektrostatische Kraft vollständig kompensiert werden kann. Olsson *et al.* [81] berechneten einen analytischen Ausdruck der Kraft für eine kugelförmige Spitze mit Radius R im Abstand z ergibt sich unter der Annahme $z \ll R$:

$$F_{\text{es}}(z) = -\pi\epsilon_0 R \frac{(U - U_{\text{cpd}})^2}{z} \quad . \quad (9)$$

Hier ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante. Die elektrostatische Kraft für den realistischeren Fall einer konischen Spitze wurde von Hudlet *et al.* in Referenz [53] berechnet. Dabei ergibt sich jedoch ein wesentlich komplizierterer Ausdruck, der hier nicht weiter besprochen werden soll.

Magnetostatische Kräfte treten zwischen einer magnetisierten Spitze und einer magnetischen Probe auf. In der Magnetkraftmikroskopie (engl. magnetic force microscopy: MFM), einer Variante der AFM, misst man diese Kräfte. Eine genaue Beschreibung dieser Technik ist in Kapitel 4 zu

finden. Die magnetostatische Kraft wird dabei nicht primär von der mesoskopischen Geometrie der Sonde, sondern von deren magnetischer Struktur bestimmt. Eine physikalisch umfassende Beschreibung des magnetischen Streufeldes der Spitze ist jedoch sehr aufwendig. In den meisten Fällen und für ein qualitatives Verständnis der magnetostatischen Kraft ist es aber ausreichend die Spitze als magnetischen Dipol zu nähern. Das Dipolmoment wird dabei als konstant und unabhängig vom äußeren Streufeld der Probe angenommen. Damit wird die Situation zu einem magnetostatischen Problem vereinfacht. Allgemein ist die potentielle Energie eines magnetischen Dipols \vec{m} in einem äußeren magnetischen Feld \vec{B} gegeben durch:

$$V_{\text{mag}} = -\vec{m} \cdot \vec{B} \quad . \quad (10)$$

Durch Bildung des Gradienten $-\nabla V_{\text{mag}}$ kann schließlich die Kraft auf den Dipol im inhomogenen Magnetfeld der Probe berechnet werden [19]:

$$\vec{F}_{\text{mag}} = \mu_0 (\vec{m}_s \cdot \nabla) \vec{H}_p \quad . \quad (11)$$

Wobei μ_0 die magnetische Feldkonstante und \vec{H}_p das Streufeld der Probenomänen ist. Da die Spitze senkrecht zur Probenoberfläche schwingt, wird in erster Linie die senkrechte/z-Komponente der magnetischen Dipolkraft detektiert. Daher können x-/y-Komponenten in Gleichung (11) vernachlässigt werden. Nimmt man weiter an, dass das Dipolmoment der Spitze in z-Richtung orientiert ist vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$F_{\text{mag}, z} = \mu_0 m_s \frac{\partial}{\partial z} H_{p, z} \quad . \quad (12)$$

Die Messung der magnetischen Kraft ist daher sensitiv auf Änderungen des Streufeldes senkrecht zur Probe, wie sie beispielsweise an Domängrenzen auftreten. Abhängig von der relativen Orientierung des Spitzendipols und des Probenstreufeldes kann die magnetostatische Kraft anziehend oder abstoßend sein.

2.2.2 Kurzreichweitige Kräfte

Kurzreichweitige Kräfte beeinflussen die Spitze-Probe-Wechselwirkung bis zu einem Abstand, der in der Größenordnung von Atomabständen in einem Molekül/Festkörper liegt - einige 100 pm. Kräfte auf dieser Längenskala können klassisch kaum beschrieben werden und bedürfen der Quantenmechanik für ein tieferes Verständnis. Typische Beispiele hierfür sind chemische Bindungen, die Pauli-Abstoßung und Austauschwechselwirkungen. Klassisch berechnen lässt sich das elektrische Feld einer periodischen Ladungsanordnung, das exponentiell mit dem Abstand abnimmt. Für typische Ionenkristalle besitzt es eine Abklinglänge von unter 100 pm und führt daher zu einer kurzreichweitigen Kraft. Die geringen Abklinglängen dieser Kräfte führen zu einer starken lateralen

Variation der messbaren Wechselwirkung und ermöglichen deshalb atomare Auflösung in der AFM.

Chemische Bindungen, oder kovalente Bindungen, entstehen, wenn sich zwei Atome mit nicht abgeschlossenen Elektronenhüllen so nahe kommen, dass die Wellenfunktionen ihrer Valenzelektronen überlappen. Aus den atomaren Wellenfunktionen (Atomorbitalen) bilden sich als Folge Molekülorbitale aus, die z. B. im Rahmen der LCAO-Näherung (engl. linear combination of atomic orbitals) berechnet werden können. Diese Molekülorbitale beschreiben die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen im Molekül und können bindend oder antibindend sein. Der anziehende Charakter eines bindenden Molekülorbitals hat dabei zwei Ursachen: Erstens ist in diesem Fall die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen maximal zwischen den beiden Kernen. Dies führt zu einer Erniedrigung der potentiellen Energie, da die Elektronen aufgrund der Coulombkraft die Kerne zur Mitte ziehen. Zweitens hat das Molekülorbital eine größere räumliche Ausdehnung als das Atomorbital. Dadurch wird die Ortsunschärfe der Bindungselektronen vergrößert und damit ihre Impulsunschärfe verkleinert. Daher sinkt im Molekülorbital die kinetische Energie der beteiligten Elektronen. Dieser Effekt wird auch als *Austauschwechselwirkung* bezeichnet, weil er auf der Ununterscheidbarkeit der beteiligten Elektronen beruht.

Werden Atome mit gefüllten tieferen/äußeren Schalen oder Moleküle mit gesättigten Bindungen (z. B. CO) einander genähert bis die Wellenfunktionen überlappen kommt es zu einer Abstoßung. Diese Wechselwirkung wird als *Pauli-Abstoßung* bezeichnet und beruht auf dem Pauli-Ausschlussprinzip. Danach dürfen keine zwei Elektronen in einem Atom/Molekül in allen Quantenzahlen übereinstimmen [85]. Das bedeutet, dass die Wellenfunktion eines Quantensystems bezüglich Vertauschung von identischen Fermionen antisymmetrisch sein muß. Es handelt sich daher ebenfalls um eine Austauschwechselwirkung. Kommt es zu einer räumlichen Überschneidung zweier Elektronen des gleichen Spin-Zustandes nehmen deren orthogonalisierte Wellenfunktionen eine größere Steigung an um einen Überlapp zu verhindern. Dies führt zu einer Erhöhung der kinetischen Energie im System und deshalb zu einer abstoßenden Wechselwirkung [74].

Die Anziehung in einer kovalenten Bindung und die Pauli-Abstoßung bewirken, dass die Gesamtenergie der Bindungselektronen bei einem Abstand R_e , dem sogenannten Gleichgewichtsabstand, ein Minimum aufweist [18].

Das Zusammenspiel dieser Wechselwirkungen kann durch das semiempirische Morse-Potential in einer exponentiellen Näherung beschrieben werden [76]:

$$V_{\text{Morse}}(z) = -E_{\text{bind}} \left(2e^{-(z-R_e)/\lambda} - e^{-2(z-R_e)/\lambda} \right) . \quad (13)$$

Hier ist z der Abstand der Atome, E_{bind} die Bindungsenergie, R_e der Gleichgewichtsabstand der Bindung und λ bzw. $\lambda/2$ die Abklinglängen der anziehenden bzw. abstoßenden Wechselwirkung. Durch Bildung des Gradienten erhält man das Morse-Kraftgesetz:

$$F_{\text{Morse}}(z) = -\frac{2E_{\text{bind}}}{\lambda} \left(e^{-(z-R_e)/\lambda} - e^{-2(z-R_e)/\lambda} \right) . \quad (14)$$

Für Bindungen ohne kovalenten und ionischen Charakter liefert das empirische Lennard-Jones-Potential [56] eine gute Näherung:

$$V_{\text{LJ}}(z) = -\epsilon \left(2 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} \right) . \quad (15)$$

Wobei ϵ die Tiefe der Potentialmulde ist und σ die Nullstelle des Potentials. Es besteht, wie das Morse-Potential, aus einem anziehenden und einem abstoßenden Anteil. Die Anziehung entsteht durch vdW-Kräfte (vergleiche Gleichung (4)) oder der Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen. Für kleine Abstände überwiegt ab $z = \sigma$ die Abstoßung aufgrund des Pauli-Ausschlussprinzips. Das zugehörige Kraftgesetz lautet:

$$F_{\text{LJ}}(z) = -12 \frac{\epsilon}{\sigma} \left(\left(\frac{\sigma}{z} \right)^7 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{13} \right) . \quad (16)$$

Im Gegensatz zur chemischen Bindung, die exakt nur im Rahmen der Quantenmechanik beschrieben werden kann, können ionische Bindungen rein durch Elektrostatik verstanden werden. Typische Ionenkristalle, wie z. B. NaCl, bestehen aus einfach geladenen Ionen, die elektrostatisch in Wechselwirkung stehen. Durch Summation über die anziehenden bzw. abstoßenden Wechselwirkungen mit den nächsten bzw. übernächsten Nachbarn im atomaren Gitter kann man zeigen, dass die Netto-Coulombwechselwirkung im Kristall anziehend ist. Das elektrische Feld jedes einzelnen Ions ist dabei proportional zu $1/r^2$ und damit langreichweitig. Berechnet man das elektrische Feld an einem Punkt \vec{r} außerhalb der (100)-Oberfläche des Ionenkristalls durch:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{\text{Anion } \alpha} \frac{\vec{r}}{|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|^3} - \sum_{\text{Kation } \kappa} \frac{\vec{r}}{|\vec{r} - \vec{r}_\kappa|^3} \right) , \quad (17)$$

also durch Summation über die Beiträge der einzelnen Ionen [28], ändert sich die Situation. Bereits 1928 zeigte Lennard-Jones *et al.* [65], dass das elektrische Feld in z -Richtung (senkrecht zur Oberfläche) in guter Näherung exponentiell mit dem Abstand abnimmt. Damit kann für die elektrostatische Kraft auf eine elektrische Ladung/Dipol außerhalb einer periodischen Ladungsanordnung die Proportionalität:

$$F_{\text{es-period.}} \propto e^{2\pi/a \cdot z} \quad (18)$$

angegeben werden, wobei a die Gitterkonstante der Ladungsanordnung ist. Für NaCl, mit $a = 564 \text{ pm} / \sqrt{2} = 399 \text{ pm}$ [67], ist die Abklingkonstante $a/(2\pi) = 63 \text{ pm}$ und die resultierende Kraft damit kurzreichweitig.

2.2.3 Frequenzmodulations Rasterkraftmikroskopie

In der FM-AFM ist die Sondenspitze auf einem schwingenden Federbalken (engl. cantilever) montiert. Wirkt keine externe Kraft auf den Federbalken, schwingt er in seiner (ungestörten) Resonanzfrequenz:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad , \quad (19)$$

wobei k die Federkonstante des Federbalkens ist und m seine effektive Masse. Wirkt eine externe Kraft F_{sp} auf den Federbalken ändert sich die Resonanzfrequenz um Δf zu f . Ist der Kraftgradient $k_{\text{sp}} = -\partial F_{\text{sp}}/\partial z$ während eines Oszillationszyklus (näherungsweise) konstant kann die verschobene Resonanzfrequenz f durch eine effektive Federkonstante $k + k_{\text{sp}}$ angegeben werden:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + k_{\text{sp}}}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \cdot \sqrt{1 + \frac{k_{\text{sp}}}{k}} \quad . \quad (20)$$

Der in dieser Arbeit verwendete Federbalken, qPlus-Sensor, hat in der Standardvariante eine Federkonstante von $k = 1800 \text{ N m}^{-1}$. Dagegen betragen Kraftgradienten zwischen Spitze und Probe typischerweise $k_{\text{sp}} \approx 10 \text{ N m}^{-1}$, also ist $k_{\text{sp}} \ll k$ und der Ausdruck $\sqrt{1 + \frac{k_{\text{sp}}}{k}}$ in Gleichung (20) kann durch eine Taylor-Reihe entwickelt werden. Damit lässt sich die Frequenzverschiebung $\Delta f = f - f_0$ in sehr einfacher Weise, der sogenannten Gradientennäherung, darstellen:

$$\Delta f = \frac{f_0}{2k} \cdot k_{\text{sp}} \quad . \quad (21)$$

Die, für atomar aufgelöste AFM-Messungen relevanten, chemischen Bindungskräfte haben Abklinglängen von wenigen zehn Pikometern, wodurch selbst für Amplituden kleiner 100 pm der Kraftgradient k_{sp} während eines Oszillationszyklus nicht konstant ist. Giessibl [32] zeigte, dass für diesen Fall Δf durch eine störungstheoretische Rechnung erster Ordnung im Rahmen des Hamilton-Jacobi-Formalismus analytisch berechnet werden kann. Demnach reicht es aus k_{sp} in Gleichung (21) durch einen gewichteten Mittelwert $\langle k_{\text{sp}} \rangle$ zu beschreiben, also:

$$\Delta f = \frac{f_0}{2k} \cdot \langle k_{\text{sp}} \rangle \quad \text{mit} \quad (22)$$

$$\langle k_{\text{sp}} \rangle = \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A k_{\text{sp}}(z - q) \sqrt{A^2 - q^2} dq \quad . \quad (23)$$

Die Mittelwertbildung erfolgt durch die Faltung von k_{sp} mit einer Gewichtsfunktion $2/(\pi A^2) \sqrt{A^2 - q^2}$, also einem durch seine Fläche $\frac{1}{2} \pi A^2$ normierten Halbkreis mit Radius A (siehe Abbildung 3.b). Dies erscheint intuitiv, da man den Kraftgradienten (Änderung der Kraft bzgl. des Abstandes) misst und der Federbalken an seinen Umkehrpunkten ($z =$

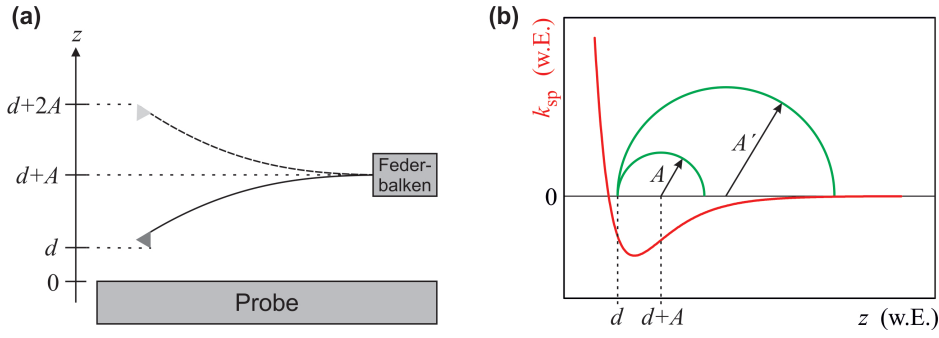


Abbildung 3: (a) Der Federbalken schwingt mit konstanter Amplitude A periodisch über der Probe. (b) Typischer Verlauf des Kraftgradienten k_{sp} zwischen Spitze und Probe (rot). Der Mittelwert $\langle k_{sp} \rangle$ wird durch Faltung von k_{sp} mit der halbkreisförmigen, amplitudenabhängigen Gewichtsfunktion (grün) gebildet.

$\{d, d + 2A\}$ bzw. $q = \{-A, A\}$) still steht, der Gradient also Null ist. An der Ruhelage des Federbalkens ($z = d + A$ bzw. $q = 0$) bewegt er sich am schnellsten, weshalb der Kraftgradient groß ist (vgl. Abbildung 3.a). Des Weiteren wird aus Gleichung (23) und Abbildung 3.b direkt klar, welchen Einfluss die Schwingungsamplitude A auf die gemessene Kraftkomponente hat. Für kleine Amplituden ist die Messung besonders sensitiv auf kurzreichweitige Kräfte, dagegen werden für große Amplituden langreichweitige Kräfte stärker gewichtet.

2.2.4 Störung des Messsignals

Wie im vorangegangenen Abschnitt besprochen, ist die Messgröße der FM-AFM eine Frequenzverschiebung, also eine Frequenz in Bezug auf einen Referenzwert. Diese ist im experimentellen Aufbau verschiedenen Störeinflüssen unterworfen. Solche, im Allgemeinen als Rauschquellen bezeichneten Störungen, führen dazu, dass die gemessene Frequenzverschiebung mit einer Störampplitude $\delta(\Delta f)$ um den störfreien Wert Δf fluktuiert. Damit ist der minimal detektierbare mittlere Kraftgradient $\langle k_{sp} \rangle_{\min}$ nach Gleichung (22) vom Frequenzrauschen $\delta(\Delta f)$ der Messung abhängig. In der FM-AFM ist $\delta(\Delta f)$ durch die Summe von drei unkorrelierten Rauschtermen gegeben [3, 58, 37]: thermisches Rauschen, Detektorrauschen und Oszillatorrauschen.

Die endliche Temperatur des Federbalkens führt zu thermischen Vibrationen im Sensors und wird als *thermisches Rauschen* bezeichnet:

$$\delta(\Delta f_{\text{thermisch}}) = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{f_0 k_B T B}{\pi k Q}} \quad . \quad (24)$$

Dabei ist die thermische Energie durch das Produkt aus der Boltzmann Konstante k_B und der Temperatur T gegeben. f_0 ist die Resonanzfrequenz und k die Federkonstante des Sensors, A ist die Amplitude und Q die Güte der Federbalkenschwingung, B bezeichnet die Bandbreite der Messung.

Um die Oszillationsfrequenz des Federbalkens zu bestimmen, muss dessen Auslenkung gemessen werden. Die Genauigkeit dieser Auslenkungsmessung ist durch das *Detektorrauschen* begrenzt:

$$\delta(\Delta f_{\text{detektor}}) = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{2}{3}} n_q B^{3/2} \quad (25)$$

Hier ist n_q die Auslenkungsrauschdichte, die für den qPlus-Sensor von den erzeugten Ladungen pro Oszillation und der verwendeten Verstärkerschaltung abhängt.

Im FM-AFM wird die Amplitude der Federbalkenschwingung auf einen konstanten Wert geregelt. Die Regelgröße des Amplitudenregelkreises ist das Auslenkungssignal des Sensors, welches wie gerade gezeigt durch das Detektorrauschen beeinflusst ist. Die Stellgröße bzw. Anregungsamplitude, die an den Sensor weitergegeben wird, ist daher nicht bei dessen aktueller Resonanzfrequenz. Dieser Umstand führt zum sogenannten *Oszillatorrauschen*:

$$\delta(\Delta f_{\text{oszillator}}) = \frac{1}{A} \frac{f_0 n_q}{Q} \sqrt{\frac{B}{2}} \quad (26)$$

Eine weitere Rauschquelle kann beobachtet werden, wenn sich die Temperatur während der Messung ändert. Da die Eigenfrequenz des Federbalkens von der Temperatur abhängt, kommt es daher während eines Messzeitintervalls τ zu einer Drift der Resonanzfrequenz. Dieses Frequenzrauschen wird in Referenz [37] genauer beschrieben, ist aber für temperaturstabile Messaufbauten zu vernachlässigen.

Da die gezeigten Rauschquellen unkorreliert sind, kann das Frequenzrauschen des Messaufbaus zu:

$$\delta(\Delta f) = \sqrt{\delta(\Delta f_{\text{thermisch}})^2 + \delta(\Delta f_{\text{detektor}})^2 + \delta(\Delta f_{\text{oszillator}})^2} \quad (27)$$

berechnet werden. Für einen gegebenen Sensor mit Resonanzfrequenz f_0 und Federkonstante k kann das Frequenzrauschen auf verschiedene Arten minimiert werden. Das thermische Rauschen (größter Anteil in $\delta(\Delta f)$) kann drastisch reduziert werden, wenn bei tiefen Temperaturen T gemessen wird. Typischerweise steigt dabei auch die Güte Q stark an. Des Weiteren kann die Bandbreite der Messung B reduziert werden, wobei eine (temperaturabhängige) laterale Drift zwischen Messspitze und Probe in Kauf genommen werden muss und daher meist nur bei tiefen Temperaturen sinnvoll ist. Die Auslenkungsrauschdichte n_q kann durch geeignete Wahl der Verstärkerschaltung minimiert werden, eine genau Beschreibung kann Referenz [52] entnommen werden. Besonders bemerkenswert ist, dass alle Rauschquellen invers proportional zur Oszillationsamplitude A sind und daher für große Amplituden minimiert werden können. Jedoch zeigte Giessibl [35], dass für das FM-AFM das beste Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden kann, wenn die Amplitude im Bereich der charakteristischen Abklinglänge der zu messenden Kraft liegt. Für chemische Bindungskräfte liegt diese Abklinglänge bei

ca. 100 pm, wodurch die Wahl der Amplitude auf diesen Bereich beschränkt wird. Hingegen kann zur Messung der langreichweitigen magnetostatischen Kräfte in der MFM die Amplitude auf mehrere zehn Nanometer erhöht werden, was zu einer drastischen Absenkung des Frequenzrauschen führt (siehe Kapitel 4).

2.3 KOMBINIERTE RASTERKRAFT-/RASTERTUNNELMIKROSKOPIE

Die Verwendung des qPlus-Sensor Designs [30] ermöglicht das simultane Aufzeichnen der Frequenzverschiebung und des Tunnelstroms.

Bei einem qPlus-Sensor wird eine handelsübliche Quarzstimmgabel so auf ein Keramiksubstrat geklebt, dass eine Zinke frei schwingen kann. Die Zinken der Quarzstimmgabel sind an Ober- und Unterseite, sowie an linker und rechter Seite mit jeweils verbundenen Goldkontakten versehen. Da Quarz ein piezoelektrisches Material ist, entstehen bei mechanischer Verformung Oberflächenladungen. Diese Ladungen können über die Goldkontakte abgegriffen und zur Auslenkungsdetektion des Stimmgabelzinkens verwendet werden. Aufgrund der geometrischen Anordnung der Goldbeschichtungen sind die Signale an den beiden Kontakten um 180° phasenverschoben. Diesen Umstand macht man sich in der Modifikation von Giessibl und Smolka [105] zu nutze. Dabei bildet man aus den vorverstärkten Signalen der beiden Kontakte die Differenz und erreicht eine Verdoppelung der elektrischen Signalamplitude, wogegen die mittlere effektive Rauschspannungsdichte nur um einen Faktor $\sqrt{2}$ steigt [105] (differentielle Auslenkungsmessung, siehe dazu auch Referenz [52]). Die isolierend auf die frei schwingende Zinke geklebte Sondenspitze wird in diesem Aufbau über einen Golddraht mit dem Keramiksubstrat verbunden. So erhält man einen dritten Kontakt über den eine elektrische Spannung an die Spitze gelegt werden kann. Dabei nimmt man in Kauf, dass die Güte des Sensor aufgrund des Golddrahtes, der die freie Schwingung des Federbalkens beeinflusst, abnimmt.

In einer weiteren Iteration entwickelte Giessibl [34] ein spezielles Quarz-zinken- bzw. Kontaktierungsdesign. Um die Ankopplung des auf das Keramiksubstrat geklebten Stimmgabelteils zu verbessern, wurde dieser vergrößert und auf die Goldkontakte verzichtet. Des Weiteren wurde zur elektrischen Kontaktierung der Sondenspitze eine dritte Gold-elektrode auf die frei schwingende Zinke eingefügt. Durch diese Modifikationen können die ursprünglichen Goldkontakte zur differentiellen Messung der Auslenkung benutzt werden, wodurch n_q stark gesenkt werden kann. Gleichzeitig erhöht sich die Güte der Sensorschwingung typischerweise um einen Faktor 2 im Vergleich zum ursprünglichen Sensoraufbau. Ein so aufgebauter qPlus-Sensor ist in Abbildung 4 zu sehen.

Bei der kombinierten Rasterkraft-/Rastertunnelmikroskopie mit diesem Sensor ist zu berücksichtigen, dass der Sensor bei seiner Eigenfrequenz f_0 mit einer Amplitude A oszilliert. Der gemessene Tunnelstrom stellt

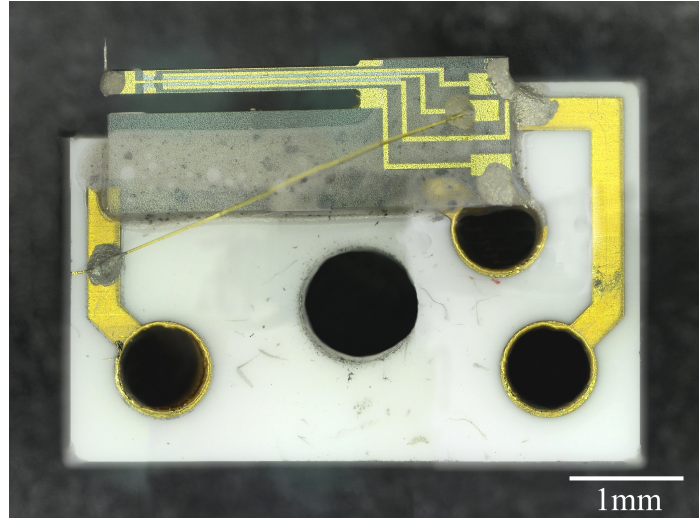


Abbildung 4: Der qPlus-Sensor in der 3-Kontakt-Variante.

daher den zeitlichen Mittelwert einer Oszillationsperiode dar [33]. Durch die exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms (siehe Gleichung (1)) ergibt sich der Mittelwert zu [75]:

$$\langle I_t(z) \rangle = I_0 \cdot e^{-2\kappa z} \cdot I_0^{\text{Bessel}}(2\kappa A) \cdot e^{-2\kappa A} \quad . \quad (28)$$

Hierbei ist κ die exponentielle Abklingkonstante des Tunnelstroms und I_0^{Bessel} die modifizierte Besselfunktion erster Art. Für $\kappa A \gg 1$ erhält man die Näherung [33]:

$$\langle I_t(z, A) \rangle \approx \frac{I_t(z, 0)}{\sqrt{4\pi\kappa A}} \quad . \quad (29)$$

In dieser Gleichung entspricht $I_t(z, 0)$ dem Tunnelstrom ohne Oszillation bei einem Spitzen-Proben-Abstand z . Für eine Amplitude von $A = 10 \text{ \AA}$ und $\kappa = 1 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich eine Abschwächung des gemittelten Tunnelstroms bei oszillierendem Sensor auf ungefähr neun Prozent zum ruhenden Sensor.

EXPERIMENTELLER AUFBAU

Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskope stellen höchste Anforderungen an den verwendeten experimentellen Aufbau. Ein Hauptproblem ist dabei die Entkopplung des Mikroskops von mechanischen Störungen aus der Umgebung. Im Messbetrieb muss das Mikroskop und vor allem die Regelungselektronik in der Lage sein Stellgrößen im Pikometerbereich umzusetzen. Des Weiteren müssen zum Messen von Strömen im Pikoamperebereich in der STM und Frequenzverschiebungen im Millihertzbereich in der AFM speziell angepasste Verstärkerschaltungen benutzt werden. Abhängig von der experimentellen Zielsetzung bzw. des verwendeten Probensystems können bestimmte Messungen nur unter Ultrahochvakuum (UHV) und kryogenen Temperaturen durchgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde ein Raumtemperatur UHV System, das modernsten experimentellen Anforderungen gerecht wird, konzipiert und aufgebaut. Im Laufe der Arbeit wurde dieses System mit einem Helium-Kryostaten ausgestattet und damit zu einem Tieftemperatur-System erweitert (siehe Abbildung 5).

In Abschnitt 3.1 wird auf die Konzipierung bzw. den Designprozess, die Probentransferfunktionalität und die Probenpräparationsmöglichkeiten des UHV-Systems eingegangen. Die Erweiterung zum Tieftemperatur-System, welche in Zusammenarbeit mit Matthias Emmrich erfolgte, wird in Abschnitt 3.2 beschrieben. Abschnitt 3.3 widmet sich den verwendeten Steuer-, Mess- und Regelungskomponenten.

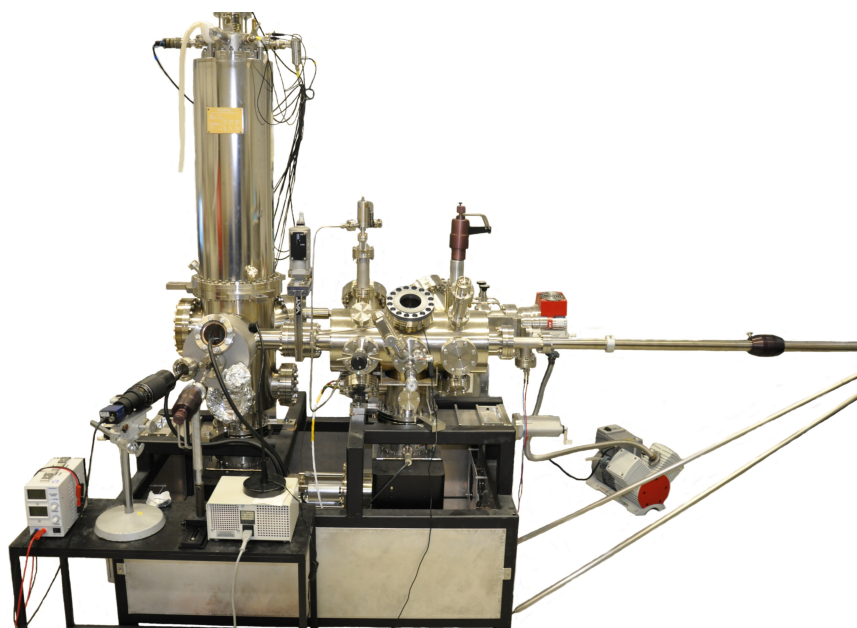


Abbildung 5: Eigenbau tieftemperatur UHV System.

3.1 ULTRAHOCHVAKUUM SYSTEM

Ein UHV-System selbst zu planen bringt gegenüber kommerziell verfügbaren Systemen einige Vorteile. Zum Einen kann auf die geplanten Experimente, im Speziellen die Probenpräparationsanforderungen, Rücksicht genommen werden. Zum Anderen können die Anschaffungskosten minimiert werden, ohne dass dabei große Kompromisse bei der Qualität der verwendeten Einzelkomponenten eingegangen werden müssen.

Bei der Konzipierung eines Vakuumsystems muss zu Beginn festgelegt werden welchen Enddruck das System erreichen soll, danach richtet sich die Wahl der zu verwendeten Pumpen und die physische Gliederung des Systems.

Für ein UHV-System, das einen Basisdruck von $\leq 10^{-10}$ mbar erreichen soll, wird eine Kombination aus Verdränger-, kinetischer und gasbindenden Vakuumpumpen benötigt. Im vorgestellten System werden mit Hilfe einer Hubkolben-¹ (Verdränger-) und Turbomolekularpumpe² (kinetische Vakuumpumpe) Drücke im Hochvakuumbereich ($\approx 10^{-7}$ mbar) erreicht. Durch die andauernde Desorption von am Rezipienten adsorbierten Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck (hauptsächlich Wasser) kann der Druck nicht weiter reduziert werden. Um die Desorptions- und Diffusionsraten dieser Adsorbate zu erhöhen wird das komplette System auf eine Temperatur von 140 °C aufgeheizt. Dazu werden alle nicht temperaturfesten Bauteile vom Kammeraufbau entfernt und das System (siehe Abbildung 5) mit Gehäuseplatten (Sandwichkonstruktion aus Aluminiumplatten und Dämmstoff³) und Glasfasergewebematten⁴ thermisch isoliert. Die Temperatur während des Ausheizens wird durch eine Elektronik geregelt (siehe Anhang 7.1) und sollte konstant gehalten werden, bis keine merkliche Druckreduzierung mehr feststellbar ist (typischerweise zwei Tage). Beim Abkühlen des Systems auf Raumtemperatur wird mit zwei Ionengetterpumpen⁵ (gasbindende Pumpe) der Druck bis zum Basisdruck von $\leq 10^{-10}$ mbar weiter reduziert. Mit Hilfe von Titansublimationspumpen, die zusätzlich noch gekühlt werden können, kann die Pumpleistung im UHV-Bereich noch zusätzlich erhöht werden.

Da der Druck während der Probenpräparation im Vakuumsystem stark steigen kann, wurde das vorgestellte System als Zweikammersystem konzipiert (siehe Abbildung 5). Die Analysekommer kann dabei mittels

¹ XtraDry 150-2 Hubkolbenpumpe: Pfeiffer Vacuum GmbH, Berliner Str. 43, 35614 Asslar, D, www.pfeiffer-vacuum.net

² HiPace 300 Turbo-Drag-Pumpe DN 100 CF-F TC 110: Pfeiffer Vacuum GmbH

³ Rockwool Pro Rox WM 80: Deutsche Rockwool Mineralwoll GmbH & Co. OHG, Rockwool Str. 37-41, 45966 Gladbeck, D, www.rockwool.de

⁴ Thermo-E-Glasgewebe TG 660 G: HKO Isolier- und Textiltechnik GmbH, Zum Eisenhammer 54, 46049 Oberhausen, D, www.hko.de

⁵ TiTan 300TV Dioden-Ionengetterpumpe: VACOM Vakuum Komponenten & Messtechnik GmbH, Gabelsbergerstr. 9, 07749 Jena, D, www.vacom.de

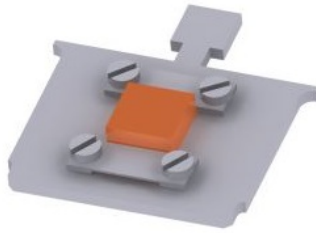


Abbildung 6: Probenträger mit montierter Cu-Probe.

eines Schieberventils⁶ von der Präparationskammer getrennt werden (Technische Zeichnungen der Kammern finden sich in Anhang 7.2). Beide Kammern verfügen über eigene Ionengetter- und Titansublimationspumpen, die mit Schieberventilen⁷ abgetrennt werden können. An der Präparationskammer ist über ein weiteres Schieberventil⁸ ein 5-Wegekreuz (DN100 CF) montiert, das zum Einschleusen von Probenträgern dient und mit der Turbomolekularpumpe separat gepumpt werden kann. Der Transfer der Probenträger zwischen den einzelnen Kammern erfolgt mit magnetischen Drehschiebedurchführungen⁹ (Transferarm). Mechanische Hände (engl. wobble stick)⁹ in Präparations- und Analysekommer werden verwendet um die Probenträger zwischen den Transferarmen zu wechseln und ins Mikroskop einzusetzen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Planung des UHV-Systems, und im Speziellen der Transfereinrichtungen, ist die Wahl des Probenträgerdesigns. Aufgrund seiner Vielseitigkeit entschieden wir uns für einen Probenträger, der an das Design des Omicron Probenhalter¹⁰ angelehnt ist (siehe Abbildung 6 und Anhang 7.2.3). Am oberen Ende des Probenträgers befindet sich mittig ein Griff, der mit der Zange der mechanischen Hand gegriffen werden kann. Die ausgestellte Ecken links und rechts am oberen Ende des Trägers dienen als Stopper, wenn der Probenträger in den Heizer, das Probenlager oder das Mikroskop transferiert wird. Um Verunreinigungen der Probe während des Präparationsprozesses (meist Aufheizen auf $T > 600\text{ °C}$) zu vermeiden, werden die Probenträger aus Metallen mit hohem Schmelzpunkt, wie Tantal, Molybdän oder Wolfram, gefertigt. Aufgrund seiner guten maschinellen Verarbeitbarkeit hat sich hierbei Tantal als Werkstoff bewährt.

6 UHV-Schieber DN63: VAT Deutschland GmbH, Am Hochacker 4, 85630 Grasbrunn, D, www.vatvalve.com

7 UHV-Schieber DN160: VAT Deutschland GmbH

8 UHV-Schieber DN100: VAT Deutschland GmbH

9 VG Scienta Ltd., Maunsell rd, Castleham Ind. Est, Hastings, East Sussex, TN38 9NN, UK, www.vgscienta.com

10 „Stullenbrett“: Omicron NanoTechnology GmbH, Limburger Str. 75, 65232 Taunusstein, D, www.omicron.de

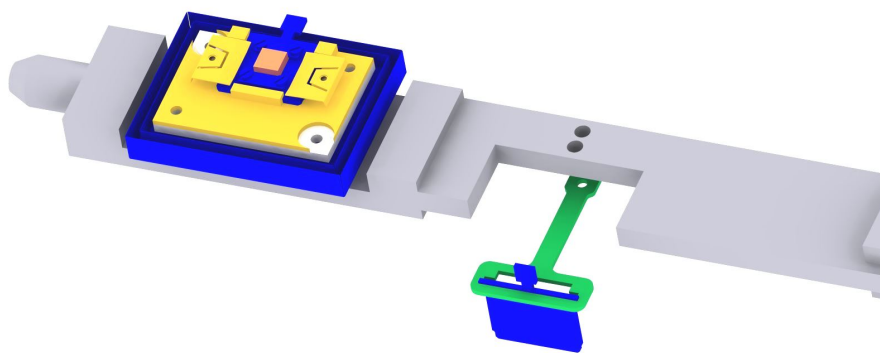


Abbildung 7: Probenheizvorrichtung am langen Transferarm. Links: Widerstandsheiz (weiß) mit Probenaufnahme (gelb) und eingesetztem Cu-Probenträger. Rechts: Elektronenstoßheizung. Dafür wird der Probenträger (blau) in einen Probenhalter (grün) geschoben, der elektrisch isoliert am Transferarm montiert ist und auf Hochspannung gesetzt werden kann. Ein an einem Kammerflansch montiertes Filament dient als Elektronenquelle.

Für die Präparation von Proben stehen in der Präparationskammer unterschiedliche Vorrichtungen zur Verfügung. Am langen Transferarm, der auch zum transferieren von Proben zwischen Präparations- und Analysekammer dient, sind zwei Probenheizvorrichtungen montiert (siehe Abbildung 7).

Mit einem Widerstandsheiz¹¹ können Proben bis ca. 1000 °C erhitzt werden (linker Teil in Abbildung 7). Der Widerstandsheiz, aus pyrolytischem Bornitrid, ist elektrisch isoliert auf dem Edelstahl-Transferarm befestigt. Hitzeschilde aus Tantalblech verhindern, dass sich der Träger während der Präparation stark erhitzt. Zur Probenaufnahme wurde ein Bauteil aus Molybdän konstruiert, das durch Führungsnuten und Blattfedern (aus Molybdän¹²) eine bestmögliche thermische Ankopplung der Probe an den Widerstandsheiz gewährleistet. Eine technische Zeichnung der Probenaufnahme findet sich in Anhang 7.2.4.

Mit einer Elektronenstoßheizung (ESH) können Proben auf Temperaturen von bis zu 2000 °C erhitzt werden (rechte Seite in Abbildung 7). Als ESH-Halter dient ein T-förmiges Bauteil, welches aus Wolfram gefertigt wurde und elektrisch isoliert auf dem Transferarm befestigt ist. Im ESH-Halter befindet sich eine Aussparung, in die der Probenträger mit der mechanischen Hand eingesetzt wird. Die Geometrie der Aussparung wurde so gewählt, dass der Probenträger nicht nach unten fallen kann (siehe technische Zeichnung in Anhang 7.2.5). An den Probenträger kann, über den ESH-Halter, eine (positive) Hochspannung angelegt

¹¹ BORAELECTRIC Heizer HTR1001 (Advanced Ceramics): tectra GmbH, Reuterweg 65, 60323 Frankfurt am Main, D, www.tectra.de

¹² Sample Clip: VG Scienta Ltd., Maunsell rd, Castleham Ind. Est, Hastings, East Sussex, TN38 9NN, UK, www.vgscienta.com

werden. Als Elektronenquelle für die ESH dient ein Filament, das auf einer Drehschiebedurchführung an einem Flansch der Präparationskammer montiert ist. Um eine möglichst hohe Elektronenemissionsrate im Filament zu erreichen, wurde das Filament aus einem Thorium beschichteten Wolframdraht¹³ geformt.

Zur Präparation von hochreinen Metalloberflächen ist eine Sputter-Ionenquelle¹⁴ an der Präparationskammer montiert. Das verwendete Modell ist mit einem Gasinjektionssystem ausgestattet, wodurch der Partialdruck des Edelgases während des Sputterns nur 1×10^{-6} mbar betragen muss. Konventionelle Sputter-Systeme benötigen hingegen einen Partialdruck von 1×10^{-5} mbar im Vakuumsystem. Die Sputter-Ionenquelle kann neben dem Abtragen von Material auch dazu verwendet werden Ionen in das Targetmaterial einzubauen (Ionenimplantation), wie zum Beispiel bei der Präparation von $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$ (siehe dazu Kapitel 5).

Die Präparationskammer ist des Weiteren mit einem wassergekühlten Metallverdampfer ausgestattet (siehe technische Zeichnung in Anhang 7.2.6). Der Verdampfer ist so ausgelegt, dass damit metallische Schichten mit Dicken von wenigen Atomlagen gewachsen werden können. Zur Kalibration des Verdampfers ist gegenüberliegend ein Schwingquarz-Messkopf¹⁵ installiert. Mit Hilfe dieses Schichtdickenmessgeräts kann die Verdampfungsrate des Metallverdampfers bestimmt werden. Dies ermöglicht ein kontrolliertes Wachstum von wenigen Atomlagen auf Proben.

Zur Passivierung von reaktiven Oberflächen mit atomaren Wasserstoff steht ein thermischer Gas-Cracker zur Verfügung [122]. Dazu kann über ein Leckventil molekulares Wasserstoffgas in die Kammer eindosiert werden. Vor der vakuumseitigen Einlassöffnung des Ventils ist ein Wolframfilament montiert, das im Betrieb weiß glüht ($\approx 1800^\circ\text{C}$). Beim Einströmen werden die Gasmoleküle an diesem Filament thermisch gespalten.

Für die Restgasanalyse im Vakuumsystem ist in der Präparationskammer ein Massenspektrometer¹⁶ installiert. Das Spektrometer kann Verbindungen im Massenbereich von 1 u bis 100 u registrieren.

¹³ Thoriated Tungsten Wire ($d = 150 \mu\text{m}$): Advent Research Materials, Oakfield Industrial Estate, Eynsham, Oxford, OX29 4JA, UK, www.advent-rm.com

¹⁴ NGI3000 Ion Gun: LK Technologies, 1590 S. Liberty Dr., Bloomington, IN 47403, USA, www.lktech.com

¹⁵ INFICON Quartz Crystal Monitor: JCM, Zweilweg 19, 60439 Frankfurt am Main, D, www.jcmueller.de

¹⁶ PrismaPlus: Pfeiffer Vacuum GmbH, Berliner Str. 43, 35614 Asslar, D, www.pfeiffer-vacuum.de

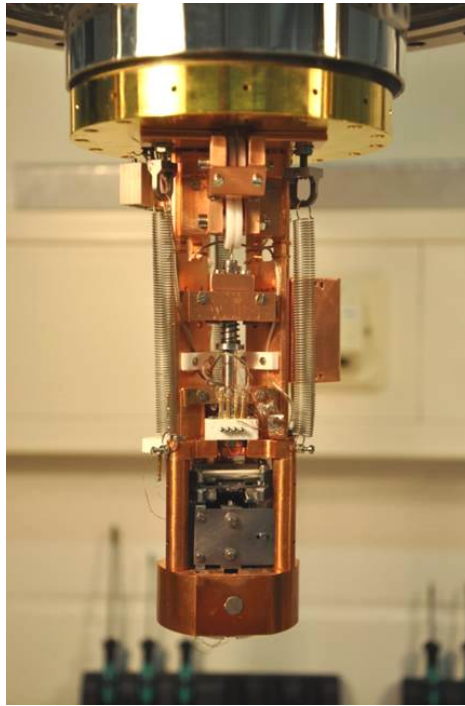


Abbildung 8: Mikroskopkopf des Tieftemperatursystems.

3.2 TIEFTEMPERATURMIKROSKOP

Im Laufe dieser Dissertation wurde das im vorherigen Abschnitt beschriebene UHV-System zu einem Tieftemperatursystem erweitert. Bei der Planung der Analysekammer wurde eine solche Erweiterung bereits berücksichtigt und ein entsprechender Verbindungsflansch für den Badkryostaten vorgesehen.

Der verwendete He-Badkryostat¹⁷ wurde nach unseren Spezifikation gefertigt und ermöglicht eine Basistemperatur von ca. 6 K. Es handelt sich dabei um einen zweistufigen Kryostaten, wobei der Innere mit 4 l flüssigem Helium (LHe) und der Äußere mit 16 l flüssigem Stickstoff (LN₂) gefüllt wird. Ein Strahlungsschild zwischen den Tanks, das vom verdampften Helium gekühlt wird, und ein Strahlungsschild um den LN₂-Tank, das vom verdampften Stickstoff gekühlt wird, reduziert den LHe-Verbrauch drastisch und ermöglicht eine Standzeit von bis zu 85 h. Der Mikroskopaufbau (siehe Abbildung 8) ist am Boden des He-Tanks montiert und wird von zwei Schilden, die mit dem He- bzw. LN₂-Tank verbunden sind, vor thermischer Strahlung geschützt. Die Schilde können zum Probentransfer geöffnet werden und verfügen über Fenster, die einen optischen Zugang zum Mikroskop ermöglichen.

Das Mikroskop wurde von Matthias Emmrich konstruiert und aufgebaut [22]. Um die mechanische Steifigkeit des Mikroskops zu erhöhen, wurde es sehr kompakt konstruiert und hat eine Höhe von lediglich

¹⁷ CryoVac GmbH & Co KG, Heuserweg 14, 53842 Troisdorf, D, www.cryovac.de

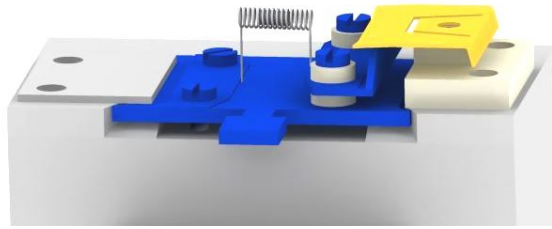


Abbildung 9: Transferierbarer Metallverdampfer in der Analysekammer.

4 cm. Durch diese Bauweise hat das Mikroskop Eigenfrequenzen im Bereich von einigen Kilohertz. Der Mikroskopaufbau hängt an drei Federn am Boden des He-Tanks und wird durch eine Wirbelstrombremse gedämpft (siehe Abbildung 8). Diese Anordnung stellt einen mechanischen Tiefpass dar und hat eine Grenzfrequenz von ca. 3 Hz. Dieser Tiefpass filtert mechanische Anregungen im Bereich der Eigenfrequenzen des Mikroskops fast vollständig.

Der Mikroskopkopf besteht aus Probenaufnahme, Piezoröhrenscanner mit fest montiertem qPlus-Sensor und Piezo-Motor. In seiner Funktionsweise ist der Piezo-Motor an das Design von Pan [83] angelehnt und dient zur Grobannäherung in z -Richtung an die Probe. Eine Grobpositionierung der Probe in x - und y -Richtung ist in diesem Aufbau nicht möglich. Das Abrastern der Probe erfolgt mit dem Piezoröhrenscanner. Eine genaue Beschreibung des Mikroskopaufbaus und im Speziellen der Verdrahtung findet man in Referenz [22].

Neben dem Kryostaten mit Mikroskop ist in der Analysekammer auch ein transferierbarer Metallverdampfer verbaut (siehe Abbildung 9). Der Verdampfer besteht aus einer Aufnahme und einem Probenträger, auf den einseitig isoliert ein Wolframfilament montiert ist. Das Wolframfilament ist dabei spiralförmig um ein Stück des zu verdampfenden Metalls gewickelt. Die Verdampferaufnahme ist so konstruiert, dass beim Einschieben des Verdampferträgers die isolierte Seite des Wolframfilaments durch eine Molybdämfeder elektrisch kontaktiert wird. Mit einer Konstantstromquelle wird das Wolframfilament inklusive dem zu verdampfenden Metall zum Glühen gebracht. Die Position der Verdampferaufnahme ist in direkter Blickrichtung zur Probenaufnahme des Mikroskops, wobei der Abstand ca. 25 cm beträgt. Zum Verdampfen werden die Kryostatenschilder geöffnet, wodurch, im Gegensatz zum Metallverdampfer in der Präparationskammer, auf die eingekühlte Probe ($T < 10$ K) aufgedampft werden kann. Aufgrund der Dimensionierung des Verdampfers, seiner Orientierung zur Probe und der Tatsache, dass die Probe eingekühlt ist, können mit diesem Aufbau einzelne Atome des Metalls auf die Probe aufgedampft werden.

3.3 REGELUNGSELEKTRONIK

Bei dem verwendeten Mikroskop handelt es sich um ein kombiniertes STM/FM-AFM, basierend auf dem qPlus-Sensor. Der qPlus-Sensor ist dafür mit einer metallischen Spitze ausgestattet, an welche die Tunnelspannung U_t angelegt wird. Außerdem wird er bei seiner Eigenfrequenz f_0 zu einer Schwingung mit konstanter Amplitude A angeregt. Bei genügend kleinen Abständen der Spitze zu einer metallischen Probe, fließt ein Tunnelstrom I_t und die Resonanzfrequenz des Sensors ändert sich um $\Delta f = f - f_0$ zu f , wie bereits ausführlich in Kapitel 2 besprochen. Im Messbetrieb kommen hauptsächlich zwei Modi zum Einsatz:

Wird die Probe in einer konstanten vertikalen Position, also ohne Abstandsregelung, abgerastert, spricht man vom *ungeregelten Modus* (engl. constant height mode). Dabei werden die lateral variierenden Messsignale $I_t(x, y, z = \text{konst.})$ und $\Delta f(x, y, z = \text{konst.})$ zur Bildgebung verwendet. Dieser Modus hat den Vorteil, dass die Messsignale nicht durch eine Regulierung des Abstandes beeinflusst werden. Des Weiteren kann durch sukzessive Abstandsänderung in aufeinanderfolgenden Messungen ein 3D-Datensatz der Probe erstellt werden. Aus dem erzeugten Δf -Datensatz kann im Anschluss die Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe berechnet werden. Der Nachteil dieses Modus ist, dass er nur auf atomar flachen Proben benützt werden kann, da es sonst zu einer Spitzen-Proben-Kollision kommen kann. Außerdem darf das Mikroskop praktisch keine Drift in z -Richtung aufweisen, was im Allgemeinen nur bei tiefen Temperaturen der Fall ist.

Wird der Abstand zwischen Spitze und Probe unter Verwendung eines der beiden Messsignale (I_t oder Δf) geregelt, spricht man vom *geregelten Modus* (engl. constant current mode oder constant frequency shift mode). Eine Regelschleife hält dabei I_t bzw. Δf durch Änderung des Abstandes konstant. Aus dem z -Stellsignal wird dann ein Topographiebild, $z(x, y, I_t = \text{konst.})$ oder $z(x, y, \Delta f = \text{konst.})$, der Oberfläche generiert. Abbildung 10 zeigt die Regelschleifen für das STM (links) und das FM-AFM (rechts).

Im STM-Betrieb wird als Regelgröße der Tunnelstrom I_t an der Probe gemessen und einem Proportional-/Integral-Regler (PI-Regler) übergeben. Dieser vergleicht den Istwert mit dem Sollwert und wandelt die Regeldifferenz in ein z -Stellsignal um, das über einen Hochspannungsverstärker an den Piezoröhrenscanner angelegt wird. Die x -/ y -Signale zur Probenabrasterung werden von der Steuerungselektronik erzeugt, auf Hochspannung verstärkt und ebenfalls an den Scanner angelegt. Die Steuerungselektronik erzeugt auch die Tunnelspannung U_t , die an die Sensorspitze angelegt wird.

Im FM-AFM-Betrieb wird die Frequenzverschiebung Δf als Regelgröße verwendet. Dazu wird die Auslenkung bzw. Schwingung des qPlus-Sensors mit Amplitude A und Frequenz $f = f_0 + \Delta f$ gemessen. Da in der FM-AFM die Amplitude konstant sein muss, wird im Amplitudenregler aus dem Ist- und Sollwert der Amplitude über einen PI-Regler

(in der Abbildung nicht angegeben) ein Anregungssignal erzeugt, das dem z -Stellsignal aufmoduliert wird. Ein Nachlaufsynchronisierer (engl. phase-locked loop: PLL) bestimmt die Frequenz f des eingespeisten Schwingungssignals und gibt die Frequenzverschiebung Δf zur ungestörten Eigenfrequenz f_0 aus. Im PI-Regler der Regelschleife wird die Regeldifferenz zwischen Δf -Ist- und Sollwert bestimmt und als Stellgröße zur Abstandsregelung verwendet.

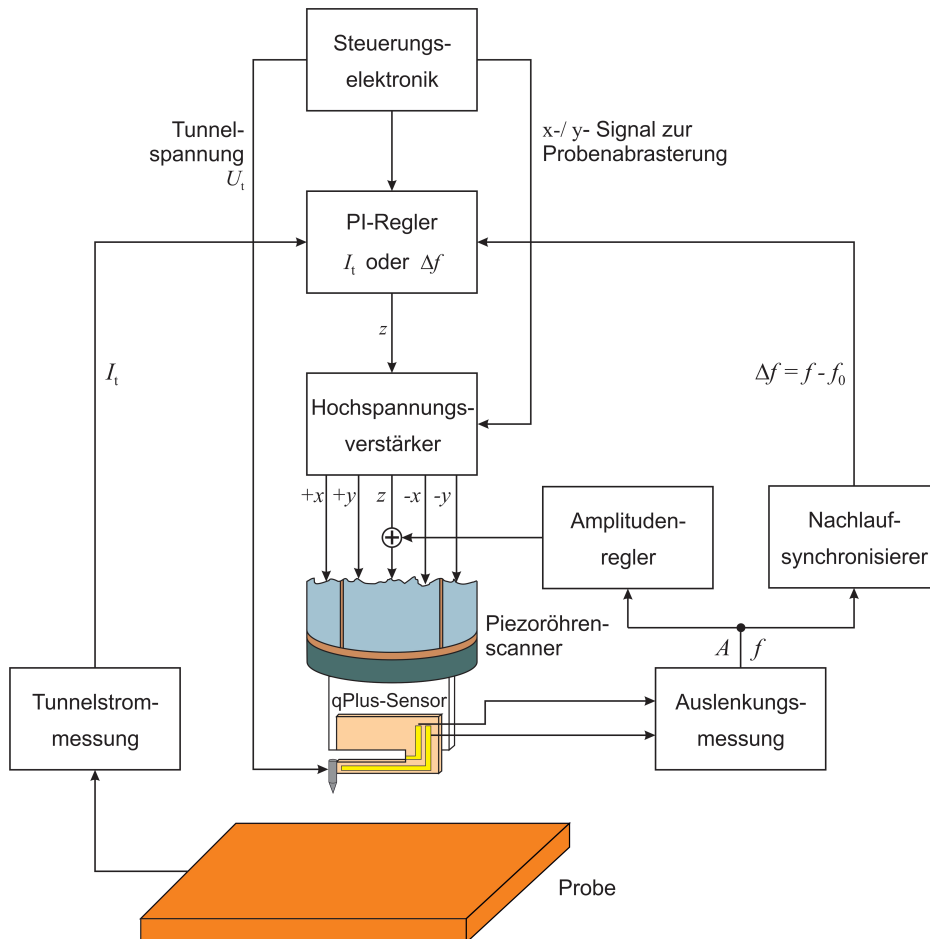


Abbildung 10: Regelschema des kombinierten STM/FM-AFM. Das STM-Signal, der Tunnelstrom, wird an der Probe gemessen und für die Abstandsregelung an einen PI-Regler übergeben. Über einen Hochspannungsverstärker wird das Stellsignal an den Piezoröhrenscanner angelegt. Die x/y -Signale zur Probenabrasterung werden von der Steuerungselektronik erzeugt und ebenfalls auf Hochspannung verstärkt. Die Tunnelspannung U_t wird von der Steuerungselektronik direkt an die Spitze des qPlus-Sensors angelegt. Das FM-AFM-Signal, Auslenkung bzw. Schwingung des Sensors mit Amplitude A und Frequenz f , wird an den Amplitudenregler und Nachlaufsynchronisierer übergeben. Der Amplitudenregler erzeugt ein Anregungssignal um die Schwingungsamplitude konstant halten, welches auf das z -Stellsignal aufmoduliert wird. Im Nachlaufsynchronisierer wird die Frequenzverschiebung Δf des qPlus-Sensors ermittelt, die zur Abstandsregelung an den PI-Regler übergeben wird.

Die Regelschleife im vorgestellten System wird durch eine digitale Regelungselektronik der Firma SPECS¹⁸ (ehemals Nanonis) umgesetzt. Das Hardware-Paket umfasst dabei vier Komponenten:

1. *Real Time Controller* (RC₄)

Ein Standard-PC mit NI¹⁹ Real-Time Betriebssystem und einem FPGA-Modul (Abkürzung von engl. Field Programmable Gate Array) berechnet in Echtzeit die Stellsignale für den Piezoröhrenscanner. Mit dem FPGA-Modul ist es möglich die Schaltkreise für die verschiedenen Regelschleifen auf Hardwareebene zu ändern.

2. *Signal Conditioner* (SC₄)

Diese Hardware-Komponente ist die Schnittstelle zwischen den digitalen Steuer- und Regelkreisen im RC₄ und den analogen Ein- bzw. Ausgängen vom und zum Mikroskopkopf. Sie besteht aus acht Analog-Digital-Wandlern zum Einspeisen von analogen Signalen und acht Digital-Analog-Wandlern zum Ausgeben von analogen Signalen. Durch Tiefpassfilterung und Überabtastung erreichen die Eingänge eine Auflösung von 24 bit und die Ausgänge von 22 bit auf einem Spannungsbereich von -10 V bis 10 V .

3. *High Voltage Amplifier* (HV₄)

Der Hochspannungsverstärker erzeugt aus dem Niedervolt-Stellsignalen des SC₄ Hochspannungssignale, die an den Piezoröhrenscanner angelegt werden. Durch Verwendung modernster Verstärkerbausteine erreicht der HV₄ ein Spannungsrauschen von unter $80\text{ }\mu\text{V}$ (RMS) in einer Bandbreite von 2 kHz .

4. *Oscillation Controller* (OC₄)

Der OC₄ fungiert in der FM-AFM Regelschleife als digitaler Amplitudenregler und Nachlaufsynchronisierer. Er verfügt über einen separaten analogen Eingang mit einer Bandbreite von 100 Hz bis 5 MHz , der bei einer Samplingrate von 40 MS s^{-1} eine Auflösung von 14 bit erreicht. Die hohe Auflösung und digitale Signalverarbeitung erlauben es auf Schwingungsamplituden von unter 50 pm zu regeln und Frequenzverschiebungen von wenigen mHz zu detektieren.

Da sowohl der Tunnelstrom, als auch das Auslenkungssignal des qPlus-Sensors (induzierte Oberflächenladungen aufgrund des piezoelektrischen Effekts), sehr kleine Messgrößen sind und die SC₄ nur Spannungen verarbeiten kann, werden die Signale in speziellen Schaltungen verstärkt und in ein Spannungssignal umgewandelt. Der Tunnelstrom wird über einen Strom-Spannungs-Wandler um den Faktor 10^8 verstärkt. Die verwendete Schaltung ist in Abbildung 11.a zu sehen und basiert auf dem Operationsverstärker AD8616²⁰. Der Rückkoppelwiderstand hat

¹⁸ SPECS Zurich GmbH, Technoparkstr. 1, 8005 Zurich, CH, www.specs-zurich.com

¹⁹ National Instruments Corporation, 11500 N Mopac Expwy, Austin, TX 78759-3504, USA, www.ni.com

²⁰ Analog Devices Inc., One Technology Way, Norwood, MA 02062-9106, USA, www.analog.com

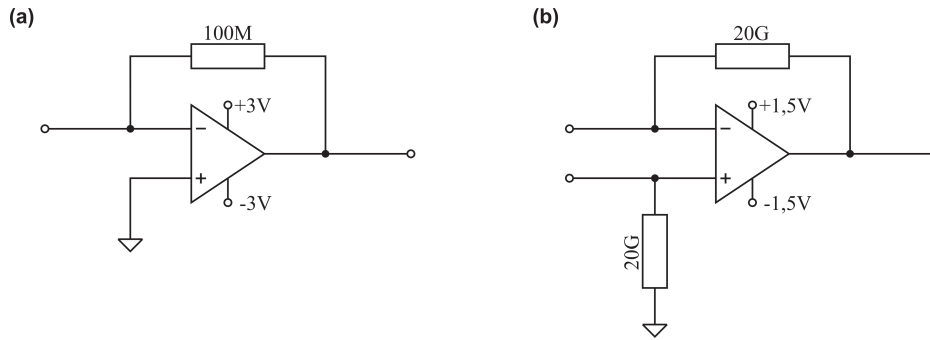


Abbildung 11: Verstärkerschaltungen für das STM- und AFM-Signal basierend auf dem Operationsverstärker AD8616. (a) Der STM-Verstärker wird als Strom-Spannungs-Wandler mit einem Rückkoppelwiderstand von 100 MΩ bei einer Versorgungsspannung von ± 3 V betrieben. (b) Der AFM-Verstärker stellt einen Differenzverstärker mit Widerständen von 20 GΩ und Versorgungsspannung von $\pm 1,5$ V dar.

einen Wert von 100 MΩ und die Versorgungsspannung beträgt ± 3 V. Dabei liegt die Probe im Mikroskop, an der der Tunnelstrom gemessen wird, über den Operationsverstärker auf virtueller Masse und die Spitze des Sensors auf dem Potential der Tunnelspannung. Die selbst gebaute Verstärkerschaltung befindet sich außerhalb des Vakuumsystems und kann zum Präparieren der Spitze durch einen anderen Verstärker ausgetauscht werden.

Die Verstärkerschaltung für die Auslenkungsmessung stellt ein zentrales Problem dar. Der Verstärker ist mitverantwortlich für die Auslenkungsrauschdichte n_q , welche linear in das Detektor- und Oszillatorrauschen eingeht und das Messen der Schwingungsfrequenz stört (siehe Abschnitt 2.2.4). Wie in Abschnitt 2.3 besprochen, kann durch die differentielle Auslenkungsmessung und die Verwendung spezieller Operationsverstärker n_q stark gesenkt werden. Um den Einfluss von Kabelkapazitäten auf das Auslenkungssignal des qPlus-Sensors zu minimieren, sollte der Verstärker möglichst nah am Sensor sein. Aus diesem Grund befindet sich der Verstärker direkt am Mikroskopkopf, wo er im Betrieb eine Temperatur von ca. 70 K aufweist. Für diese Anordnung stellt die Differenzverstärkerschaltung in Abbildung 11.b momentan das Optimum dar (siehe auch Referenz [52]). Dabei kommt ebenfalls der Operationsverstärker AD8616 zum Einsatz, jedoch mit einer reduzierten Versorgungsspannung von $\pm 1,5$ V und einem Rückkoppel- bzw. Gegenkopplungswiderstand von 20 GΩ. Die Leistungsaufnahme dieser Verstärkerschaltung ist deutlich geringer als für andere Operationsverstärker, wodurch der Verbrauch der kryogenen Flüssigkeiten minimiert wird. Im Betrieb weist dieser Verstärker eine Auslenkungsrauschdichte von lediglich $30 \text{ fm Hz}^{-0,5}$ auf. Vergleichbare Werte werden sonst nur durch, im Vergleich, sehr aufwendige optische Detektionsmethoden erreicht [25].

MAGNETKRAFTMIKROSKOPIE BEI UMGEBUNGSBEDINGUNGEN

*Ein Großteil, der in diesem Kapitel präsentierten Arbeit wurde im Beilstein Journal of Nanotechnology veröffentlicht*¹ [102].

Die Magnetkraftmikroskopie (engl. magnetic force microscopy: MFM) ist eine Weiterentwicklung der AFM, bei der in erster Linie die magnetische Struktur und nicht die Topographie von Proben untersucht wird. Bereits ein Jahr nach der Erfindung des AFM [9] zeigten Martin *et al.* [73] und Sáenz *et al.* [97], dass das AFM magnetostatische Kräfte zwischen einer ferromagnetischen Spitze und einer Probe mit magnetischen Domänen detektieren kann (Abbildung 12.a). Dabei zeigte sich, dass für typische Spitzen-Proben-Systeme die magnetostatische Wechselwirkung im Nahfeld relativ stark und weitgehend unabhängig von Oberflächenverunreinigungen ist. Als Folge können MFM-Messungen relativ einfach in verschiedensten Umgebungen durchgeführt werden, wobei in den meisten Fällen keine spezielle Präparation der Probe nötig ist. Bereits zu Beginn der 1990er hatte sich die MFM zu einer weit verbreitenden Methode in der Erforschung magnetischer Materialien und der Entwicklung von magnetischen Bauelementen bzw. Speicherkomponenten entwickelt. Seit dieser Zeit wurde durch die Entwicklung von speziellen MFM-Spitzen [20] die laterale Auflösung auf unter 20 nm verbessert. Durch die Verwendung sehr weicher Silizium-Federbalken mit Federhärten unter 1 N m^{-1} konnte außerdem die Sensitivität der Kraftmessung deutlich erhöht werden [99, 100]. Die modernsten MFM-Experimente können auf diese Weise Kraftgradienten von $100 \mu\text{N m}^{-1}$ auflösen [100, 103]. Im Vergleich dazu sind die Kraftgradienten aufgrund von kovalenten Bindungen, die für atomaren Kontrast in der AFM verantwortlich sind, mit bis zu 100 N m^{-1} um das 10^6 -fache größer. Diese großen Kraftgradienten sind auch der Grund warum typische MFM-Sensoren ungeeignet sind um atomare Auflösung zu erreichen („jump-to-contact“ Problem [36]). Nichtsdestotrotz wäre es für eine Vielzahl von Experimenten wünschenswert, magnetische Domänen zu untersuchen und im Anschluss die atomare Struktur der Oberfläche aufzulösen (z. B. an Domänengrenzen). Zur Untersuchung magnetischer Strukturen auf atomarer Skala haben sich Varianten der STM und AFM etabliert. Spin-Strukturen auf leitfähigen Proben können mittels Spin-polarisierter-STM (SP-STM) analysiert werden [12, 120]. Dabei misst das SP-STM die Spin-abhängige Leitfähigkeit zwischen einer Spin-

¹ M. Schneiderbauer *et al.*: *qPlus magnetic force microscopy in frequency-modulation mode with millihertz resolution*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 3, 174 (2012)

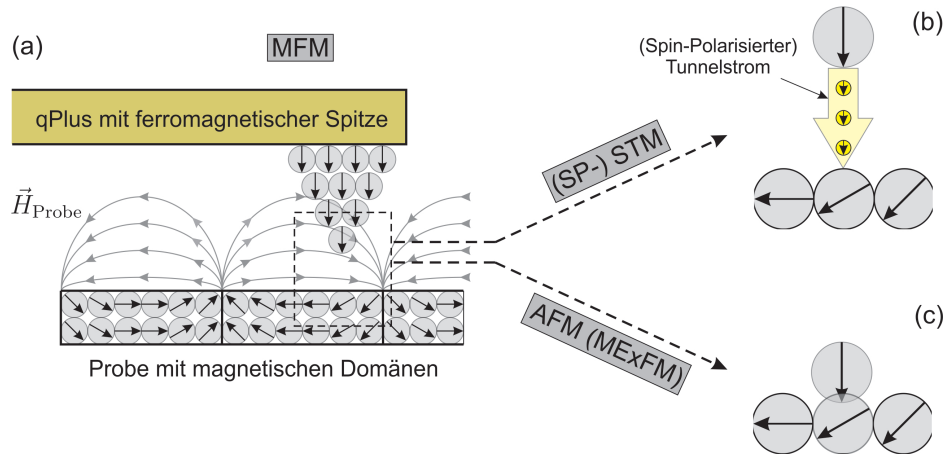


Abbildung 12: (a) Ein MFM misst die Kraft zwischen dem magnetischen Dipolmoment der Sensorspitze und dem magnetischen Streufeld der Probe. Mit einem qPlus-Sensor können neben MFM-Messungen auch (b) (SP-) STM und (c) AFM (MExFM) Experimente ausgeführt werden. Abbildung nach [102].

polarisierten Spitze und der Spin-abhängigen lokalen Zustandsdichte der Probe (Abbildung 12.b). Auf dem Isolator NiO wurde die antiferromagnetische Einheitszelle der (001)-Oberflächen mit Hilfe der magnetischen Austauschkraftmikroskopie (engl. magnetic exchange force microscopy: MExFM) aufgelöst [57] (Abbildung 12.c). Dabei wurde bis dato in beiden Techniken (SP-STM und MExFM) ein externes Magnetfeld (mehrere Tesla stark) zur Stabilisierung der Spin-Orientierung der Spitze benötigt. Pielmeier und Giessibl zeigten 2013 [88] mit einem tieftemperatur qPlus-AFM, dass die Stärke des Signals in der MExFM (ebenfalls auf NiO) unter Verwendung einer SmCo-Spitze drastisch erhöht werden kann, ohne dass dabei ein externes Magnetfeld benötigt wird.

Der qPlus-Sensor ist durch seine Federkonstante von 1800 N m^{-1} für die großen Kraftgradienten von atomaren Wechselwirkungen optimiert [35] und scheint für die Messung der sehr kleinen Kraftgradienten in MFM-Experimente ungeeignet zu sein. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass der besonders rauscharme Betrieb unseres qPlus-Mikroskops die Detektion von Frequenzverschiebungen im Bereich weniger Millihertz ermöglicht, wodurch MFM-Experimente selbst bei Umgebungsbedingungen realisierbar sind.

Abschnitt 4.1 widmet sich den theoretischen Grundlagen, die den MFM-Experimenten mit dem qPlus-Sensor zugrunde liegen. Die experimentellen Techniken der Messungen werden in Abschnitt 4.2 besprochen. In Abschnitt 4.3 werden die Ergebnisse der Messungen mit verschiedenen magnetischen Spitzen präsentiert.

4.1 THEORIE

Die Messgröße der FM-AFM ist die Frequenzverschiebung Δf , welche proportional zum mittleren Kraftgradienten $\langle k_{\text{sp}} \rangle$ ist. Um die Sensitivität der Messung zu bestimmen, also den minimal detektierbaren Kraftgradienten $\langle k_{\text{sp}} \rangle_{\text{min}}$, muß das Frequenzrauschen $\delta(\Delta f)$ des Aufbaus bestimmt werden. Nach Gleichung (22) ergibt sich:

$$\langle k_{\text{sp}} \rangle_{\text{min}} = \frac{2k}{f_0} \cdot \delta(\Delta f) \quad . \quad (30)$$

Wie in Abschnitt 2.2.4 gezeigt wurde, ist das Frequenzrauschen $\delta(\Delta f)$ invers proportional zur Oszillationsamplitude A . Dementsprechend kann $\delta(\Delta f)$ und damit $\langle k_{\text{sp}} \rangle_{\text{min}}$ minimiert werden, indem für die Messungen große Oszillationsamplituden gewählt werden. Zudem kann das Signal-Rausch-Verhältnis der Kraftmessung optimiert werden, wenn die verwendete Amplitude mit der charakteristischen Abklinglänge der Wechselwirkung übereinstimmt [35]. Hierbei kann die große Abklinglänge der magnetostatischen Kraft ausgenutzt werden, welche im Bereich der Domänengröße liegt (ca. 100 nm). Aus diesem Grund haben wir für die MFM-Experimente Oszillationsamplituden von 20 nm bis 100 nm gewählt.

Mit Hilfe von Gleichung (30) und den Gleichungen (24) bis (27) kann man die Sensitivität eines qPlus- mit einem Standard Si-Federbalken-Aufbau² vergleichen. Zur Berechnung des Frequenzrauschen verwenden wir dabei Werte, wie sie in aktuellen MFMs bei Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur und Normaldruck) erreicht werden (siehe Tabelle 3). Es zeigt sich, dass, obwohl das Frequenzrauschen für den qPlus um zwei Größenordnungen kleiner als für den Si-Federbalken ist, der minimale Kraftgradient im qPlus-Aufbau um das Zehnfache größer ist. Dieser Umstand ist dem Vorfaktor $2k/f_0$ in Gleichung (30) geschuldet, der für den qPlus 0,116 und den Si-Federbalken 8×10^{-5} beträgt. Nichtsdestotrotz ist der minimale messbare Kraftgradient für den qPlus mit $64,8 \mu\text{N m}^{-1}$ klein genug um die typischen Kraftgradienten in der MFM ($100 \mu\text{N m}^{-1}$) detektieren zu können. Dabei sei erwähnt, dass die Werte für den Si-Federbalken in Tabelle 3, vor allem $n_q = 10 \text{ fm Hz}^{-0,5}$, nur mit modernsten experimentellen Aufbauten erreicht werden.

Diese theoretische Betrachtung zeigt, dass der qPlus-Sensor im Regime großer Amplituden auch für MFM-Experimente geeignet ist, wenn auch die erwarteten Frequenzverschiebung aufgrund der magnetostatischen Wechselwirkung im Bereich weniger Millihertz liegen.

Neben der theoretisch berechneten Sensitivität der Kraftmessung des MFMs spielt für die Auflösung auch der Aufnahmefokus und die geometrische bzw. magnetische Struktur der Spitze eine extrem wichtige Rolle. So wurde gezeigt, dass die laterale Auflösung stark vom verti-

² PPP-MFMR: Nanosensors, Rue Jaquet-Droz 1, CP 216, 2002 Neuchâtel, CH, www.nanosensors.com

	qPlus	Si-Federbalken
Federkonstante k	1800 N m^{-1}	3 N m^{-1}
Resonanzfrequenz f_0	31 000 Hz	75 000 Hz
Güte Q	2000	300
Oszillationsamplitude A	50 nm	50 nm
Auslenkungsrauschdichte n_q	$50 \text{ fm Hz}^{-0,5}$	$10 \text{ fm Hz}^{-0,5}$
Messbandbreite B	50 Hz	100 Hz
Temperatur T	293 K	293 K
Thermisches Rauschen $\delta(\Delta f_{\text{therm.}})$	$4,71 \times 10^{-4} \text{ Hz}$	$6,55 \times 10^{-2} \text{ Hz}$
Detektorrauschen $\delta(\Delta f_{\text{detektor}})$	$2,89 \times 10^{-4} \text{ Hz}$	$1,63 \times 10^{-4} \text{ Hz}$
Oszillatorrauschen $\delta(\Delta f_{\text{oszillator}})$	$7,75 \times 10^{-5} \text{ Hz}$	$3,54 \times 10^{-4} \text{ Hz}$
Frequenzrauschen $\delta(\Delta f)$	$5,58 \times 10^{-4} \text{ Hz}$	$6,55 \times 10^{-2} \text{ Hz}$
minimaler Kraftgradient $\langle k_{\text{sp}} \rangle_{\text{min}}$	$64,8 \mu\text{N m}^{-1}$	$5,24 \mu\text{N m}^{-1}$

Tabelle 3: Vergleich des Frequenzrauschens und des minimal detektierbaren Kraftgradienten zwischen einem qPlus- und einem Standard Silizium-Federbalken-MFM bei Umgebungsbedingungen.

kalen Spitzen-Proben-Abstand abhängt. Dabei ist jedoch nicht der physikalische Abstand, sondern der Abstand der magnetischen Momente ausschlaggebend [70, 89]. Der lift-mode (siehe Abschnitt 4.2.1) ermöglicht bei MFM-Messungen eine einfache Kontrolle und Variation des Spitzen-Proben-Abstands und damit die Optimierung des beobachtbaren Kontrastes.

Außerdem beeinflusst die geometrische Struktur der MFM-Spitze die laterale Auflösung, wobei im Allgemeinen gilt: Je kleiner und schärfer die Spitze ist, desto höher ist die laterale Auflösung. Standard-MFM-Sensoren werden in Mikrofabrikationsprozessen aus Silizium hergestellt und die Spitze anschließend mit magnetischen Metallen bedampft. Dabei werden Spitzenradien von ca. 50 nm erreicht. Durch nachträgliche Bearbeitung mit fokussierten Ionenstrahlen (engl. focused ion beam: FIB) können die Spitzen auf Radien von 10 nm geschärft werden [59]. Eine andere Methode ist das Anbringen von Metall-bedampften [20] oder Metall-gefüllten [121] Kohlenstoffnanoröhrchen an Si-Federbalken, wodurch Radien von ca. 5 nm erreicht werden. Für das Abbilden von größeren Domänenstrukturen ($\geq 30 \text{ nm}$) ist jedoch eine Vollmaterialspitze (z. B. aus Eisen) ausreichend, wie in Abschnitt 4.3 gezeigt wird.

Möchte man MFM-Messungen quantitativ interpretieren, muß die magnetische Struktur der Spitze bekannt sein. Experimentell existieren verschiedene Verfahren um das magnetische Streufeld der Spitze zu ermitteln. So können in nanolithografisch hergestellten, leitfähigen Strukturen durch Stromfluss Magnetfelder mit berechenbarer Größe induziert werden, welche dann als Referenz dienen [38, 61, 70]. Wohldefiniert

magnetisch-strukturierte Proben erlauben es ebenfalls Magnetfelder bekannter Größe zu erzeugen [1, 92, 99]. Bringt man eine MFM-Spitze in Wechselwirkung mit solchen Referenzproben, kann aus dem gemessenen MFM-Kontrast das Streufeld der Spitze modelliert werden. Da dieses Streufeld aber beliebig kompliziert sein kann, muss für eine exakte Beschreibung eine Multipolentwicklung des Feldes durchgeführt werden [45]. Für ein qualitatives Verständnis des MFM-Kontrastes ist es jedoch ausreichend nur den Dipolanteil des Spitzenfeldes zu berücksichtigen. Mit dieser Näherung kann die magnetostatische Kraft zwischen dem Spitzendipol und dem Streufeld der Probe durch Gleichung (11) beschrieben werden:

$$\vec{F}_{\text{mag}} = \mu_0 (\vec{m}_s \cdot \nabla) \vec{H}_p \quad .$$

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 gezeigt, genügt es wegen der Ausrichtung des Sensors zur Probe nur die z-Komponente des Kraftvektors zu berücksichtigen. Aufgrund der großen Abklinglänge der magnetostatischen Kraft (≈ 100 nm) ist der Kraftgradient selbst bei Amplituden von 50 nm während eines Schwingungszyklus näherungsweise konstant. Daher kann Δf mit Hilfe der Gradientennäherung nach Gleichung (21) berechnet werden:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \mu_0 m_s \frac{\partial^2}{\partial z^2} H_{p,z} \quad . \quad (31)$$

Die gemessene Frequenzverschiebung ist also proportional zur Krümmung der z-Komponente des Probenstreufeldes \vec{H}_p . Der größte Kontrast in Δf (maximal positive bzw. negative Werte) entsteht daher an Domängengrenzen (vergleiche Abbildung 12.a).

4.2 EXPERIMENTELLE TECHNIK

4.2.1 Messmethodik

Alle hier präsentierten MFM-Messungen wurden bei Umgebungsbedingungen, also bei Raumtemperatur und Normaldruck, durchgeführt. Wie im letzten Abschnitt besprochen wurde, sind die Störeinflüsse auf den experimentellen Aufbau im Vergleich zu UHV- oder Tieftemperatur-Experimenten dabei am größten. Die erfolgreiche Realisierung der MFM-Messung bei Umgebungsbedingungen beweist damit, dass der qPlus-Sensor auch für MFM-Experimente verwendet werden kann.

Der verwendete Mikroskopkopf ist zum Schutz vor mechanischen Störungen aus der Umgebung auf einer doppelten Schwingungsisolationsmontiert [84]. Eine genaue Beschreibung des verwendeten qPlus-Mikroskops kann in den Referenzen [105, 122] gefunden werden. Zur Steuerung und Regelung der Messungen wurde die Elektronik der Firma SPECS verwendet, wie sie bereits in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde. In einem ersten Versuch kam ein analoger Eigenbau-Amplitudenregler

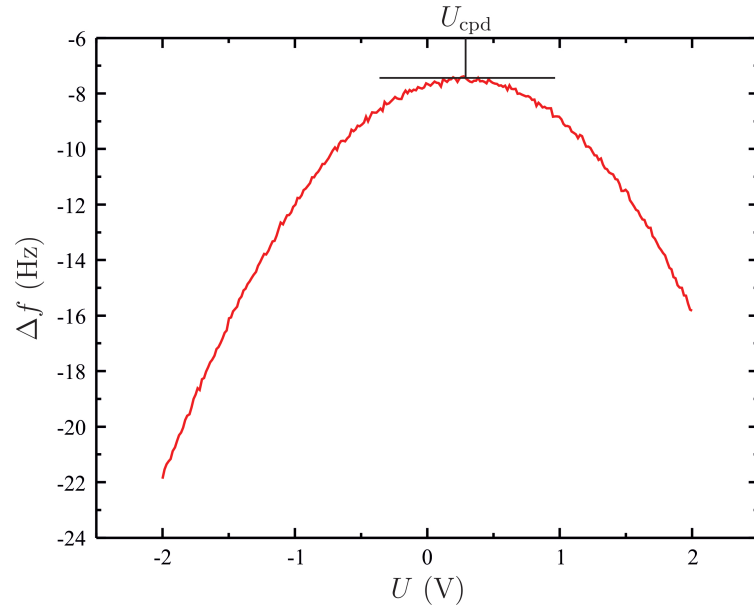


Abbildung 13: Kelvinparabel $\Delta f(U)$ zur Ermittlung der Kontaktspannung U_{cpd} .

in Verbindung mit einem Nachlaufsynchronisierer der Firma Nanosurf³ zum Einsatz. Zwar konnte in dieser Konfiguration auch ein magnetischer Kontrast registriert werden, das gemessene Signal war aber aufgrund der Störanfälligkeit der analogen Signalverarbeitung nur knapp über dem Rauschuntergrund des Messaufbaus. Der Wechsel zum digitalen Amplitudenregler und Nachlaufsynchronisierer OC4 führte zu einer deutlichen Steigerung des Signal-Rausch-Verhältnisses in den Messungen.

Um mit einem MFM magnetische Strukturen abbilden zu können, muss der Einfluss der nichtmagnetischen Wechselwirkungen auf das Messsignal minimiert werden. Im Falle der langreichweitigen Kräfte sind dies die (langreichweitige) elektrostatische und die vdW-Kraft.

Die elektrostatische Wechselwirkung ist abhängig von der Kapazität C und der Kontaktspannung U_{cpd} zwischen Spitze und Probe (siehe Abschnitt 2.2.1). Dabei ist die Kontaktspannung unabhängig vom vertikalen Abstand und für eine homogene Probenoberfläche kaum von der lateralen Position abhängig. Die elektrostatische Wechselwirkung kann also für den ganzen Messbereich minimiert werden indem die Kontaktspannung kompensiert wird. Zur Ermittlung der Kontaktspannung wird eine sogenannte Kelvinparabel aufgezeichnet. Dazu wird bei deaktivierter Abstandsregelung die Frequenzverschiebung in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gemessen. Nach Gleichung (8) ist die resultierende $\Delta f(U)$ -Kurve eine Parabel mit einem Extremum bei $U = U_{\text{cpd}}$ (siehe Abbildung 13).

³ easyPLL plus: Nanosurf AG, Gräubnerstr. 12-14, 4410 Liestal, CH, www.nanosurf.com

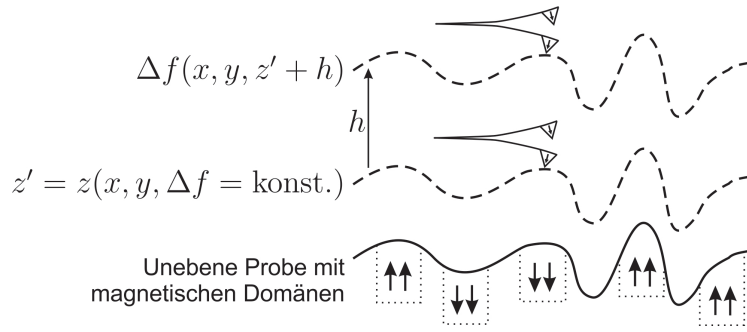


Abbildung 14: Bei MFM-Messungen im lift-mode wird jede Zeile des Rasterbereichs zweimal abgefahren. Im ersten Durchlauf wird ein topographisches Linienprofil $z' = z(x, y, \Delta f = \text{konst.})$ aufgezeichnet. Dieses Linienprofil wird im zweiten Durchlauf mit einem um h erhöhten Abstand ungeregelt wiederholt, dabei wird die Frequenzverschiebung $\Delta f(x, y, z' + h)$ gemessen.

Die vdW-Wechselwirkung ist abhängig von der geometrischen Verteilung der Atome in Spitze und Probe (siehe Abschnitt 2.2.1). Auf einer atomar glatten Oberfläche variiert sie lateral deshalb kaum, jedoch sehr wohl, falls sich größere Strukturen auf der Oberfläche befinden. Daher kann mit Hilfe der vdW-Wechselwirkung ein topographisches Abbild der Probe erzeugt werden, wenn auch keine atomare Auflösung erreicht wird. Für MFM-Messungen bietet der lift-mode die Möglichkeit dieses topographische Signal von der magnetischen Wechselwirkung zu entkoppeln. Im lift-mode wird jede Linie im Rasterbereich zweimal abgefahren (siehe Abbildung 14). Der erste Durchlauf einer Linie erfolgt dabei im geregelten Modus bei einem bestimmten Δf -Sollwert, wodurch ein topographisches Linienprofil $z' = z(x, y, \Delta f = \text{konst.})$ erzeugt wird. Im zweiten Durchlauf der Linie wird das topographische Linienprofil verwendet um den Sensor mit einem um h erhöhten Abstand (engl. lift-height) im ungeregelten Modus über die Probe zu führen, dabei wird das Signal $\Delta f(x, y, z' + h)$ aufgezeichnet. Auf diese Weise erreicht man, dass im zweiten Durchlauf die vdW-Kraft konstant ist und jegliche Kraftänderung durch magnetische Kräfte verursacht wird.

Der lift-mode erlaubt es außerdem die Rastergeschwindigkeit in den verschiedenen Durchläufen zu variieren. Die Rastergeschwindigkeit ist direkt mit der Messbandbreite B korreliert und beeinflusst damit das Frequenzrauschen $\delta(\Delta f)$ (siehe Abschnitt 2.2.4). Für ein Bild der Größe $(5,12 \times 5,12) \mu\text{m}^2$ mit einer Auflösung von $(512 \times 512) \text{px}^2$, das mit einer Geschwindigkeit von $1 \mu\text{m s}^{-1}$ abgerastert wird beträgt die Messbandbreite $512 \text{px} \cdot 1 \mu\text{m s}^{-1} / 5,12 \mu\text{m} = 100 \text{Hz}$. Dabei wird angenommen, dass sich der Messwert (Δf) in jedem Pixel ändert, was bei einer Pixelgröße von $(10 \times 10) \text{nm}^2$ selbst bei MFM-Messungen realistisch ist. Bei einer Halbierung der Rastergeschwindigkeit wird demnach die Messbandbreite ebenfalls halbiert, wodurch sich das Frequenzrauschen $\delta(\Delta f)$ (in diesem Zahlenbeispiel) um 48% reduziert.

Da die Frequenzverschiebung mit einem PLL gemessen wird, kann die Messbandbreite durch die Phasen-Demodulationsbandbreite des PLL

weiter eingeschränkt werden. Diese gibt an bis zu welchen Änderungsraten der Sensor-Resonanzfrequenz der PLL folgen kann. Ist die Demodulationsbandbreite kleiner als die Messbandbreite wird die Frequenzmessung über mehrere Pixel gemittelt und dadurch das Rauschen ebenfalls reduziert. Dieser Mittelungseffekt führt bei typischen Pixelgrößen in MFM-Messungen, ca. $(10 \times 10) \text{ nm}^2$, zu einer unerwünschten Verzerrung des lateralen Kontrastes. Im Allgemeinen sollte deshalb vor jeder Messung die Demodulationsbandbreite auf die Messbandbreite abgestimmt werden.

4.2.2 Sensorpräparation

Für die MFM-Experimente wurden verschiedene Arten magnetischer Spitzen verwendet: Vollmaterialspitzen aus Eisen und Spitzen von kommerziell verfügbaren MFM-Si-Federbalken.

Sensoren mit Eisenspitze wurden hergestellt, indem ein Eisendraht mit einem Durchmesser von $100 \mu\text{m}$ und einer Reinheit von 99,998% auf einen qPlus-Sensor geklebt wurde. Der Eisendraht wurde im Anschluss elektrochemisch in einer 35% Salzsäurelösung (HCl) geätzt. Dazu wurde aus Wolframdraht ein Ring mit einem Durchmesser von ca. 3 mm geformt. Mit einer Glaspipette gibt man dann einen Tropfen Salzsäure in den Ring. Für den Ätzprozess wurde der auf den Sensor geklebte Eisendraht mit Hilfe eines Mikromanipulators in den Salzsäuretropfen eingetaucht. Durch das Anlegen einer Gleichspannung von 3 V an den Eisendraht wurde das elektrochemische Ätzen gestartet. Eine so präparierte Eisenspitze ist in dem eingefügten Bild in Abbildung 16.a zu sehen. Um die Spitze für die MFM-Messungen zu magnetisieren, wurde ein starker Permanentmagnet (SmCo) langsam bis auf einen Millimeter an die Spitze angenähert und wieder zurückgezogen. Dieser Zyklus wurde mehrmals wiederholt. Mit dieser Methode erreicht man eine ausreichend hohe magnetische Remanenz mit einem Dipolmoment das entlang der Spitze orientiert ist.

Geätzte Eisenspitzen haben im Vergleich zu kommerziell verfügbaren MFM-Si-Federbalken Spitzen ein relativ großes magnetisches Volumen, was sich im Allgemeinen nachteilig auf die laterale Auflösung auswirkt. MFM-Federbalken werden in einer Kombination aus Mikrofabrikations- und photolithographischen Prozessen aus monolithischem Silizium hergestellt. Die Spitzen sind meist pyramidenförmig und haben Höhen von $10 \mu\text{m}$ bis $15 \mu\text{m}$ mit Spitzenradien von ca. 50 nm. Um den Spitzen ein magnetisches Moment zu verleihen werden sie mit magnetischen Legierungen bedampft, typische Dicken dieser Beschichtungen liegen im Bereich von 40 nm. Aufgrund der geringen Schichtdicke und der Form der Spitze führt die magnetische Formanisotropie zu einer permanenten Magnetisierung, die innerhalb der Schicht und entlang der Spitze verläuft. Mit dem qPlus-Sensor ist es möglich auch solche Spitzen zu verwenden.

Dazu wird ein Tropfen eines leitfähigen Klebers am Ende der Stimmgabel angebracht. Mit einem Mikromanipulator wird dann der MFM-Federbalken so auf dem Klebertropfen platziert, dass dessen Spitze die korrekte Orientierung zur Probe aufweist. Nachdem der Kleber ausgehärtet ist, kann die Basis des MFM-Federbalkens abgebrochen werden, wobei das vordere Ende des Federbalkens mit der Spitze auf dem qPlus-Sensor verbleibt. Das in Abbildung 17.a eingefügte Bild zeigt einen so hergestellten Sensor. Die im Vergleich zur Eisenspitze winzige Federbalkenspitze ist erst im vergrößerten Bildausschnitt erkennbar. Für die Herstellung unserer Sensoren verwendeten wir Federbalken des Typs MFMR der Firma NanoWorld AG⁴, deren Spitzen mit einer ca. 40 nm dicken Schicht einer (nicht genauer spezifizierten) Kobaltlegierung bedampft wurden.

4.3 MESSUNGEN

Als Referenzprobe wurde in allen MFM-Messungen eine Festplatte der Firma Maxtor Corporation⁵ benutzt. Die verwendete Festplatte (Maxtor DiamondMax VL40 34098H4) hat eine Speicherkapazität von 41 GB mit einer Speicherdichte von 2 Gbit in^{-2} , woraus sich eine Bitgröße von $(200 \times 600) \text{ nm}^2$ ergibt. Vor den Experimenten wurden die aus der Festplatte ausgeschnitten Proben lediglich mit Ethanol und destilliertem Wasser gereinigt und durch Abblasen mit Stickstoff von Flüssigkeitsresten befreit.

Um die Oberflächen- und Bitstruktur der Referenzprobe zu verifizieren wurden zuerst Messungen mit einem kommerziellen Si-Federbalken AFM durchgeführt. Wir verwendeten dazu ein FlexAFM der Firma Nanosurf⁶ mit einem Federbalken des Typs MFMR der Firma NanoWorld AG ($f_0 = 75 \text{ kHz}$, $k = 2,8 \text{ N m}^{-1}$). Im Gegensatz zu qPlus-Messungen, bei denen auf die Frequenzverschiebung Δf geregelt wird (FM-AFM - siehe Abschnitt 2.2.3), wird beim FlexAFM auf die Amplitudenänderung ΔA der Federbalkenschwingung geregelt (amplitudenmodulations Rasterkraftmikroskopie - AM-AFM). Dabei wird im AM-AFM der Federbalken mit einer konstanten Amplitude angeregt. Die gemessene Amplitudenänderung ΔA ist dann ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe bzw. deren Abstand. Eine genaue Beschreibung der AM-AFM kann zum Beispiel in den Referenzen [27, 98] gefunden werden. Im Vergleich zur FM-AFM ist die AM-AFM technisch weniger aufwendig, da kein Amplitudenregler und PLL benötigt wird, erreicht aber nicht dessen Sensitivität. Abbildung 15.a zeigt die Topographie der Referenzprobe für $\Delta A = -20\%$ mit einer Anregungsamplitude von $A = 100 \text{ nm}$. Die rillenartige Struktur ist eine

⁴ NanoWorld AG, Rue Jaquet-Droz 1, CP 216, 2002 Neuchâtel, CH, www.nanoworld.com

⁵ Maxtor wurde 2006 durch Seagate akquiriert: Seagate Technology LLC, 10200 S De Anza Blvd, Cupertino, CA 95014, USA, www.seagate.com

⁶ Nanosurf AG, Gräubernstr. 12-14, 4410 Liestal, CH, www.nanosurf.com

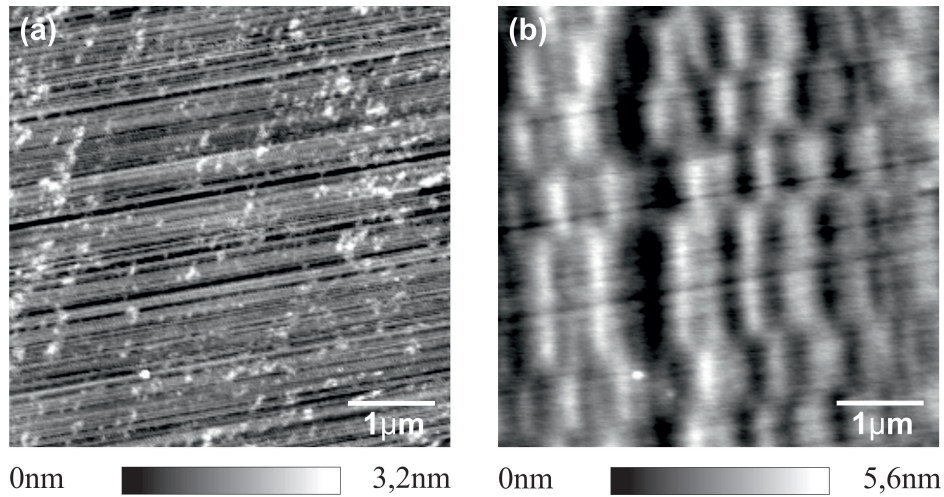


Abbildung 15: Amplitudenmodulierte MFM-Messung unter Verwendung des FlexAFM mit einem MFM-Si-Federbalken. (a) zeigt die Topographie der Festplatte mit $\Delta A = -20\%$ und (b) die magnetische Struktur mit $\Delta A = -10\%$. Abbildungsparameter: $f_0 = 75 \text{ kHz}$, $k = 2,8 \text{ N m}^{-1}$, $A = 100 \text{ nm}$.

nicht-magnetische, nicht-leitfähige Deckschicht, die die eigentliche magnetische Schicht vor mechanischen Beschädigungen schützen soll. Durch die Rillen kann sich im Betrieb der Festplatte ein Luftpolster zwischen Lesekopf und Datenscheibe aufbauen, das ein Aufsetzen des Lesekopfes verhindert. Neben den Rillen sind auch einige Verunreinigungen auf der Oberfläche zu erkennen. Wird auf eine kleinere Amplitudenänderung geregelt, also der Spitzen-Proben-Abstand vergrößert, kann die magnetische Struktur der Festplatte abgebildet werden. Abbildung 15.b wurde mit $\Delta A = -10\%$ durchgeführt, wodurch der Einfluss der Topographie verursachenden vdW-Wechselwirkung reduziert, aber nicht vollständig ausgeschaltet wurde. Aus diesem Grund sind die Rillen der Deckschicht noch zu erkennen, wenn auch der magnetische Kontrast überwiegt. Da das FlexAFM nicht über einen lift-mode verfügt musste dieses Verfahren (Regelung auf kleinere Amplitudenänderung) gewählt werden um die magnetische Struktur zu vermessen. Deshalb ist der Bildkontrast in Abbildung 15 in Metern (Stellgröße des Rasterpiezos) gegeben. Mit Abbildung 15.b konnte die vom Hersteller angegebene Speicherdichte von 2 Gbit in^{-2} bestätigt werden.

Für eine erste MFM-Messung mit unserem qPlus-Mikroskop wählten wir einen Sensor mit einer Vollmaterialspitze aus Eisen (siehe eingefügtes Bild in Abbildung 16.a). Die Spitze wurde vor dem Experiment wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben präpariert und magnetisiert. Abbildung 16 zeigt die zugehörige lift-mode MFM-Messung mit einer Amplitude $A = 20 \text{ nm}$ und einer lift-height von $h = 45 \text{ nm}$. Um die Messbandbreite B und damit das Frequenzrauschen $\delta(\Delta f)$ zu reduzieren wurden kleine Rastergeschwindigkeiten zum Abbilden benutzt, wodurch in beiden Bildern eine merkliche Drift zu erkennen ist. Diese Drift entsteht, da im Mikroskop Materialien mit unterschiedlichen thermischen Ausdeh-

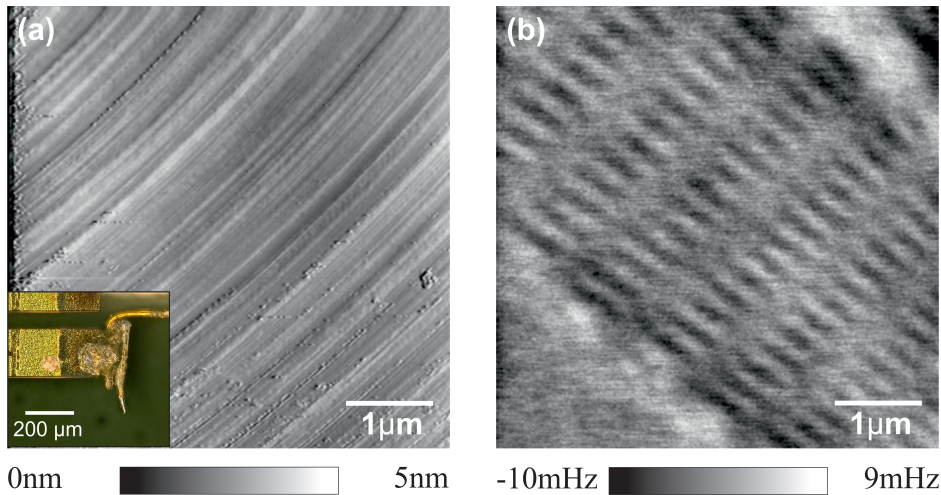


Abbildung 16: Lift-mode MFM-Messung unter Verwendung eines qPlus-Sensors mit aufgeklebter Eisenspitze (siehe eingefügtes Bild in a). In den gezeigten Rohdaten wurde nur die Verkippung korrigiert. (a) zeigt die Topographie der Festplatte und (b) die magnetische Struktur (Bits) im lift-mode. Abbildungsparameter: $f_0 = 24\,097\text{ Hz}$, $k = 1250\text{ N m}^{-1}$, $Q = 1161$, $A = 20\text{ nm}$, $h = 45\text{ nm}$ (lift-height) und $U = 265\text{ mV}$. Abbildung nach [102].

nungskoeffizienten verbaut sind. Bei endlichen Temperaturen führt dies zu einer Relativbewegung zwischen Spitze und Probe. Für kleine Rastergeschwindigkeiten wirkt sich dieser Effekt stärker aus und führt zu einer lateralen Verzerrung des Kontrastes. In Abbildung 16.a erscheint die Rillenstruktur deshalb nicht mehr gerade, sondern mit leichter Krümmung. Zur Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkung wurde die mit einer Kelvinparabel ermittelte Kontaktspannung von $U_{\text{cpd}} = 265\text{ mV}$ zwischen Spitze und Probe angelegt. Die topographische Messung (Abbildung 16.a) zeigt die erwartete Rillenstruktur der Festplatten-deckschicht, wie sie bereits in der Referenzmessung mit dem FlexAFM dargestellt werden konnte. Abbildung 16.b zeigt die eigentliche MFM-Messung, in der klar die magnetische Struktur (Bits) der Festplatte zu erkennen ist. Mit Hilfe des lift-mode wurde nur die magnetische Wechselwirkung detektiert, das heißt die Rillenstruktur der Topographie ist nicht erkennbar. Die Verkippung in den Messdaten wurde durch eine parabolische Funktion korrigiert. Der Δf -Kontrast der MFM-Messung zeigt eine Korrugation von $\pm 5\text{ mHz}$ entlang der Bit-Tracks. Nach Gleichung (22) ergibt sich daraus, mit $f_0 = 24\,097\text{ Hz}$ und $k = 1250\text{ N m}^{-1}$, ein Kraftgradient von $\pm 520\text{ µN m}^{-1}$. Die Abflachung des magnetischen Kontrast in der linken unteren und der rechten oberen Ecke von Abbildung 16.b weist auf einen Speichermarker hin. Neben diesen Stellen konnten weitere Bit-Tracks vermessen werden. Die regelmäßige Anordnung der Bits in diesem Bereich ist ebenfalls ein Indiz dafür, dass hier ein Speichermarker abgebildet wurde. Zur Verifikation der Bit-Struktur bestimmten wir die Speicherdichte in der MFM-Messung, welche mit $\approx 1,9\text{ Gbit in}^{-2}$ gut mit der Herstellerangabe übereinstimmt.

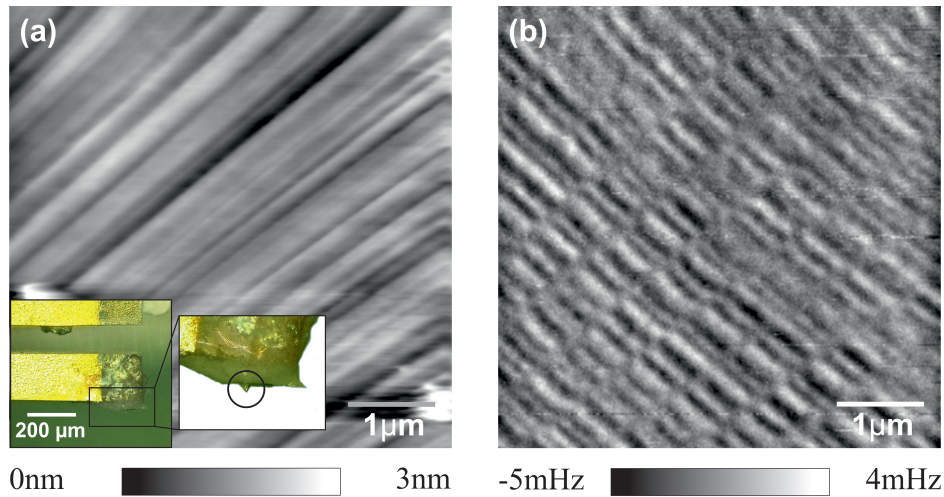


Abbildung 17: Lift-mode MFM-Messung unter Verwendung eines qPlus-Sensors mit aufgeklebter Spitze eines MFM-Si-Federbalkens (siehe eingefügtes Bild in a). In den gezeigten Rohdaten wurde nur die Verkipplung korrigiert. (a) zeigt die Topographie der Festplatte und (b) die magnetische Struktur (Bits) im lift-mode. Abbildungsparameter: $f_0 = 32\,517\text{ Hz}$, $k = 1800\text{ N m}^{-1}$, $Q = 1870$, $A = 25\text{ nm}$, $h = 35\text{ nm}$ (lift-height) und $U = 250\text{ mV}$. Abbildung nach [102].

Vollmaterialspitzen aus Eisen haben im Vergleich zu kommerziell verfügbaren MFM-Si-Federbalken-Spitzen ein wesentlich größeres magnetisches Volumen und ein entsprechend größeres magnetisches Dipolmoment. Im Gegensatz zu Festplatten können Proben mit einer geringen Koerzitivfeldstärke durch solche Spitzen beeinflusst oder sogar entmagnetisiert werden. Nach Gleichung (31) führen kleine Spitzen-Dipolmomente aber zu entsprechend kleinen Signalstärken und bringen die gemessene Frequenzverschiebung nahe an dessen Rauschuntergrund. Andererseits bieten Spitzen mit kleinen Dipolmomenten die Möglichkeit die Leistungsfähigkeit bzw. Sensitivität des Messaufbaus zu charakterisieren. Das eingefügte Bild in Abbildung 17.a zeigt das vordere Ende eines qPlus-Sensors mit aufgeklebter MFM-Si-Federbalken-Spitze (siehe auch Abschnitt 4.2.2). Die Spitze wurde vor der Messung mit einem starken Permanentmagneten magnetisiert. Abbildung 17 zeigt die Topographie (a) und magnetische Struktur (b) aufgenommen im lift-mode mit $A = 25\text{ nm}$ und $h = 35\text{ nm}$. In den Messdaten wurde die Verkipplung durch eine parabolische Funktion korrigiert. Um die Sensitivität der Δf -Messung zu erhöhen wurden ebenfalls kleine Rastergeschwindigkeiten gewählt, was wiederum zu einer erhöhten Drift in der Messung führte. Die Kontaktspannung wurde zu $U_{\text{cpd}} = 250\text{ mV}$ bestimmt und zwischen Spitze und Probe angelegt. Im Topographieabbild der Oberfläche (Abbildung 17.a) ist wiederum die Rillenstruktur der Festblattendeckschicht zu erkennen. Die Messung der magnetischen Wechselwirkung im lift-mode zeigt die typische Speicherstruktur, das heißt verschiedene Bit-Tracks mit den einzelnen Bits (Abbildung 17.b). Im Vergleich zur Referenzmessung und der Messung mit der Vollmaterialspitze aus Eisen

ist die laterale Auflösung hier deutlich besser. Wie erwartet, ist der Δf -Kontrast entlang der Bit-Tracks mit ± 2 mHz wesentlich geringer als für die Eisenspitze. Mit den Eigenschaften des verwendeten qPlus-Sensors ($f_0 = 32\,517$ Hz, $k = 1800$ N m⁻¹) ergibt sich aus dem Δf -Kontrast ein Kraftgradient von lediglich ± 220 μ N m⁻¹. Die aus der MFM-Messung errechnete Speicherdichte, ≈ 2 Gbit in⁻², stimmt exakt mit der Herstellerangabe überein.

4.4 ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel sollte die Frage beantwortet werden, ob es mit dem qPlus-Sensor möglich ist schwache magnetostatische Wechselwirkungen zu detektieren. Mit einer Federkonstanten von 1800 N m⁻¹ ist der qPlus-Sensor prädestiniert für die Messung von großen Kraftgradienten, wie sie bei kovalenten Bindungen auftreten (≈ 100 N m⁻¹). Nichtsdestotrotz konnte hier gezeigt werden, dass wir mit unserem qPlus-Mikroskop Kraftgradienten zwischen magnetischen Dipolen von nur ± 220 μ N m⁻¹ detektieren können. Obwohl der relevante Vorfaktor $f_0/(2k)$ in Gleichung (21) für den qPlus-Sensor nur 9 Hz/(N/m) beträgt – im Vergleich dazu erhält man für den Si-Federbalken MFMR: $14\,151$ Hz/(N/m) – ist der qPlus-Sensor selbst bei Umgebungsbedingungen bestens für MFM-Messungen geeignet.

In den theoretischen Vorüberlegungen und im Experiment zeigte sich, dass der MFM-Kontrast durch große Schwingungsamplituden und kleine Rastergeschwindigkeiten optimiert werden kann. Durch die Kompensation der Kontaktspannung und Verwendung des lift-mode konnte die Sensitivität der Messung auf magnetostatische Wechselwirkungen weiter erhöht werden. Letzten Endes wird die erforderliche Messgenauigkeit ($\Delta f \approx 1$ mHz) aber nur in mechanisch und elektronisch optimierten Mikroskopen unter Verwendung neuester digitale Steuerelektroniken erreicht.

Der Wechsel zu Tieftemperatur-UHV-Mikroskopen sollte die Sensitivität nochmals deutlich erhöhen, da das Frequenzrauschen aufgrund höhere Q -Werte und niedrigerer n_q dann drastisch sinkt. Wir sind daher überzeugt, dass der qPlus-Sensor eine konkurrenzfähige Alternative zu Si-Federbalken ist um MFM-Messungen unter solchen Bedingungen durchzuführen. Typische MFM-Si-Federbalken sind aufgrund ihrer geringen Federhärte als AFM-Sensoren ungeeignet. Ein qPlus-Mikroskop bietet dagegen die Möglichkeit mit einem einzigen Sensor MFM-Experimente, wie auch atomar aufgelöste STM- und AFM-Messungen zu realisieren.

MESSUNG ELEKTRISCHER MULTIPOLKRÄFTE BEI TIEFEN TEMPERATUREN

Ein Großteil, der in diesem Kapitel präsentierten Arbeit wurde in Physical Review Letters veröffentlicht¹ [101].

Die Kombination der STM und AFM in einem einzigen Sensor ermöglicht eine Vielzahl von Oberflächenstudien auf atomarer Skala. Die Informationen der beiden Messsignale können sich dabei ergänzen und machen so ein umfassenderes Verständnis der untersuchten Struktur möglich. Während die Kontrastmechanismen in der STM für verschiedenste Spitzen-Proben-Systeme weitgehend verstanden sind, ist die Interpretation von atomar aufgelösten AFM-Messungen meist sehr anspruchsvoll. Da in der AFM bzw. FM-AFM die Summe aller Spitzen-Proben-Wechselwirkungen gemessen wird (siehe Abschnitt 2.2.3), ist die Bestimmung der für die atomare Auflösung verantwortlichen Wechselwirkung oft schwierig.

Bildet man Halbleiter- [87] oder Metalloberflächen [21] mit einer reaktiven Spitze (z. B. Si) in einem AFM ab, wird der atomare Kontrast durch die Ausbildung von kovalenten Bindungen dominiert. Für ein auf einer dünnen Isolatorschicht (NaCl) adsorbiertes organisches Molekül (Pentacene), das mit einer chemisch inerten (nicht reaktiven) CO-Spitze abgebildet wird, konnte durch Vergleich von Experiment und Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (engl. density functional theory: DFT) gezeigt werden, dass die beobachtete intermolekulare Auflösung durch Pauli-Abstoßung erklärt werden kann [41, 74]. Hingegen zeigten Lantz *et al.* [62], dass die ungesättigten Bindungen (engl. dangling bonds) der Si(111) – (7 × 7)-Oberflächenrekonstruktion ein elektrisches Dipolmoment in (nicht reaktiven) oxidierten Si-Spitzen induzieren, was in einer kurzreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkung resultiert und zur atomaren Auflösung beiträgt. Durch elektrostatische Wechselwirkung und das Konzept eines induzierten Spitzen-Dipolmoments konnte auch die atomare Auflösung auf Ionenkristallen erklärt werden [28]. Ein ähnliches Modell kann die Wechselwirkung mit geladenen Adatomen auf dünnen Isolatorschichten beschreiben [11, 40]. Zudem hat man herausgefunden, dass saubere Metallspitzen ein intrinsisches elektrisches Dipolmoment besitzen [110, 114], welches durch den Smoluchowski-Effekt verursacht wird [106] (siehe Abbildung 18.a). Eine Untersuchung des Einflusses von elektrostatischen Kräften auf die Kontrastformation in der AFM ist besonders wichtig, da in STM- und AFM-Messungen ver-

¹ M. Schneiderbauer *et al.*: CO tip functionalization inverts atomic force microscopy contrast via short-range electrostatic forces. Physical Review Letters, **112**, 166102 (2014)

mehrt polare, dünne Isolatorschichten (z. B. NaCl, MgO, Cu₂N) verwendet werden um Adsorbate zu entkoppeln [39, 40, 48, 72, 90, 91, 108].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine detaillierte Studie zum Einfluss von elektrischen Multipolkräften auf FM-AFM-Messungen durchgeführt. Als Probensystem wählten wir auf Cu(100) gewachsene mono-atomar dicke, polare Cu₂N-Inseln (siehe Abbildung 18.c-d). Experimentell wurde der Einfluss elektrostatischer Kräfte bis dato nur auf ionischen Kristalloberflächen untersucht [4, 8, 69]. Obwohl solche (Volumen-) Isolatoren typische AFM-Probensysteme darstellen, ergeben sich bei der Messung auf ihnen und der Datenanalyse vielfach Probleme. Zum Einen kommt es im Messprozess oft zu Spitzenkontaminationen durch Oberflächenionen, da die Atome an der Oberfläche nur relativ schwach gebunden sind. Diese schwache Bindung kann bei der Abbildung auch zu einer künstlichen Verzerrung des Gitters führen (vertikale Relaxation der Oberflächenelemente) [69]. Das Hauptproblem ist jedoch die Identifikation der Ionen innerhalb der Oberflächenelementzelle. Für eine qualifizierte Aussage zur elektrostatischen Wechselwirkung der Probenatome mit der Spitze ist dies aber essentiell. Ein Lösungsansatz für dieses Problem ist das Aufdampfen von Moleküle mit bekanntem Adsorptionsplatz [110]. Aus geordneten FM-AFM-Messungen kann dann versucht werden, das Ionengitter zu bestimmen, was aufgrund der lateralen Ausdehnung der Markermoleküle nicht immer eindeutig ist. Ein weiteres Problem ist die Ermittlung des Spitzen-Proben-Abstandes, der für die Modellierung der elektrostatischen Kräfte eine große Rolle spielt. In bisherigen Experimenten wurde meist ein Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Messkurven herangezogen, um den Abstand abzuschätzen [110, 114]. Allerdings variiert die Qualität dieses Vergleichs stark mit dem verwendeten theoretischen Modell.

Durch die Verwendung von Cu₂N/Cu(100) als Testsystem in einem kombinierten STM/AFM können diese Probleme auf elegante Weise umgangen werden. Bei Cu₂N handelt es sich um ein kovalent gebundenes Netzwerk, dessen Bindungen im Vergleich zu denen in Ionenkristallen wesentlich stärker sind. Dadurch sind AFM-Messungen selbst bei kleinen Spitzen-Proben-Abständen ohne Kontamination der Spitze oder Veränderung der Probengeometrie möglich. Da auf dünnen Isolatorschichten auch STM-Messungen möglich sind, wird die Identifizierung der Elementzellenatome wesentlich vereinfacht. Die im Vergleich zu Alkalihalogeniden niedrigere Symmetrie der Cu₂N-Elementzelle ist dabei ein weiterer Vorteil (siehe Abbildung 18.c). Des Weiteren kann der Spitzen-Proben-Abstand durch die Messung des Tunnelstroms auf der reinen Cu(100)-Oberfläche experimentell relativ genau bestimmt werden.

In diesem Kapitel werden hoch-aufgelöste, simultane STM/FM-AFM Messungen von Cu₂N-Inseln präsentiert. Für die Messungen wurden neben Cu-Spitzen auch Spitzen verwendet, die mit CO Molekülen funktionalisiert wurden. Die beiden Spitzentypen zeigen einen invertierten

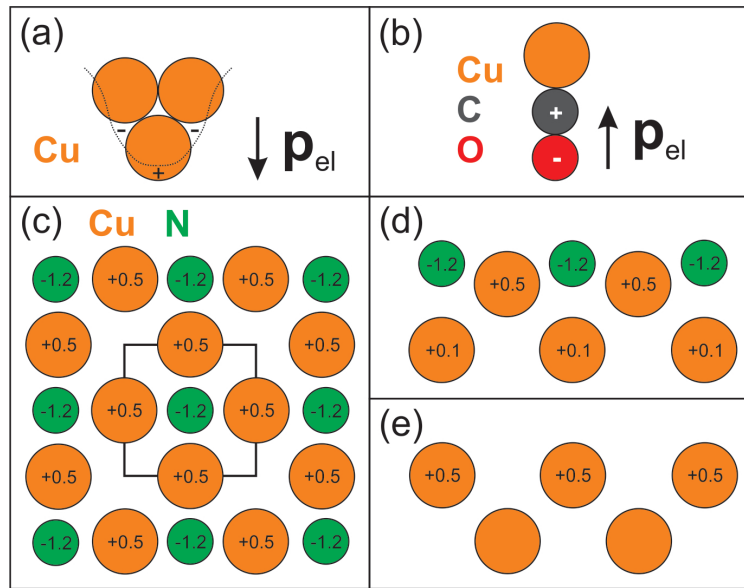


Abbildung 18: (a) Der Smoluchowski-Effekt führt in der Metallspitze zu einer Ladungsumverteilung, wodurch ein elektrisches Dipolmoment entsteht, das Richtung Probe zeigt. (b) Ein auf einer Cu-Spitze adsorbiertes CO Molekül trägt ein elektrisches Dipolmoment, das von der Probe weg zeigt. (c) Modell des Cu₂N-Netzwerkes auf Cu(100), die Zahlen geben die Nettoladungen der Cu- und N-Atome in Einheiten der Elementarladung e an [47]. (d) Querschnitt durch Cu₂N entlang der N-Cu-N und (e) Cu-hollow site-Cu Richtung. Dabei sind die obersten zwei Atomlagen der rekonstruierten Oberfläche und die Nettoladungen der Atome gezeigt. Abbildung nach [101].

Kraftkontrast auf Cu₂N. Mit einem elektrostatischen Modell, in dem die beiden Spitzen entgegengesetzt orientierte Dipolmomente haben (siehe Abbildung 18.a-b), konnte diese Kontrastinversion quantitativ reproduziert werden. Dies ist nicht nur ein Indiz für die Bedeutung von kurzreichweitigen elektrostatischen Kräften auf die Kontrastformation in der FM-AFM, sondern erlaubt auch die Orientierung des Dipolmoments einer CO-Spitze zu bestimmen.

In Abschnitt 5.1 wird das verwendete Probensystem, Cu₂N/Cu(100), genau beschrieben. Die experimentellen Techniken der Messungen, im Speziellen die Präparation der Probe, die Modifikation der Sondenspitze und die Messmethodik, wird in Abschnitt 5.2 besprochen. Abschnitt 5.3 widmet sich der Identifizierung der atomaren Struktur innerhalb der Cu₂N-Einheitszelle, der Bestimmung des Spitzen-Proben-Abstandes für die verwendeten Spitzentypen und den Ergebnissen der Kraftmessung. Das zur Verifikation des elektrostatischen Kontrastmechanismus verwendete Modell und die Ergebnisse der Simulation werden in Abschnitt 5.4 präsentiert.

5.1 PROBENSYSTEM - $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$

Dünne Isolatorschichten mit Dicken von ein oder zwei Monolagen ermöglichen es, die Kopplung von Adsorbaten an elektronische Oberflächenzustände des metallischen Substrates zu kontrollieren [46, 48, 91]. Da Adsorbate auf Isolatorschichten eine verminderte Hybridisierung erfahren, können so zum Beispiel Molekülorbitale, wie sie im freien Molekül vorliegen, direkt abgebildet [91] oder „spin-flip“-Spektroskopie-Messungen an einzelnen Atomen durchgeführt werden [46]. Für Cu_2N -Inseln auf $\text{Cu}(100)$ konnte in Tunnelspektroskopie-Experimenten gezeigt werden, dass die nur eine Monolage dicken Schichten ein Bandlücke von mindestens 4 eV aufweisen und damit als Isolatoren bezeichnet werden können [94]. In SP-STM Messungen wird Cu_2N eingesetzt, um die magnetischen Momente von einzelnen Atomen und atomaren Strukturen von den elektronischen Oberflächenzuständen zu entkoppeln [47, 48, 71, 72, 78, 80, 82, 104, 115].

Cu_2N -Inseln entstehen, wenn ionisierte N-Atome mit einer sauberen $\text{Cu}(100)$ -Oberfläche reagieren und das System im Anschluss aufgeheizt wird (siehe auch Abschnitt 5.2.1 und Abbildung 19). Obwohl die Anwendung von Cu_2N als Entkopplungsschicht relativ neu ist, wird die Oberflächenstruktur von auf $\text{Cu}(100)$ adsorbierten N schon seit den 1970er untersucht [13, 63, 113]. Bei diesen frühen Untersuchungen wurde die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. low energy electron diffraction: LEED) verwendet, mit dieser Ensembletechnik können Oberflächen im reziproken Raum dargestellt werden. Mit großer Übereinstimmung berichteten diese Studien ein $c(2 \times 2)$ LEED-Beugungsmuster und schlugen vor, dass N auf dem vierfach symmetrischen Muldenplatz² der $\text{Cu}(100)$ -Oberflächeneinheit zelle adsorbiert (siehe auch Abbildung 19). Dennoch bestanden große Unterschiede in den berechneten Strukturparametern der Rekonstruktion. Ortsraumuntersuchungen der Oberfläche mit dem STM bestätigten die $c(2 \times 2)$ -Gitterstruktur von Cu_2N und untersuchten deren Wachstum in Abhängigkeit der N-Dosierung [60, 64]. Dabei fand man, dass sich die N-Atome für niedrige Dosierungen in kleinen, irregulär geformten Inseln mit einer $c(2 \times 2)$ -Struktur anordnen. Mit zunehmender N-Dosierung weisen die meisten Inseln eine quadratische Form, mit einer Kantenlänge von ungefähr 5 nm, auf und ordnen sich dabei in einer gitterartigen Überstruktur an. Für hohe N-Dosierungen wird die Cu-Oberfläche mit N gesättigt, wobei sich die Inseln zu einer Monolage verbinden, die von Furchen einer Breite von einer Cu-Atomreihe durchzogen ist. Eine bereits 1994 von Leibsle *et al.* [64] vorgeschlagene Inkommensurabilität der $\text{Cu}(100)$ - und Cu_2N -Gitterkonstanten wurde 2008 durch Choi *et al.* [16] mit einer Tieftemperatur-STM-Messung bestätigt. Dabei wurde gezeigt, dass die Gitterkonstante des $c(2 \times 2)$ -Gitters von Cu_2N mit $a_{\text{Cu}_2\text{N}} = (372 \pm 1) \text{ pm}$ um 3 %

² Im Folgenden wird die englische Bezeichnung „hollow site“ verwendet und gegebenenfalls mit „hs“ abgekürzt.

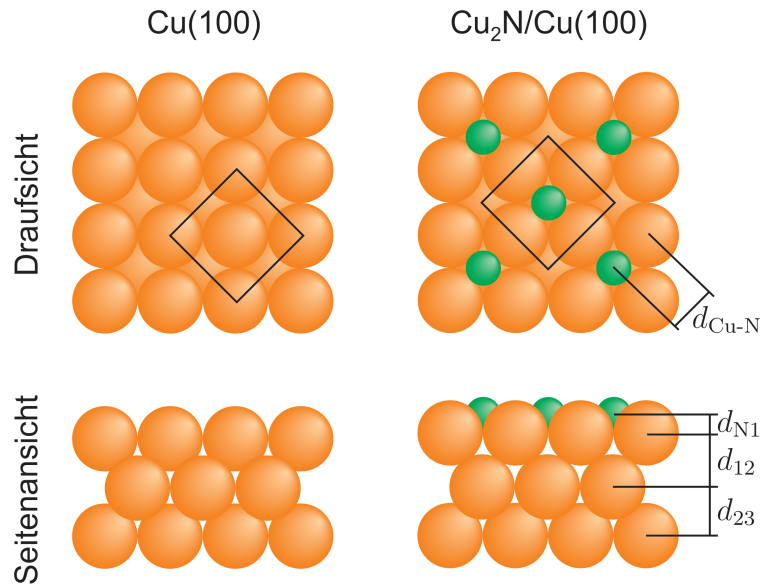


Abbildung 19: Modell der reinen $\text{Cu}(100)$ -Oberfläche und der $\text{Cu}(100)\text{-}c(2 \times 2)\text{-N}$ Rekonstruktion in Drauf- und Seitenansicht.

größer als die der reinen $\text{Cu}(100)$ -Oberfläche ist ($a_{\text{Cu}(100)} = 361 \text{ pm}$) [16]. Diese Gitterfehlانpassung führt zu einer Verspannung der Oberfläche und trägt maßgeblich zum Wachstumsverhalten der Inseln bei.

Im Rahmen von Referenz [16] wurde zur Bestimmung der Gitterkonstante ein spannungsabhängiger STM-Kontrastmechanismus für Cu_2N diskutiert. Daraus ergaben sich zwei Kriterien zur Identifizierung von N-Atomen innerhalb der Inseln:

1. N-Atome adsorbieren in den hollow sites von $\text{Cu}(100)$ [64, 107, 124] und müssen deshalb vierfach symmetrisch erscheinen.
2. Die Ränder und Ecken der Inseln werden durch N-Atome gebildet [48].

Auf diese Weise können hollow sites, N- und Cu-Atome innerhalb der Cu_2N -Inseln eindeutig unterschieden werden. Eine DFT-Rechnung des Systems lieferte simulierte STM-Bilder, welche die Identifizierungsmerkmale bestätigen [124]. Diese und weitere DFT-Rechnungen bestimmten auch die Strukturparameter der voll relaxierten Oberflächenrekonstruktion [47, 107, 109, 124]. Mit großer Übereinstimmung fand man dabei folgende Werte:

$d_{\text{Cu-N}}$	d_{N1}	d_{12}	d_{23}
183 pm	21 pm	197 pm	183 pm

Tabelle 4: Berechnete Strukturparameter der $\text{Cu}(100)\text{-}c(2 \times 2)\text{-N}$ Rekonstruktion [107, 109, 124]. Bemaßung laut Abbildung 19.

Wie in Abbildung 19 angedeutet, binden die N-Atome $d_{N1} = 21$ pm über der ersten Cu-Lage. Die starke Cu-N-Bindung schwächt die Cu-Cu-Bindung zwischen der ersten und zweiten Cu-Lage, was zu einer Vergrößerung des Lagenabstandes im Vergleich zum Festkörper führt ($d_{12} > d_{23}$). Der berechnete Abstand zwischen Cu- und N-Atomen ($d_{Cu-N} = 183$ pm) innerhalb der Cu_2N -Einheitszelle ist minimal kleiner als der experimentell ermittelte Wert von $\frac{1}{2}a_{Cu_2N} = 186$ pm [16].

In den DFT-Rechnungen wurde außerdem gezeigt, dass die Cu-N-Bindungen einen polar kovalenten Charakter aufweisen [47, 107]. Der polare Anteil der Bindung entsteht aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität von N- und Cu-Atomen ($3,04 - 1,90 = 1,14$ [67]), was zu einem Ladungstransfer von Cu zu N führt. Die so entstehenden Nettoladungen betragen (in Einheiten der Elementarladung e) $-1,2e$ für N, $+0,5e$ für die Cu-Atome der ersten Lage und $+0,1e$ für die Cu-Atome in der zweiten Lage unterhalb der N-Atome [47, 107] (siehe Abbildung 18.c-e). Aufgrund von Rundungsfehlern in der DFT-Rechnung bzw. einem minimalen Ladungstransfer von den weiteren Cu-Atomen der zweiten Lage zu den N-Atomen ergibt sich aus den angegebenen Nettoladungen keine elektrische Neutralität der Cu_2N -Inseln.

5.2 EXPERIMENTELLE TECHNIK

Alle im Folgenden vorgestellten Präparationsprozesse und Messungen wurden mit dem Tieftemperatur-UHV-System und der SPECS-Regelungselektronik, die in Abschnitt 3 beschrieben wurden, durchgeführt.

5.2.1 Präparation der Probe

Zur Präparation von Cu_2N -Inseln wurde in einem ersten Schritt ein Cu-Einkristall mit (100)-Orientierung präpariert. Der verwendete Kristall wurde von der Firma MaTeCK³ bezogen und weist eine Reinheit von 99,9999 % auf. Er wurde mit einer Orientierungsgenauigkeit von $< 0,1^\circ$ geschnitten und auf eine Rauhtiefe von $< 0,03$ μm poliert. Die Standardpräparationsmethode für saubere Cu-Oberflächen besteht aus mehreren Sputter- und Heizzyklen [77]. Durch den Beschuss mit Ar-Ionen (Sputtern) werden Verunreinigungen von der Probenoberfläche abgetragen. Während des Sputterns entstehende Defekte werden durch Heizen der Probe ausgeheilt. Eine saubere Cu(100)-Oberfläche zeichnet sich durch atomar flache Terrassen mit einer Breite von bis zu 300 nm aus.

Die Sputter- und Heizzyklen wurden in der Präparationskammer durchgeführt (siehe auch Abschnitt 3.1). Dazu wurde der auf einem Ta-Proben-träger montierte Cu-Kristall in den Bornitrid-Widerstandsheizer transferiert und so vor der Sputter-Ionenquelle positioniert, dass der Ionen-

³ MaTeCK Material Technologie & Kristalle GmbH, Im Langenbroich 20, 52428 Jülich, D, www.mateck.de

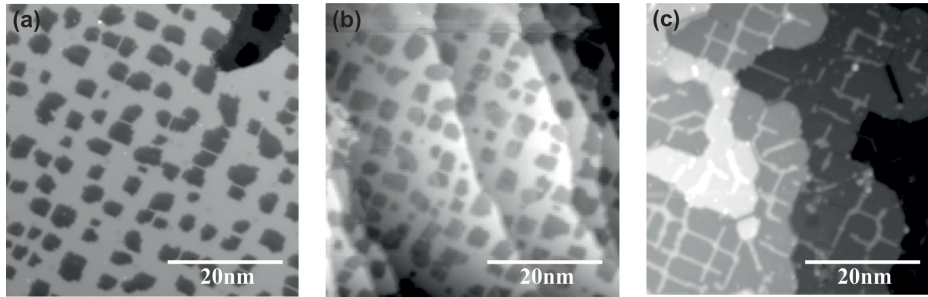


Abbildung 20: Geregelte STM Aufnahmen verschiedener Cu₂N-Präparationen. Die Bedeckungen betragen in (a) 35 %, (b) 53 % und (c) 84 %.

Einfallswinkel um ca. 20° von der Probenoberflächennormalen abweicht. Während des Sputterns wurden die Ventile zur Analysekammer und Ionengetterpumpe geschlossen und die Präparationskammer nur mit der Turbomolekularpumpe unter Vakuum gehalten. Mit dem Gasinjektionssystem der Sputter-Ionenquelle wurde ein konstanter Ar-Partialdruck von 1×10^{-6} mbar eingestellt. Die Sputter-Ionenquelle wurde mit einem Emissionsstrom von 20 mA und einer Beschleunigungsspannung von 1 kV (die Probe liegt dabei auf Massenpotential) betrieben. Nach 20 min wurde der Sputter-Vorgang beendet. Für den folgenden Heizvorgang wurde der Widerstandsheizter mit einem Konstantstrom von 2,1 A betrieben, wodurch eine Probentemperatur von $(590 \pm 10)^\circ\text{C}$ erreicht wird. Die Probe wurde für 20 min bei dieser Temperatur gehalten und anschließend der Heizter abgeschaltet. Diese Sputter- und Heizzyklen mussten mindestens dreimal, für stark verunreinigte Proben bis zu sechsmal, wiederholt werden, um eine saubere Oberfläche zu erhalten.

Im zweiten Präparationsschritt wurden die Cu₂N-Inseln auf der sauberen Cu(100)-Oberfläche gewachsen. Zur Erzeugung von ionisierten N-Atomen wurde ebenfalls die Sputter-Ionenquelle verwendet [64, 16]. Analog zum Ar-Sputtern wurde hierbei ein N-Partialdruck von ungefähr 1×10^{-6} mbar eingestellt und ein Emissionsstrom von 20 mA verwendet. Jedoch wurde die Beschleunigungsspannung auf 600 V reduziert und die Probe senkrecht zur Ionenquelle ausgerichtet. Nach Beendigung des N-Sputterns wurde die Probe für 5 min auf $(320 \pm 10)^\circ\text{C}$ aufgeheizt, was einem Konstantstrom von 1,6 A durch den Widerstandsheizter entspricht.

Abhängig von der Dauer t des N-Sputterns erreicht man unterschiedlich starke Cu₂N-Bedeckungen (siehe auch Abschnitt 5.1). In Abbildung 20 sind drei Beispiele gezeigt: (a) $t = 30$ s führt zu einer Bedeckung von ca. 35 %, (b) $t = 60$ s – 53 % und (c) $t = 150$ s – 84 %. Der Widerstandsheizter wurde so aufgebaut, dass der Ionenstrom während des Sputterns gemessen werden kann. Dabei wird die isoliert montierte Probenaufnahme der Probenheizvorrichtung (gelber Teil in Abbildung 7) über Pin 4 der elektrischen Durchführung am langen Transferarm mit einem Amperemeter auf das Potential der Kammer gelegt. Neben der Dauer t des N-Sputterns kann so auch ein integrierter Ionenstrom (Ladung) als Maß

für die deponierten N-Ionen angegeben werden. Da aber der Ionenstrom auf der kompletten Probenaufnahme gemessen wird, gibt die berechnete Ladung nur eine Orientierungshilfe für die N-Bedeckung an. Typischerweise wurde für die Präparation der N-Partialdruck so eingestellt, dass der Ionenstrom bei $(2,0 \pm 0,1) \mu\text{A}$ lag. Für Abbildung 20 ergaben sich so Ladungen von (a) $60 \mu\text{C}$, (b) $120 \mu\text{C}$ und (c) $285 \mu\text{C}$.

Für die Messungen in Abschnitt 5.3 wurden Cu_2N -Bedeckungen im Bereich von 35 % präpariert. Auf diese Weise stehen noch genügend saubere $\text{Cu}(100)$ -Flächen zur Verfügung um den Spitzen-Proben-Abstand in unregelmäßigen Aufnahmen zu bestimmen (siehe Abschnitt 5.3.2). Des Weiteren können so CO-Moleküle auf der Cu-Oberfläche koadsorbiert werden, die später verwendet werden um die Spitze zu funktionalisieren (siehe Abschnitt 5.2.2).

5.2.2 Modifikation der Sondenspitze

Der im Mikroskop verwendete qPlus-Sensor ist mit einer elektrochemisch geätzten W-Spitze ausgerüstet (siehe auch Abbildung 4). Da in unserem Tieftemperatur-Aufbau kein Sensorwechsel möglich ist [22], muss die W-Spitze nach dem Einkühlen im Mikroskop in einem ersten Schritt von Oxiden, die sich während des Ätzvorgangs bilden, befreit werden. Dies geschieht durch Feldemission auf einer sauberen Cu-Oberfläche. Dabei werden alle Elektroden des qPlus-Sensors über einen $1 \text{ M}\Omega$ Schutzwiderstand auf eine Spannung von 200 V gelegt. Mit einem modifizierten STM-Verstärker, der Ströme bis 1 mA messen kann, wird die Spitze an die Cu-Oberfläche angenähert bis ein stabiler Strom von $100 \mu\text{A}$ fließt. Dies entspricht einem Spannungsabfall von 100 V über der Spitze, wodurch sich mit dem Strom von $100 \mu\text{A}$ eine in der Spitze deponierte Leistung von 10 mW ergibt. Wird diese Leistung für ca. zwei Minuten aufrecht erhalten, ohne dass es dabei zu großen Fluktuationen im gemessenen Strom kommt, ist das W-Spitzenende im Anschluss frei von Oxiden. Beim Grobannähern an die Probe und im eigentlichen Messprozess kann es aber immer wieder zu Spitzen-Proben-Kollisionen kommen, wodurch die W-Spitze mit Probenmaterial (in unserem Fall Cu) kontaminiert wird. Um eine definierte Metallspitze zu bekommen wurde deshalb die ursprüngliche W-Spitze absichtlich mit Cu-Atomen der Probe überzogen.

Cu-Spitzen wurden in der für Feldemission benutzten Beschaltung präpariert. Bei einer angelegten Spannung von 200 V wurde dabei allerdings der Motor für die Grobannäherung benutzt um die Spitze ca. 100 nm in die saubere Cu-Oberfläche zu rammen. Dabei fließt der durch den Schutzwiderstand ($1 \text{ M}\Omega$) vorgegebene Maximalstrom von $200 \mu\text{A}$. Nach wenigen Sekunden in der Probe wird der Sensor zurückgefahren. Diese Prozedur führt zu einer Bedeckung der W-Spitze mit Cu-Atomen [49, 68]. Die so entstehenden Cu-Spitzen können mit Hilfe der in der Ar-

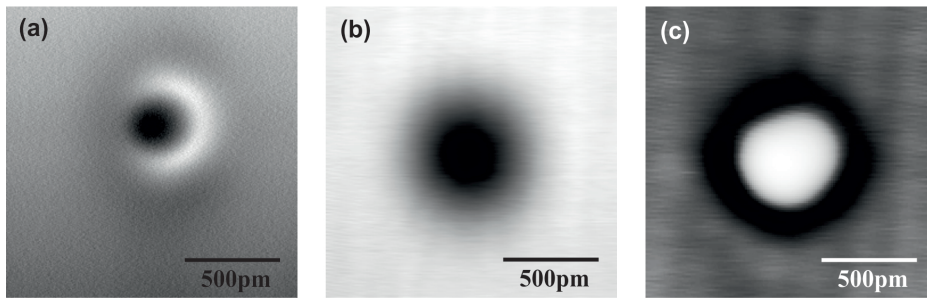


Abbildung 21: (a) COFI-Bild einer Cu-Spitze mit annähernd rotationssymmetrischem Kraftfeld. Der gezeigte Δf -Kontrast weist auf eine leicht verkippte Cu(111)-Spitze hin. (b) Geregelter STM Aufnahme eines CO-Moleküls auf der Oberfläche abgebildet mit einer Cu-Spitze ($I_t = 100$ pA und $U_{t\text{-Spitze}} = 10$ mV). (c) Mit einer CO-Spitze erscheinen CO-Moleküle auf der Oberfläche in STM Aufnahmen in Form eines „Sombros“ ($I_t = 100$ pA und $U_t = 10$ mV).

beitsgruppe Giessibl entwickelten „CO front atom identification“ Methode (COFI) charakterisiert werden [50, 117]. Dazu werden CO-Moleküle auf der Cu-Oberfläche adsorbiert, welche dann bei geringem Abstand ohne Regelung abgebildet werden. Die Symmetrie und Kontraststärke des so aufgezeichneten Frequenzverschiebungsbildes erlauben es, das Spitzenmaterial und die kristallographische Orientierung der vordersten Spitzenatome zu identifizieren [50, 117] (siehe Abbildung 21.a). Durch leichte Probenkontakte wurden die Cu-Spitzen solange verändert, bis das COFI-Bild eine Rotationssymmetrie zeigte. Dazu wurde das „Tip Shaper“-Modul der SPECS-Regelungselektronik verwendet, mit dem die Spitze um einige 100 pm an die Probe angenähert und eine Spannung von 5 V angelegt wurde.

CO-Spitzen wurden präpariert, indem Cu-Spitzen mit CO-Molekülen funktionalisiert wurden. Dafür mussten in einem ersten Schritt CO-Moleküle auf der kalten Probe adsorbiert werden. Bei geöffnetem Ventil zur Analysekammer wurde mit dem Leckventil in der Präparationskammer ein CO-Partialdruck von 2×10^{-9} mbar eingestellt. Durch Öffnen der Kryostatenschild gelangen die CO-Moleküle ins Mikroskop und können auf der Probe adsorbieren. Nach ca. 5 min ist die CO-Bedeckung ausreichend groß und die Schilde und das Leckventil können geschlossen werden. Ausgehend von einer charakterisierten Cu-Spitze mit rotationssymmetrischem Kraftfeld, kann dann ein CO-Molekül von der Cu-Oberfläche an die Spitze transferiert werden (siehe Abbildung 21.a und b). Dies geschieht nach einer Prozedur, die in ähnlicher Weise von Bartels *et al.* [6] vorgestellt wurde. Zuerst wurde bei einem Tunnelstromsollwert von 2 nA und einer Tunnelspannung von 10 mV ein geregeltes STM-Bild eines CO-Moleküls aufgenommen. Im simultan aufgezeichneten Frequenzverschiebungsbild kann dann das attraktive Minimum des Kraftfeldes der Cu-Spitze genau lokalisiert werden. Nun wurde der Tunnelstromsollwert auf 100 pA reduziert und die Spitze genau über dem at-

traktiven Minimum positioniert. Dort wurde die Tunnelspannung langsam auf 3,5 V erhöht. Im Anschluss wurde die Regelung abgeschaltet und der Spitzen-Proben-Abstand manuell in Picometer-Schritten reduziert bis der Tunnelstrom plötzlich abnimmt. Mit einem Sollwert von 100 pA und einer Tunnelspannung von 10 mV wurde dann die STM-Regelung wieder aktiviert. War die Frequenzverschiebung nun größer als vor dem Transferversuch, kann von einem erfolgreichen Transfer ausgegangen werden. Zur Verifikation wurden andere CO-Moleküle abgebildet. Hatten diese die Form eines „Sombros“, galt der Transfer als erfolgreich [6] (siehe Abbildung 21.c). Das CO-Molekül bindet dabei, wie auf der Cu-Oberfläche, mit dem C-Atom an dem (im Idealfall) vordersten Atom der Cu-Spitze.

5.2.3 Messmethodik

Die in Abschnitt 5.3 präsentierten Messungen wurden bei einer Temperatur von 6 K und einem Kammerbasisdruck von $< 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Der verwendete qPlus-Sensor hatte eine freie Resonanzfrequenz $f_0 = 29\,098$ Hz, eine Güte $Q = 36\,000$ und eine Federkonstante $k = 1800$ N m $^{-1}$. Alle Messungen erfolgten bei einer geregelten Schwingungsamplitude von 50 pm (siehe Abschnitt 2.2.3).

Um die Kraft zwischen Spitze und Probe zu bestimmen, wurden dreidimensionale (3D) Datensätze der Frequenzverschiebung $\Delta f(x, y, z)$ erstellt [2, 51, 111]. Dafür wurde der gewünschte Probenbereich in der (x, y) -Ebene unregelmäßig in verschiedenen Höhen z abgerastert. Ausgehend vom Punkt nächster Annäherung wurden in 10 pm-Abständen Daten über einen Bereich von 500 pm aufgezeichnet. Neben einer 3D-Datenmatrix der Frequenzverschiebung $\Delta f(x, y, z)$ erhält man im simultanen STM/AFM auch eine Datenmatrix $\langle I_t \rangle(x, y, z)$ des gemittelten Tunnelstroms. Die Messungen wurden dabei automatisch durch ein LabVIEW-Skript durchgeführt, das in seiner aktuellen Version von Johannes Licha erstellt wurde [66]. Dieses Skript ist in der Lage die Temperaturdrift in allen drei Raumrichtungen, lateral und vertikal, zu bestimmen und sie während der Messung zu korrigieren.

In der abschließenden Datenauswertung kann der gemittelte Tunnelstrom über der Cu-Oberfläche verwendet werden, um den absoluten Spitzen-Proben-Abstand zu berechnen (siehe dazu Abschnitt 5.3.2). Mit Hilfe eines MATLAB-Skriptes kann aus der $\Delta f(x, y, z)$ -Datenmatrix die Kraft zwischen Spitze und Probe bestimmt werden [116]. Das Skript glättet zu Beginn die Δf -Messdaten mit einem zweidimensionalen Gauß-Filter mit einer Standardabweichung von $\sigma = 12$ pm. Dann entfaltet es mit Hilfe der Sader-Jarvis-Methode [96] für alle lateralen Punkte (x_0, y_0) die vertikale Kraft $F_z(x_0, y_0, z)$ aus den entsprechenden $\Delta f(x_0, y_0, z)$ -Kurven. Dies geschieht durch eine bezüglich der Schwingungsamplitude gewichteten numerischen Integration. In einem zweiten Integrationsschritt wird so auch das Potential $V(x_0, y_0, z)$ berechnet. Auf diese Weise erhält

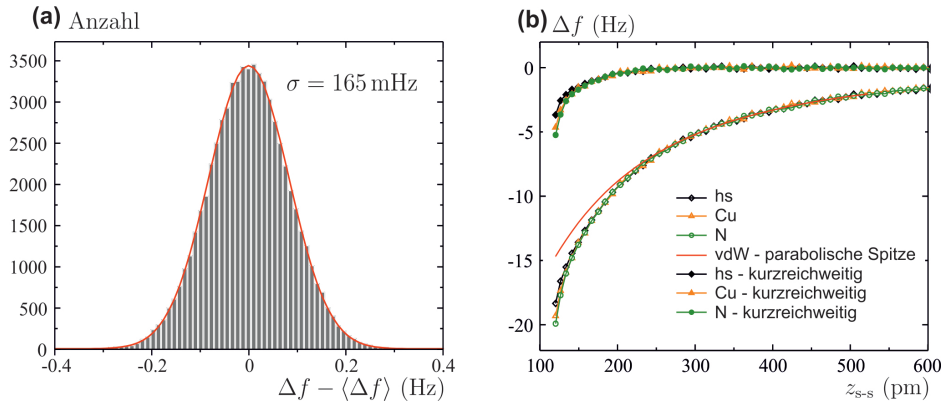


Abbildung 22: Analyse der Frequenzverschiebung am Beispiel einer Cu-Spitze. (a) Histogramm der Δf -Werte, dabei wurde der Mittelwert $\langle \Delta f \rangle$ von den Δf -Werten abgezogen und eine Gauß-Verteilung an das Histogramm angepasst. Die Standardabweichung der Gauß-Verteilung beträgt 165 mHz. (b) $\Delta f(z)$ -Spektren mit der Anpassungsfunktion für die langreichweitige vdW-Wechselwirkung (rot). Bildet man die Differenz erhält man die eingezeichnete kurzreichweitige Wechselwirkung. Abbildung nach [101].

man zwei neue 3D-Matrizen $F_z(x, y, z)$ und $V(x, y, z)$, die für die Interpretation der Spitzen-Proben-Wechselwirkung verwendet werden.

Da zur Berechnung der Kraft F_z die Frequenzverschiebung Δf verwendet wird und diese durch das Frequenzrauschen $\delta(\Delta f)$ gestört ist, ergibt sich eine Messunsicherheit δF in der errechneten Kraft. Dieses Kraftrauschen δF kann nach Referenz [37] bestimmt werden, indem das Frequenzrauschen $\delta(\Delta f)$ der Messung und die Abklinglänge λ der Wechselwirkung, die den atomaren Kontrast dominiert, ermittelt wird.

Die theoretische Berechnung des Frequenzrauhschens, wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, liefert dabei im Allgemeinen nur eine untere Grenze. Im Experiment kann $\delta(\Delta f)$ für verschiedene Messungen und unterschiedliche Spitzen signifikant variieren. Für eine vorhandene Datenmatrix $\Delta f(x, y, z)$ kann $\delta(\Delta f)$ durch Analyse von Aufnahmen ohne atomaren Kontrast quantifiziert werden. Der Δf -Kontrast in einer solchen Aufnahme wird nur durch das Frequenzrauschen der Messung verursacht. Abbildung 22.a zeigt ein Histogramm der Δf -Werte aus der letzten Messung einer $\Delta f(x, y, z)$ -Datenmatrix, hier exemplarisch für eine Cu-Spitze. Dabei wurde der Mittelwert $\langle \Delta f \rangle$ von den Δf -Werten abgezogen um das Histogramm um Null zu zentrieren. Zur Auswertung wurde eine Gauß-Verteilung an das Histogramm angepasst, woraus sich eine Standardabweichung von 165 mHz ergibt. Diese Standardabweichung wurde dann benutzt um das Frequenzrauschen $\delta(\Delta f)$ der Messung zu quantifizieren.

Um die Abklinglänge λ der kurzreichweitigen Wechselwirkung zu bestimmen, wurde von den $\Delta f(z)$ -Spektren der einzelnen Cu_2N -Einheitszellenpositionen die attraktive, langreichweitige vdW-Wechselwirkung

subtrahiert (siehe Abbildung 22.b). Die vdW-Wechselwirkung wurde am besten für eine parabolische Spitzegeometrie reproduziert (siehe Abschnitt 2.2.1) und an den hinteren Teil der $\Delta f(z)$ -Spektren angepasst (rote Linie in Abbildung 22.b). Nach der Subtraktion wurde an die resultierende kurzreichweitige Wechselwirkung eine Exponentialfunktion angepasst, welche für alle Einheitszellenpositionen eine Abklinglänge $\lambda = 30$ pm zeigt.

Für eine solche exponentielle Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung, kann das Krafrauschens δF mit folgender Formel exakt berechnet werden [37]:

$$\delta F = kA \frac{e^{\kappa A}}{I_1(\kappa A)} \frac{\delta(\Delta f)}{f_0} . \quad (32)$$

Hierbei ist $\kappa = 1/\lambda$ und $I_1(\kappa A)$ die Besselfunktion erster Art. Mit $f_0 = 29\,098$ Hz und $k = 1800$ N m⁻¹ ergibt sich in diesem Beispiel ein Fehler in der Kraftberechnung von $\delta F = 2,33$ pN. In Referenz [101] wurde für Gleichung (32) eine Näherung verwendet, wodurch das Krafrauschen dort um 29 % kleiner als der hier exakt berechnete Wert ist.

5.3 MESSUNGEN

In diesem Abschnitt werden geregelte STM-Aufnahmen von Cu₂N-Inseln, die mit Cu- und CO-Spitzen gemessen wurden, interpretiert und damit deren atomare Struktur identifiziert. Zur Bestimmung des absoluten Spitzen-Proben-Abstandes wurde ein Modell für Metallspitzen [111] erweitert, so dass es auch für CO-Spitzen angewendet werden kann. Aufbauend auf den gewonnen Erkenntnissen werden im Anschluss die Wechselwirkungskräfte der beiden Spitzentypen mit den Atomen der Cu₂N-Einheitszelle diskutiert.

5.3.1 Identifizierung der atomaren Struktur

Die Bestimmung der atomaren Positionen innerhalb der Cu₂N-Einheitszelle ist die Grundlage für eine richtige Interpretation der Wechselwirkung mit der Spitze. Ein großer Vorteil dieses Probensystems ist, dass die Bandlücke von ca. 4 eV durchtunnelt werden kann. Dadurch kann das STM verwendet werden um, unabhängig von den AFM-Messungen, die atomare Struktur zu identifizieren.

Cu₂N-Inseln wurden mit dem STM unter Verwendung von Metallspitzen ausführlich studiert [16, 48, 60, 64, 93, 94]. Hieraus wurden zwei Kriterien zur Lokalisierung von N-Atomen innerhalb der Inseln hergeleitet (siehe auch Abschnitt 5.1): 1. N-Atome müssen vierfach symmetrisch erscheinen, 2. Ränder und Ecken der Inseln werden durch N-Atome gebildet. In der experimentellen Praxis hat es sich bewährt, auf vorhandene STM-Aufnahmen von Cu₂N-Inseln einen Laplace-Filter anzuwenden, um Ränder und Ecken besser sichtbar zu machen [16, 48].

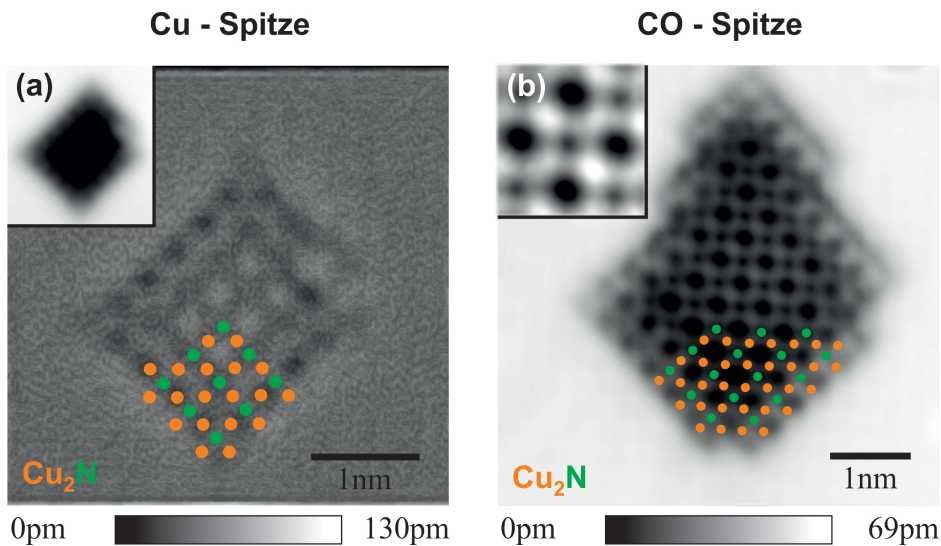


Abbildung 23: Geregelte STM-Aufnahmen einer Cu_2N -Insel mit einer (a) Cu-Spitze und (b) CO-Spitze. Den Bildern ist ein strukturelles Modell der Oberflächenrekonstruktion überlagert (grün steht für N, orange für Cu). Abbildungsparameter sind: (a) $I_t = 500 \text{ pA}$ und $U_{t\text{-Spitze}} = 10 \text{ mV}$ – auf das Bild wurde ein Laplace-Filter angewendet um den Kontrast zu verstärken, das eingefügte Bild zeigt die Rohdaten. (b) $I_t = 100 \text{ pA}$ und $U_{t\text{-Spitze}} = 10 \text{ mV}$ – Rohdaten. Das eingefügte Bild zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Insel. Abbildung nach [101].

Ein Laplace-Filter ist eine lineare Näherung der zweiten Ableitung der Helligkeitsfunktion eines Bildes in x - und y -Richtung [95]. Er betont Punkte, Linien und Ecken in einem Bild und unterdrückt Bereiche ohne bzw. mit geringer Helligkeitsvariation. Abbildung 23.a zeigt eine geregelte STM-Aufnahme (Topographie) einer Cu_2N -Insel mit einer Cu-Spitze. Auf das Bild wurde ein Laplace-Filter angewendet. Die Messung wurde bei einem Tunnelstromsollwert von $I_t = 500 \text{ pA}$ und einer Tunnelspannung von $U_{t\text{-Spitze}} = 10 \text{ mV}$ durchgeführt. Das eingefügte Bild in Abbildung 23.a zeigt die Rohdaten der Messung, in dem der atomare Kontrast kaum erkennbar ist. Im gefilterten Bild hingegen sind Ränder und Ecken der Insel gut zu sehen. Ausgehend von den hell erscheinenden Ecken (N-Atome) und dem Symmetriekriterium für N-Atome innerhalb der Insel kann ein strukturelles Modell in das Bild eingepasst werden (siehe Abbildung 23.a). Die so bestimmte Einheitszelle hat eine Gitterkonstante von 368 pm und stimmt gut mit dem in Referenz [16] ermittelten Wert von $(372 \pm 1) \text{ pm}$ überein. Diese STM-Methode kann nun verwendet werden, um die so bestimmten atomaren Positionen auf das simultan aufgezeichnete AFM-Signal zu übertragen.

Wird eine Cu-Spitze mit einem CO-Molekül funktionalisiert, ändert sich der STM-Kontrast wesentlich. Das geregelte STM-Bild in Abbildung 23.b wurde mit einer CO-Spitze bei einem Sollwert von $I_t = 100 \text{ pA}$ und einer Tunnelspannung von $U_{t\text{-Spitze}} = 10 \text{ mV}$ aufgenommen. Die Aufnahme zeigt die Topographie-Rohdaten der Messung. Dabei fällt auf, dass

ein deutlich stärkerer Kontrast als mit Cu-Spitzen zu erkennen ist, was durch die räumlich sehr begrenzte Elektronenhülle des CO-Moleküls erklärt werden kann. Es ist sogar das atomare Gitter des Cu(100)-Substrates zu erkennen. Innerhalb der Cu₂N-Inseln können drei ausgeprägte Kontrastmerkmale unterschieden werden: gestreckte Erhöhungen, ausgedehnte Vertiefungen und, besonders bemerkenswert, stark eingengte Vertiefungen (siehe eingefügtes Bild in Abbildung 23.b). Es ist bekannt, dass der ausgeprägte *p*-artige Zustand einer CO funktionalisierten Spitze den Bildkontrast in STM-Messungen beeinflusst [14, 42] (siehe auch Abschnitt 2.1). In Referenz [42] untersuchten die Autoren das organische Molekül Pentacen, dessen Orbitale lokal eine σ -, π - und δ -Symmetrie zeigen. Mit „Chen’s derivative rule“ [14] konnte dabei erklärt werden, dass bezüglich des π -Orbitals von CO das Tunnelmatrixelement Null wird für Bereiche in denen die Orbitale des Pentacens eine σ - und δ -Symmetrie aufweisen. Hingegen ist für Bereiche mit π -Symmetrie das Tunnelmatrixelement bezüglich des π -Orbitals von CO ungleich Null. Ausgehend von den DFT-Rechnungen von Soon *et al.* [107] schlagen wir einen ähnlichen STM-Kontrastmechanismus für Cu₂N vor. Für den Eigenzustand, der am nächsten an der verwendeten Tunnelspannung von $U_{t\text{-Spitze}} = 10 \text{ mV}$ liegt, weisen die N- und Cu-Atome eine lokale σ -Symmetrie auf, wobei die Wellenfunktion von N im Vergleich zu Cu die doppelte räumliche Ausdehnung hat. Aufgrund des $3d$ -Zustandes von Cu und des $2p$ -Zustandes von N hat der Bereich zwischen N und Cu eine lokale π -Symmetrie. Unter Berücksichtigung der Cu-N-Bindungslänge von $d_{\text{Cu-N}} = 183 \text{ pm}$, welche vergleichbar mit den atomaren Abständen in Pentacen ist, erklären wir den Kontrast in Abbildung 23.b wie folgt:

N weist eine lokale σ -Symmetrie auf, daher ist das Tunnelmatrixelement bezüglich des π -Orbitals von CO gleich Null, wodurch sich eine stark begrenzte Vertiefung über N ergibt. Aufgrund der lokalen π -Symmetrie zwischen N und Cu können Elektronen in das π -Orbital von CO tunneln. Cu hat ebenfalls eine lokale σ -Symmetrie, wobei seine Wellenfunktion im Vergleich zu N nur die halbe Ausdehnung aufweist. Des Weiteren liegen die N-Atome $d_{\text{N1}} = 21 \text{ pm}$ oberhalb von Cu [107, 124]. Daraus schließen wir, dass die laterale Auflösung unserer Messung nicht ausreicht um die erwartete Vertiefung über Cu zu detektieren, woraus sich eine gestreckte Erhöhung zentriert über dem Cu-Atom ergibt. Für hollow sites ist der laterale Überlapp von Spitzen- und Probenorbitalen nicht ausreichend um ein von Null verschiedenes Tunnelmatrixelement zu erreichen, was zu einer ausgedehnten Vertiefung im geregelten STM-Bild führt. Die so identifizierten Atompositionen erfüllen die zwei Kriterien zur Lokalisierung von N-Atomen. Aus der konstruierten Einheitszelle ergibt sich eine Gitterkonstante von 367 pm , was sehr gut mit dem Wert aus der Cu-Spitzen-Messung übereinstimmt. Auch für CO-Spitzen können somit die atomaren Positionen im AFM-Bild mit Hilfe des simultan aufgezeichneten STM-Signals bestimmt werden.

5.3.2 Bestimmung des Spitzen-Proben-Abstandes

Möchte man eine Kraftmessung richtig interpretieren, ist neben der eben beschriebenen Identifizierung der atomaren Positionen auch die Bestimmung des absoluten Spitzen-Proben-Abstandes von großer Bedeutung. Besonders deutlich wird dies für die theoretische Berechnung der Wechselwirkung, in der durch den experimentell bestimmten Abstand freie Parameter reduziert werden können.

Für Metallspitzen wurde in Referenz [111] ein Modell entwickelt, um aus einem gemessenen Tunnelstrom den Abstand zu einer metallischen Oberfläche zu berechnen. Grundannahme des Modells ist, dass für einen Punktkontakt zwischen Spitze und Probe, also dem Spitzen-Proben-Abstand bei dem die Elektronenschale eines einzigen Spitzenatoms die eines Probenatoms gerade „berührt“, der Leitwert $G = I_t/U_t$ durch das Leitwertquantum $G_0 = 2e^2/h = (12\,906\,\Omega)^{-1}$ (e Elementarladung, h Plancksches Wirkungsquantum) gegeben ist. Dieser Punktkontakt wird als Höhenreferenz für den Schalen-Schalen-Abstand mit $z_{s-s} = 0$ benutzt. Mit Gleichung (1) ergibt sich somit für den Leitwert:

$$G(z_{s-s}) = \frac{I_t(z_{s-s})}{U_t} = G_0 \cdot e^{-2\kappa z_{s-s}} \quad \text{mit} \quad G(z_{s-s} = 0) = G_0 \quad . \quad (33)$$

Da im kombinierten STM/AFM der Sensor mit einer Amplitude A oszilliert und daher ein gemittelter Tunnelstrom $\langle I_t \rangle$ gemessen wird, muss die Leitwertgleichung mit Gleichung (28) umgeschrieben werden zu:

$$\langle G(z_{s-s}) \rangle = \frac{\langle I_t(z_{s-s}) \rangle}{U_t} = G_0 \cdot e^{-2\kappa z_{s-s}} \cdot I_0^{\text{Bessel}}(2\kappa A) \cdot e^{-2\kappa A} \quad . \quad (34)$$

Diese Gleichung kann nun nach dem Spitzen-Proben-Abstand z_{s-s} aufgelöst werden:

$$z_{s-s} = \frac{1}{2\kappa} \ln \left(I_0^{\text{Bessel}}(2\kappa A) \cdot G_0 \cdot \frac{U_t}{\langle I_t(z_{s-s}) \rangle} \right) - A \quad . \quad (35)$$

Bevor im Experiment zur Kraftmessung ein 3D-Datensatz erzeugt wird (siehe Abschnitt 5.2.3), bestimmt man aus einem schnellen Strom-Abstand-Spektrum $\langle I_t(z_{s-s}) \rangle$ die Abklingkonstante κ des Tunnelstroms. In der Auswertung des 3D-Datensatzes wird dann für jede Höhe z ein Mittelwert des Tunnelstroms über der reinen Cu(100)-Oberfläche errechnet. Mit diesen Werten und Gleichung (35) kann den verschiedenen Höhen z der $\Delta f(x, y, z)$ - und $\langle I_t \rangle(x, y, z)$ -Datenmatrizen ein absoluter Spitzen-Proben-Abstand z_{s-s} zugeordnet werden.

Ein systematischer Fehler dieses Modells ist die Annahme, dass der gemessene Tunnelstrom nur durch zwei Atome fließt. In Realität trägt nicht nur das vorderste Spitzenatom zum Tunnelstrom bei, ein signifikanter Anteil kommt auch von den Atomen der zweiten Lage der Spitze. Abbildung 24 stellt die Modellannahme und den realistischeren Fall

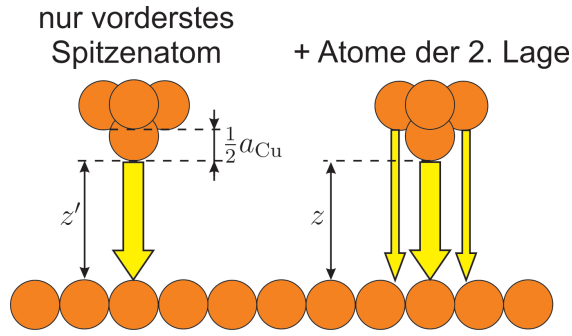


Abbildung 24: Ideale Cu-Spitze in $\langle 100 \rangle$ -Richtung, inklusive der vier Atome der zweiten Lage. Links: Nur das vorderste Spitzenatom trägt zum Tunnelstrom bei. Rechts: Auch die vier Atome der zweiten Lage tragen zum Tunnelstrom bei. Abbildung nach [101].

für eine in $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientierte Cu-Spitze dar. Beide Spitzen haben darin den gleichen Abstand zur Probe, aber der Tunnelstrom, der im rechten Fall gemessen wird, ist größer (wie durch die gelben Pfeile angedeutet). Nimmt man nun an, dass in beiden Fällen der gleiche Tunnelstrom fließt, sich die Spitzen aber in unterschiedlichen Höhen z' und z befinden, kann der scheinbare Höhenunterschied berechnet werden. Für eine ideale Cu-Spitze, die in $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert ist, befinden sich die Atome der zweiten Lage $\frac{1}{2}a$ hinter dem vordersten Spitzenatom (Cu: $a = 361 \text{ pm}$). Der Tunnelstrom ist laut Gleichung (1) gegeben durch $I(z) = I_0 \cdot \exp(-2\kappa z)$, wobei für metallische Spitzen-Proben-Systeme typischerweise gilt $\kappa \approx 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Damit lässt sich die Situation schreiben als:

$$\begin{aligned} I_{\text{links}} &= I_{\text{rechts}} \\ I_0 \cdot e^{-2\kappa z'} &= I_0 \cdot e^{-2\kappa z} + 4 \cdot I_0 \cdot e^{-2\kappa(z + \frac{a}{2})} \\ \Rightarrow z - z' &= 50,6 \text{ pm} \end{aligned}$$

Der mit Gleichung (35) berechnete Abstand $z_{\text{s-s}}$ ist damit nur eine untere Grenze, wobei der tatsächlich Spitzen-Proben-Abstand mindestens 50 pm größer ist.

Um den Spitzen-Proben-Abstand für eine CO-Spitze zu berechnen, muss das oben beschriebene Modell (Metall-Punktkontakt) durch die Verwendung des Leitwertquantums für ein CO-Molekül auf einer Metalloberfläche angepasst werden. Zur experimentellen Bestimmung des Leitwertquantums $G_0(\text{CO})$ einer CO-Spitze auf dem Probensubstrat, hier Cu(100), wurde das in Abbildung 25 schematisch beschriebene Experiment durchgeführt. Zuerst wurde dazu mit einer Cu-Spitze ein Strom-Abstand-Spektrum $I_{\text{Cu}}(z)$ über der sauberen Cu(100)-Oberfläche aufgenommen. Unmittelbar danach wurde ein CO-Molekül an die Spitze transferiert und ein weiteres Spektrum $I_{\text{CO}}(z)$ aufgezeichnet. Beide Spektren wurden innerhalb einer Minute aufgenommen und der z -Bereich des Piezoröhrenscanners z_{piezo} der Spektren überlappte in den Messungen. In Abbildung 26.a sind die zugehörigen Leitwert-Spektren,

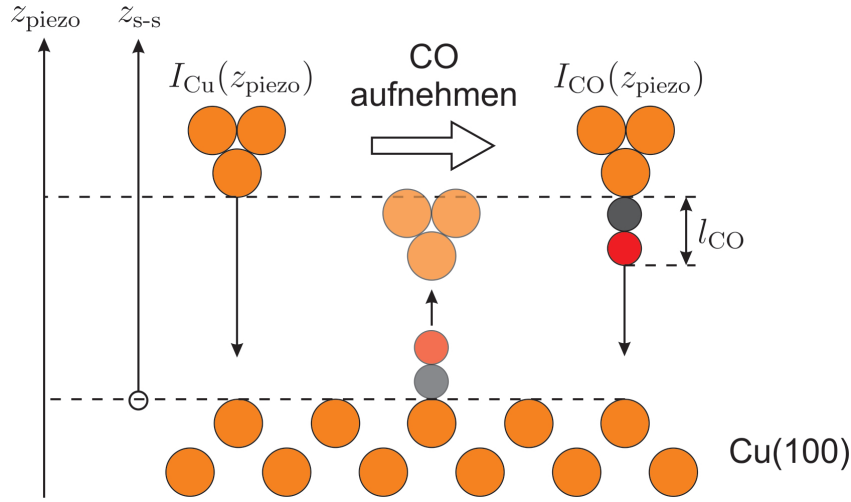


Abbildung 25: Versuchsschema zur Bestimmung des Leitwertquantums einer CO-Spitze. Abbildung nach [101].

normiert auf den Metall-Punktkontakt $G_0 = (12\,906\,\Omega)^{-1}$, für die Cu- (schwarz) und CO-Spitze (rot) dargestellt, wobei als Abszisse die Stellgröße des Piezoröhrenscanners z_{piezo} verwendet wurde. Für einen bestimmten Wert von z_{piezo} im $I_{\text{Cu}}(z)$ -Spektrum, reduziert sich der Spitzen-Proben-Abstand nach dem Transfer des CO-Moleküls an die Spitze um dessen Länge l_{CO} (siehe Abbildung 25). Deshalb muss das $I_{\text{CO}}(z)$ -Spektrum, wie in Abbildung 26.a angedeutet, um l_{CO} Richtung Probe verschoben werden. Die Länge l_{CO} wurde abgeschätzt, indem zur Bindungslänge von CO (115 pm) die atomaren Radien von C (70 pm) und O (60 pm) addiert wurden [17]. Um den Spitzen-Proben-Abstand nicht zu unterschätzen wählten wir $l_{\text{CO}} = 250$ pm, womit der berechnete Abstand $z_{\text{s-s}}$ auch für CO-Spitzen eine untere Grenze darstellt. In Abbildung 26.b wurde der normalisierte Leitwert für die Cu-Spitze durch eine Exponentialfunktion angepasst und bis $G/G_0 = 1$ extrapoliert (schwarze Kurve in Abbildung 26.b). Dabei wurde eine neue Abszisse $z_{\text{s-s}}$ definiert, so dass die Bedingung $G_{\text{Cu}}(z_{\text{s-s}} = 0) = G_0$ (Metall-Punktkontakt) erfüllt ist. Das verschobene Leitwert-Spektrum der CO-Spitze wurde ebenfalls auf den Metall-Punktkontakt $G_0 = (12\,906\,\Omega)^{-1}$ normiert. Deren exponentielle Anpassung (rote Kurve in Abbildung 26.b) schneidet die Ordinate bei 0,031 91, woraus sich für die CO-Spitze ein Leitwertquantum von $G_0(\text{CO}) = (404\,497\,\Omega)^{-1}$ ergibt. Mit Hilfe von Gleichung (35), $G_0(\text{CO})$ und der gemessenen Abklingkonstante des Tunnelstroms κ_{CO} kann nunmehr auch den Höhen des 3D-Datensatzes, der mit einer CO-Spitze aufgenommen wurde, ein absoluter Spitzen-Proben-Abstand $z_{\text{s-s}}$ zugeordnet werden.

Da sich in die Berechnung von $z_{\text{s-s}}(\text{CO})$ der systematische Fehler aus dem Metall-Punktkontaktmodell überträgt und sich zusätzlich der Fehler aus der Abschätzung von l_{CO} addiert, ist der tatsächliche Spitzen-Proben-Abstand um mindestens 55 pm größer.

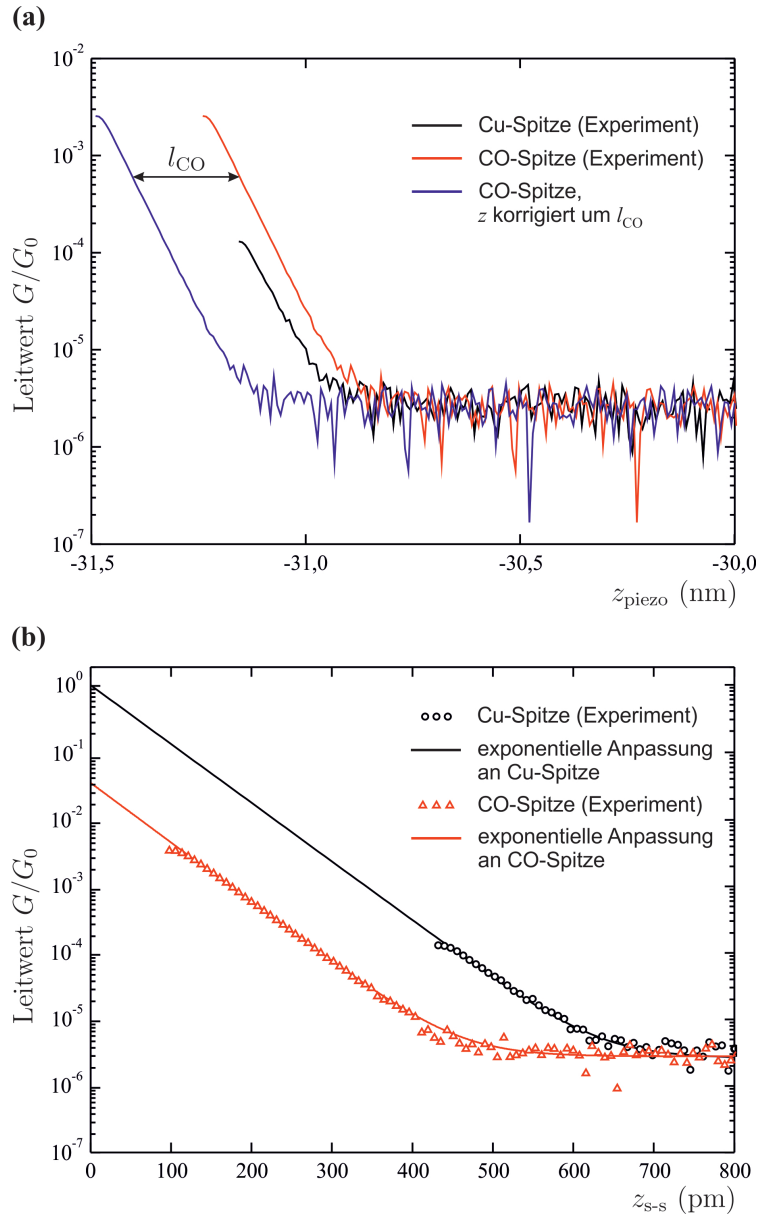


Abbildung 26: (a) Abstandsspektrum des Leitwerts in Einheiten des Leitwertquantums G_0 für eine Cu- (schwarz) und CO-Spitze (rot). Zusätzlich ist die um $z = l_{\text{CO}}$ verschobene Kurve für die CO-Spitze gezeigt (blau). (b) Extrapolierte Leitwertkurven, wobei für die Cu-Spitze gilt: $G(z = 0) = G_0$. Aus dem Schnittpunkt der verschobenen CO-Kurve mit der Ordinate erhält man das Leitwertquantum einer CO-Spitze auf einer metallischen Oberfläche. Abbildung nach [101].

5.3.3 Ergebnisse der Kraftmessung

Für eine Cu-Spitze ist die aus einem 3D-Datensatz berechnete Wechselwirkungskraft in Abbildung 27.a dargestellt. Die Abbildung zeigt die Gesamtkraft für den kleinsten Spitzen-Proben-Abstand der Messreihe, der einem STM-Sollwert von 28 nA über der reinen Cu(100)-Oberfläche bei einer Tunnelspannung von 10 mV entspricht. Daraus ergibt sich nach

dem Metall-Punktkontaktmodell mit Gleichung (35) ein Abstand von $z_{s-s} = 125$ pm. Wendet man die Methode für Metallspitzen zur Identifizierung von N-Atomen innerhalb der Cu_2N -Inseln auf den simultan aufgezeichneten STM-Kanal an, ergeben sich die in Abbildung 27.a eingezeichneten atomaren Positionen. Demnach erscheinen mit einer Cu-Spitze die N-Atome am attraktivsten, gefolgt von Cu-Atomen und hollow sites. Die gemessene Gesamtkraft ist aufgrund der langreichweitigen vdW-Kraft attraktiv, wie in den $F(z)$ -Spektren in Abbildung 27.b gut zu sehen ist. Da die vdW-Wechselwirkung auf solch homogenen Probenoberflächen aber kaum von der lateralen Position abhängt, kann der beobachtete atomare Kontrast nicht durch sie erklärt werden [118]. Subtrahiert man die Kräfte der ausgezeichneten Einheitszellenpositionen voneinander, heben sich die konstanten langreichweitigen Kräfte gegenseitig auf und die resultierende Kraftdifferenz beinhaltet nur noch kurzreichweitige Komponenten. Dementsprechend definieren wir $\Delta F_{\text{N-Cu}} = F_{\text{N}} - F_{\text{Cu}}$ bzw. $\Delta F_{\text{N-hs}} = F_{\text{N}} - F_{\text{hs}}$ als Kraftdifferenz zwischen N- und Cu-Positionen bzw. N-Positionen und hollow sites. Insgesamt wurden 3D-Datensätze von fünf verschiedenen Cu_2N -Inseln, die mit unterschiedlichen Cu-Spitzen gemessen wurden, ausgewertet. Alle Datensätze wurden ausgehend vom gleichen STM-Sollwert, also dem gleichen Spitzen-Proben-Abstand $z_{s-s} = 125$ pm aufgenommen. Der Mittelwert der berechneten Kraftdifferenzen für den kleinsten Abstand beträgt $\Delta F_{\text{N-Cu}} = (-10 \pm 2)$ pN und $\Delta F_{\text{N-hs}} = (-17 \pm 3)$ pN (siehe auch Tabelle 5). Der zu Abbildung 27.a gehörige 3D-Datensatz wurde verwendet um die $F(z)$ -Spektren in Abbildung 27.b zu erzeugen. Diese Spektren wurden schließlich herangezogen um die $\Delta F(z)$ -Spektren in Abbildung 27.c zu berechnen. Der Fehler in der Kraftmessung wurde, wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, mit Gleichung (32) und den Parametern $\delta(\Delta f) = 165$ mHz, $\lambda = 30$ pm, $A = 50$ pm, $f_0 = 29\,098$ Hz, $k = 1800$ N m⁻¹ zu $\delta F = 2,33$ pN berechnet. Der in Abbildung 27.c angegebene Fehlerbalken ist aufgrund der Differenzbildung in ΔF doppelt so groß: 4,66 pN. Der kurzreichweitige Charakter der Wechselwirkung, die in den Messungen den atomaren Kontrast verursacht, ist in den $\Delta F(z)$ -Spektren klar zu erkennen. Ausgehend vom kleinsten Spitzen-Proben-Abstand können die Einheitszellenatome innerhalb des Messfehlers demnach nur in einem vertikalen Bereich von etwa 50 pm unterschieden werden.

Abbildung 27.d zeigt die berechnete Gesamtkraft für eine CO-Spitze beim kleinsten Spitzen-Proben-Abstand. Der Abstand entspricht einem STM-Sollwert von 3 nA über der reinen Cu(100)-Oberfläche bei einer Tunnelspannung von 10 mV. Mit dem Leitwertquantum $G_0(\text{CO})$ einer CO-Spitze über Cu(100) erhält man aus Gleichung (35) für diese Parameter einen Schalen-Schalen-Abstand von $z_{s-s} = 80$ pm. Die in Abschnitt 5.3.1 entwickelte STM-Methode zur Identifizierung der Cu_2N -Einheitszellenatome mit einer CO-Spitze liefert die dargestellten atomaren Positionen. Im Vergleich zur Cu-Spitze (siehe Abbildung 27.a) ergibt sich aus der Kraftmessung mit einer CO-Spitze ein invertierter

Kraftkontrast, wobei N-Atome nun am repulsivsten erscheinen und hollow sites am attraktivsten. Insgesamt ist die Wechselwirkung auch hier aufgrund der vdW-Kraft attraktiv (siehe auch Abbildung 27.e). Für die Kraftdifferenzen erhält man als Mittelwert über drei unabhängige 3D-Datensätze für denselben Spitzen-Proben-Abstand von $z_{s-s} = 80$ pm die Werte $\Delta F_{N-Cu} = (22 \pm 1)$ pN und $\Delta F_{N-HS} = (39 \pm 2)$ pN. Der invertierte Kraftkontrast dieser Messungen spiegelt sich dabei in den positiven Zahlenwerten der berechneten Kraftdifferenz wieder (siehe auch Tabelle 5). Die Absolutwerte der Kraftdifferenzen sind für die CO-Spitzen im Vergleich zu Cu-Spitzen etwa doppelt so groß. Kraft-Abstands-Spektren für die drei Einheitszellenpositionen sind in Abbildung 27.e gezeigt. Diese wurden aus dem 3D-Datensatz gewonnen, aus dem auch Abbildung 27.d stammt. Aus diesen Kurven wurden die $\Delta F(z)$ -Spektren in Abbildung 27.f berechnet. Die Fehleranalyse der Messreihe ergab ein Frequenzrauschen von $\delta(\Delta f) = 207$ mHz und auch hier eine Abklinglänge der kurzreichweitigen Wechselwirkung von $\lambda = 30$ pm. Mit Gleichung (32) und den Parametern $A = 50$ pm, $f_0 = 29\,098$ Hz und $k = 1800$ N m⁻¹ ergab sich das Kraftrauschen der Messung zu $\delta F = 2,92$ pN und daraus der Fehlerbalken in ΔF mit 5,84 pN. Die $\Delta F(z)$ -Spektren deuten dabei auf eine repulsive kurzreichweitige Wechselwirkung hin ($\Delta F(z) > 0$). Auch hier erlaubt der Messfehler eine eindeutige Unterscheidung der Einheitszellenatome nur auf einem vertikalen Bereich von etwa 50 pm.

Die Auswertung der Kraftmessung (siehe Abbildung 27) zeigt für Cu-Spitzen im Vergleich zu CO-Spitzen eine Kontrastinversion auf Cu₂N-Inseln. Wie gezeigt wurde, ist diese Inversion auf eine kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zurückzuführen. In nicht-magnetischen Spitzen-Proben-Systemen werden Kräfte mit geringerer Reichweite durch die Ausformung von chemischen Bindungen, Pauli-Abstoßung oder der elektrostatischen Wechselwirkung einer periodischen Ladungsanordnung auf der Probe mit Ladungen in der Spitze verursacht (siehe auch Abschnitt 2.2.2).

Ein möglicher Erklärungsansatz für die attraktive kurzreichweitige Kraft zwischen der Cu-Spitze und den Cu₂N-Einheitszellenatomen wäre die Entstehung einer kovalenten Bindung. Hingegen würde für eine CO-Spitze die Pauli-Abstoßung zu einer repulsiven kurzreichweitigen Kraft führen. Im direkten Vergleich könnte allein mit diesen Wechselwirkungen die beobachtete Kontrastinversion qualitativ erklärt werden. Gegen diese Interpretation spricht jedoch, dass die Einheitszellenatome der Cu₂N-Inseln Nettoladungen aufweisen (siehe Abschnitt 5.1) und beide Spitzenterminierungen ein elektrisches Dipolmoment tragen, was zu einer kurzreichweitigen elektrostatischen Kraft führt. Da im AFM die Summe aller Spitzen-Proben-Wechselwirkung gemessen wird, würde sich die elektrostatische Kraft also zur Anziehung der chemischen Bindung bzw. der Pauli-Abstoßung aufaddieren. Dabei bleibt jedoch die Frage offen, ob eine dieser Wechselwirkungen den atomaren Kon-

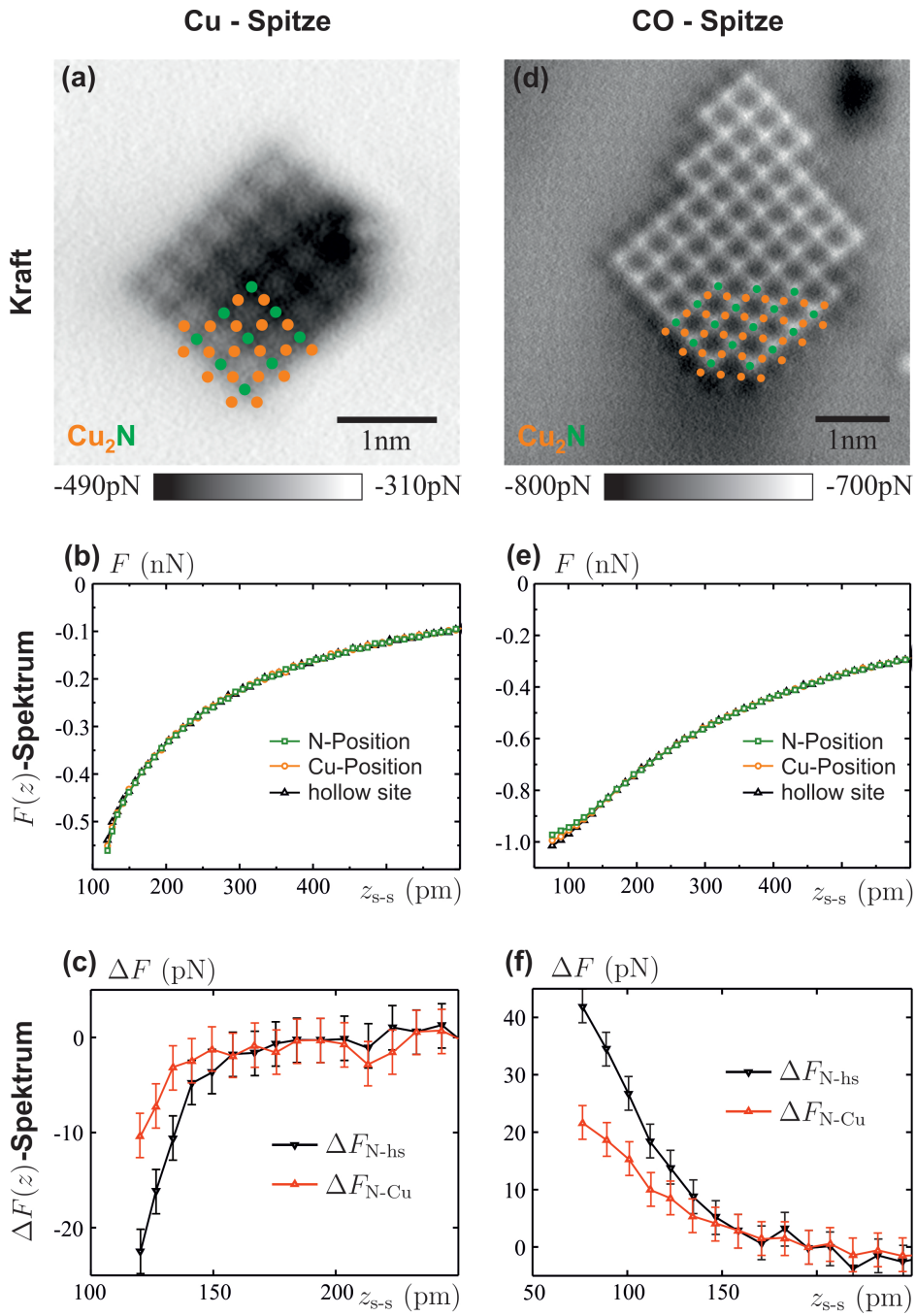


Abbildung 27: Kraft zwischen Spitze und Probe beim kleinsten Spitzen-Proben-Abstand der Messreihe mit einer (a) Cu-Spitze bei $z_{s-s} = 125$ pm und einer (d) CO-Spitze bei $z_{s-s} = 80$ pm. (b) und (e) sind die Kraft-Abstand-Spektren über den ausgezeichneten Einheitszellenpositionen. (c) und (f) zeigen die Kraftdifferenz in Abhängigkeit vom Abstand für die entsprechenden Spitzenterminierungen. Abbildung nach [101].

trast dominiert. Ein Argument, das hierbei gegen chemische Bindung und Pauli-Abstoßung spricht, ist der experimentell ermittelte Spitzen-Proben-Abstand z_{s-s} . Aus diesem kann ein Kern-Kern-Abstand z_{k-k} abgeschätzt werden kann (siehe Abbildung 28). Demnach wurde Abbil-

dung 27.a bei $z_{k-k} = 395$ pm (Cu-Spitze) und Abbildung 27.d bei $z_{k-k} = 275$ pm (CO-Spitze) aufgenommen. Diese Abstände stellen nur eine untere Grenze dar (siehe Abschnitt 5.3.2) und sind bereits so groß, dass kein signifikanter Beitrag von chemischen Bindungen und Pauli-Abstoßung an der Kontrastbildung zu erwarten ist.

Einen schlüssigeren Erklärungsansatz bietet die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Zum Einen führt die periodische Ladungsanordnung auf Cu_2N ($a_{\text{Cu}_2\text{N}} = 372$ pm) nach Gleichung (18) zu einer exponentiell abfallenden Kraft mit einer Abklinglänge von $\lambda = a_{\text{Cu}_2\text{N}}/2\pi = 59$ pm (siehe Abschnitt 2.2.2). So kann der kurzreichweitige Charakter dieser Wechselwirkung erklärt werden. Zum Anderen haben Cu- und CO-Spitzen entgegengesetzte Dipolmomente [50, 86, 110, 114, 117], womit die Kontrastinversion erklärt werden kann. Des Weiteren kann der experimentell beobachtete Kraftkontrast in einem rein elektrostatischen Modell quantitativ reproduziert werden, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

	$\Delta F_{\text{N-Cu}}$		$\Delta F_{\text{N-Hs}}$	
	Experiment	Simulation	Experiment	Simulation
Cu-Spitze	(-10 ± 2) pN	-12 pN	(-17 ± 3) pN	-17 pN
CO-Spitze	(22 ± 1) pN	26 pN	(39 ± 2) pN	34 pN

Tabelle 5: Vergleich des gemittelten, experimentell bestimmten Kraftkontrastes mit dem Ergebnis der elektrostatischen Simulation für Cu- und CO-Spitzen.

5.4 SIMULATION

In diesem Abschnitt wird ein elektrostatisches Modell entwickelt, mit dem die gemessenen kurzreichweitigen Kräfte aus dem letzten Abschnitt erklärt werden können.

5.4.1 Elektrostatisches Modell

Wie in Abschnitt 5.3 diskutiert wurde, liegt die Vermutung nahe, dass der beobachtete atomare Kontrast in den Messungen durch eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe dominiert wird. Um diese Vermutung zu überprüfen, wird ein Modell entwickelt, in dem die periodischen Ladungsanordnung der Probe und das elektrische Dipolmoment der Spitze als Punktladungen dargestellt werden. Nach dem Gauß'schen Gesetz ($\nabla \cdot \vec{E} = \rho/\epsilon_0$) kann das elektrische Feld außerhalb einer radialen Ladungsverteilung betrachtet werden, als ob sich die Gesamtladung im Zentrum des Kugelvolumens befindet. Daher wurden die Ladungen der Probenatome für das elektrostatische Modell an deren Kernpositionen fixiert. Die strukturellen Parameter und Nettoladungen der Cu_2N -Einheitszellenatome sind aus experimentellen [16] und theo-

retischen Arbeiten [47, 107, 124] bekannt (siehe Abschnitt 5.1). Der Abstand zwischen N- und Cu-Atomen beträgt 183 pm, wobei die N-Atome vertikal um 21 pm zur ersten Cu-Lage versetzt sind. Die geladenen Atome der zweiten Cu-Lage befinden sich 197 pm unterhalb der ersten Lage (siehe Abbildung 19). Die relevanten Nettoladungen wurden durch DFT in Referenz [47] berechnet und betragen $-1,2e$ für N-Atome, $+0,5e$ für Cu-Atome der ersten Lage und $+0,1e$ für Cu-Atome der zweiten Lage (siehe Abbildung 18.c-e). Diese Zahlen wurden verwendet um ein 3D-Modell der an den Kernpositionen fixierten Punktladungen zu konstruieren. Das Modell umfasst dabei auch die geladenen Cu-Atome der zweiten Lage und hat eine Größe von 7×7 Einheitszellen. Das aus dieser Ladungsanordnung resultierende elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r})$ wurde dann benutzt um die Kraft auf den elektrischen Dipol \vec{p} der Spitze zu berechnen. Da der AFM-Sensor senkrecht zur Probe (in z-Richtung) schwingt, genügt es für die Berechnung der Wechselwirkung mit der Spitze nur die z-Komponente des elektrischen Feldes $E_z(\vec{r})$ zu bestimmen. Diese Feldkomponente wurde für alle Orte \vec{r} oberhalb der Probenoberfläche numerisch mit folgender Gleichung berechnet:

$$E_z(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{\text{N-Atome}} (-1,2e) \frac{\vec{r} - \vec{r}_N}{|\vec{r} - \vec{r}_N|^3} \cdot \hat{e}_z + \sum_{\text{Cu-Atome, 1. Lage}} (+0,5e) \frac{\vec{r} - \vec{r}_{\text{Cu1}}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\text{Cu1}}|^3} \cdot \hat{e}_z + \sum_{\text{Cu-Atome, 2. Lage}} (+0,1e) \frac{\vec{r} - \vec{r}_{\text{Cu2}}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\text{Cu2}}|^3} \cdot \hat{e}_z \right] \quad (36)$$

Für die Berechnung der elektrostatischen Kraft zwischen Spitze und Probe wurden die verwendeten Spitzentypen als einfache elektrische Dipole angenommen. In Referenz [110] wurde gezeigt, dass diese Annahme für Metallspitzen gerechtfertigt ist. Im Allgemeinen führt der Smoluchowski-Effekt [106] auf gestuften Metalloberflächen zu einer Ladungsumverteilung, was zur Ausbildung von elektrischen Dipolmomenten führt. Bei Metallspitzen bildet sich dabei ein Dipolmoment, das Richtung Probe zeigt (siehe Abbildung 18.a). Im Modell wurde für die Cu-Spitze die positive Ladung des Dipols im Zentrum des vordersten Spitzenatoms fixiert und die negative Ladung einen atomaren Radius von Cu (r_{Cu}) dahinter (siehe Abbildung 28).

Bindet ein CO-Molekül an einer Metallspitze, kommt es zu einem signifikanten Ladungstransfer vom CO in das Metall [86]. Dieser Ladungstransfer kann den Betrag und die Richtung des elektrischen Dipolmoments des CO, verglichen zur Gasphase, ändern. Kürzlich wurden in der Arbeitsgruppe Giessibl experimentelle Hinweise darauf gefunden, dass das Dipolmoment eines CO-Moleküls auf einer Cu-Oberfläche in das Metall zeigt [50, 117]. Dieser Befund wird auch durch eine *ab initio* Molekülorbitaltheorie-Berechnung gestützt [86]. Das resultierende Dipolmoment der CO-Spitze wird daher so modelliert, dass es von der Probe weg zeigt. Dabei befindet sich die negative Ladung des Dipols

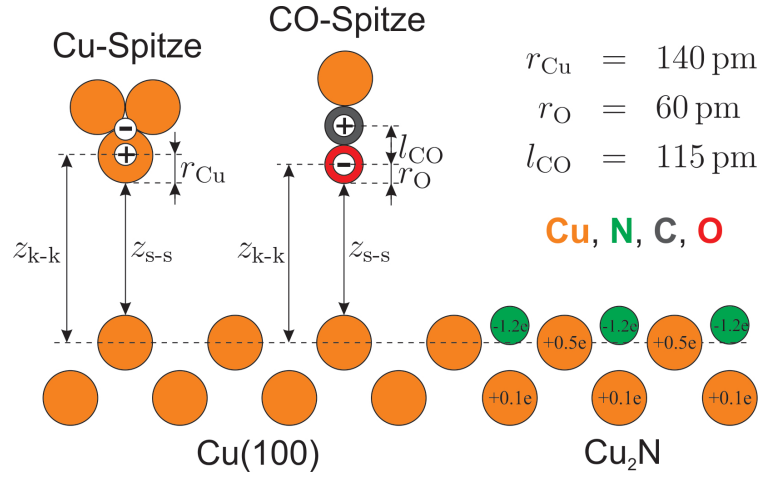


Abbildung 28: Herleitung des Kern-Kern-Abstandes $z_{\text{k-k}}$ aus dem experimentell bestimmten Schalen-Schalen-Abstand $z_{\text{s-s}}$ für beide Spitzentypen. Abbildung nach [101].

im Zentrum des O-Atoms und die positive Ladung im Zentrum des C-Atoms. Als Abstand der Ladungen wird die Bindungslänge des CO (l_{CO}) verwendet (siehe Abbildung 28).

Die elektrostatische Kraft, die sich aus der Wechselwirkung der Ladungen des Spitzendipols ($p = q \cdot d$) und dem elektrischen Feld der Probe ergibt, wurde berechnet, indem die Kräfte auf die einzelnen Dipolladungen bei deren Abständen zur Probe aufsummiert wurden (Superpositionsprinzip):

$$F_z(x, y, z_{\text{k-k}}) = \pm q \cdot E_z(x, y, z_{\text{k-k}}) \pm q \cdot E_z(x, y, z_{\text{k-k}} + d) \quad (37)$$

Für die Simulation wurde der experimentell bestimmte Schalen-Schalen-Abstand $z_{\text{s-s}}$ verwendet und in einen Kern-Kern-Abstand $z_{\text{k-k}}$ umgerechnet. Dazu wurde bei der Cu-Spitze zweimal der atomare Radius von Cu ($r_{\text{Cu}} = 140 \text{ pm}$) zu $z_{\text{s-s}}$ addiert. Für die CO-Spitze wurden die atomaren Radien von Cu und O (60 pm) zu $z_{\text{s-s}}$ addiert (siehe Abbildung 28). Auf diese Weise konnten in der Simulation die freien Parameter auf den Spitzendipol $p = q \cdot d$ reduziert werden. Da außerdem angenommen wurde, dass der Abstand der Ladungen im Dipol für Cu-Spitzen durch $d = r_{\text{Cu}}$ und für CO-Spitzen durch $d = l_{\text{CO}}$ gegeben ist, verbleibt in der Simulation nur noch die Dipolladung als Anpassungsparameter. Mit Gleichung (37) können nun die Kraftdifferenzen $\Delta F_{\text{N-Cu}}$ und $\Delta F_{\text{N-hs}}$ beim experimentell bestimmten Spitzen-Proben-Abstand $z_{\text{s-s}}$ berechnet werden und über die Dipolladung an die Messung angepasst werden.

Die Berechnung der elektrostatischen Kraft mit Gleichung (36) und (37) wurde mit einem MATLAB-Skript durchgeführt, das in Anhang 7.3 gefunden werden kann.

5.4.2 Ergebnisse der Simulation

Die kurzreichweitige elektrostatische Wechselwirkung wurde für den kleinsten Spitzen-Proben-Abstand des Experiments berechnet. Dieser betrug für Cu-Spitzen bei allen Messreihen $z_{s-s} = 125$ pm, woraus sich nach obiger Beschreibung ein Kern-Kern-Abstand von $z_{k-k} = 395$ pm ergibt. Die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erreicht man für eine Dipolladung von $\pm 0,13 e$. Mit der angenommenen Dipollänge von $r_{Cu} = 140$ pm ergibt sich für Cu-Spitzen ein Dipolmoment, das in Richtung Probe zeigt und einen Betrag von $0,182 e \text{ \AA} = 0,874 D$ hat. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Spitzen-Proben-Abstand z_{s-s} bzw. z_{k-k} großen Einfluss auf die Simulation und damit das angepasste Dipolmoment hat. Der experimentell bestimmte Schalen-Schalen-Abstand $z_{s-s} = 125$ pm ist aber, wie in Abschnitt 5.3.2 gezeigt wurde, nur eine untere Grenze und kann bis zu 50 pm vom tatsächlichen Wert abweichen. Dementsprechend ist das an die Messdaten angepasste Dipolmoment für den Abstand $z_{k-k} = 395$ pm ebenfalls nur eine untere Grenze für die Cu-Spitze. Addiert man den maximalen Fehler der Abstandsbestimmung von 50 pm zu $z_{k-k} = 395$ pm und passt die Simulation bei diesem Abstand an die Messung an, erhält man entsprechend eine obere Grenze für das Dipolmoment. Die Anpassung liefert dabei eine Dipolladung von $\pm 0,36 e$ und damit ein maximales Dipolmoment von $0,504 e \text{ \AA} = 2,42 D$ für die Cu-Spitze. Da das Dipolmoment der Spitze aber nicht überschätzt werden soll, wird im Folgenden die untere Grenze für das Dipolmoment ($0,874 D$ für $z_{k-k} = 395$ pm) verwendet. Abbildung 29.a zeigt die berechnete Kraft zwischen diesem Spitzen-Dipolmoment und allen Atomen der modellierten Cu_2N -Insel. Da die Simulation ohnehin keine langreichweitigen Kräfte berücksichtigt, wurde die Kraft über den Cu-Atomen auf Null gesetzt um den Kraftkontrast aufgrund der kurzreichweitigen Kraft herauszustellen. Liniennprofile entlang der N-Cu-N bzw. Cu-hollow site-Cu Richtung aus Abbildung 29.a sind in Abbildung 29.c gezeigt (blaue durchgezogene bzw. gestrichelte Linie). Die aus der Simulation berechneten Kraftdifferenzen betragen für diesen Spitzen-Proben-Abstand $\Delta F_{N-Cu} = -12$ pN bzw. $\Delta F_{N-hs} = -17$ pN und stimmen quantitativ mit den experimentellen Ergebnissen überein (siehe Tabelle 5). Zum Vergleich der Simulation mit dem Experiment ist in Abbildung 29.b ein Ausschnitt von Abbildung 27.a gezeigt, dabei wurde die Kraft über den Cu-Atomen ebenfalls auf Null gesetzt. Für den gezeigten Ausschnitt wurde der innere Teil der Cu_2N -Insel über alle Einheitszellen gemittelt und im Anschluss ein Gauß-Filter mit einer Standardabweichung von $\sigma = 12$ pm angewendet. Die Profile der eingezeichneten Linien (rote durchgezogene bzw. gestrichelte Linie) sind in Abbildung 29.c dargestellt.

Die CO-Spitze wurde als Dipol modelliert, der von der Probe weg zeigt und dessen Ladungen im Zentrum des O- und C-Atoms fixiert sind. Für den experimentell bestimmten, kleinsten Schalen-Schalen-Abstand

der CO-Spitzen Messreihen von $z_{s-s} = 80$ pm ergibt sich ein Kern-Kern-Abstand von $z_{k-k} = 275$ pm. Für diesen Abstand liefert die Anpassung der Simulation an die Kraftmessung eine Dipolladung von $\pm 0,03e$. Daraus errechnet sich mit der Dipollänge $l_{CO} = 115$ pm ein Dipolmoment von $0,035e \text{ \AA} = 0,166$ D. Auch dieser Wert stellt aufgrund des Fehlers in der Abstandsbestimmung eine untere Grenze für das tatsächliche Dipolmoment dar. Für CO-Spitzen beträgt der maximale Fehler in der experimentellen Abstandsbestimmung 55 pm (siehe Abschnitt 5.3.2), womit ebenfalls hier eine obere Grenze für das Dipolmoment angegeben werden kann. Wird die Simulation für diesen Kern-Kern-Abstand (330 pm) an die Messdaten angepasst, erhält man eine Dipolladung von $\pm 0,08e$ und damit $0,092e \text{ \AA} = 0,442$ D als obere Grenze für das Dipolmoment der CO-Spitze. Im Folgenden wird auch hier mit der unteren Grenze des Dipolmoments von 0,166 D argumentiert. In Abbildung 29.d ist die berechnete, elektrostatische Kraft für dieses Dipolmoment gezeigt, dabei wurde die Kraft über den Cu-Atomen auf Null gesetzt. Zur klaren Darstellung des Kraftkontrastes sind die in Abbildung 29.d angedeuteten Linienprofile in Abbildung 29.f dargestellt (blaue durchgezogene bzw. gestrichelte Linie). Auch diese Simulation erreicht mit einer errechneten Kraftdifferenz von $\Delta F_{N-Cu} = 26$ pN bzw. $\Delta F_{N-hs} = 34$ pN eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment (siehe Tabelle 5). Abbildung 29.e zeigt zum Vergleich einen Ausschnitt der Kraftmessung aus Abbildung 27.d, dafür wurde ebenfalls über die Einheitszellen des inneren Teils der Insel gemittelt und ein Gauß-Filter mit einer Standardabweichung von $\sigma = 12$ pm angewendet. Die zugehörigen Linienprofile (rote durchgezogene bzw. gestrichelte Linie) sind in Abbildung 29.f dargestellt.

Dieses einfache elektrostatische Modell ist in der Lage den Kraftkontrast der Messung für beide Spitzenterminierungen sehr gut zu reproduzieren.

Für Cu-Spitzen ergeben sich aus den experimentellen Daten mit der Simulation eine untere und obere Grenze für das Dipolmoment von 0,874 D und 2,42 D. In einer aktuellen Studie [26] wurde durch den Vergleich von Messungen auf der polaren NiO(100)-Oberfläche mit DFT-Rechnungen das Dipolmoment einer mit Cr-beschichteten Si-Spitze bestimmt. Dabei fand man die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für einen pyramidenförmigen, drei Atomlagen hohen Cr-Cluster mit einem Dipolmoment von 7 D. Dieses sehr hohe Dipolmoment wurde nicht nur in Fachkreisen⁴ kontrovers aufgenommen, sondern könnte auch auf eine falsche Bestimmung des Spitzen-Proben-Abstandes zurückzuführen sein. Da NiO ein Isolator ist, wurde der in der DFT-Berechnung verwendete Abstand über eine theoretische Anpassung an die langreichweitige Wechselwirkung eines $\Delta f(z)$ -Spektrums

⁴ Vortrag David Gao: 16th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy 2013, August 5-9 2013, University of Maryland, College Park, Maryland, USA

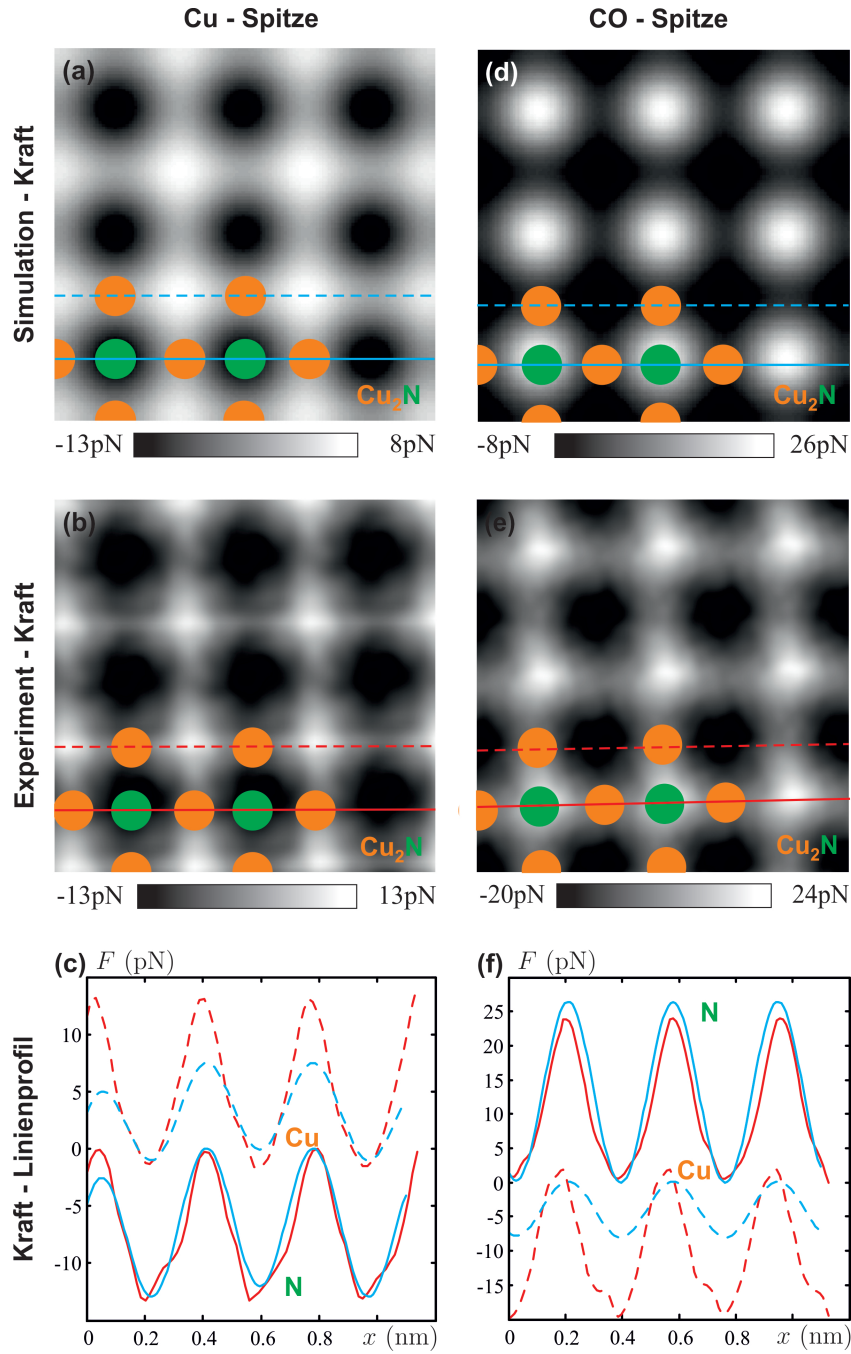


Abbildung 29: Obere Zeile: Berechnete elektrostatische Kraft zwischen dem Spitzendipol und den Punktladungen der Cu_2N -Insel (siehe auch Abbildung 18). Die Simulation wurde für die (a) Cu-Spitze mit einem Dipolmoment von 0,874 D und die (d) CO-Spitze mit einem Dipolmoment von 0,035 D durchgeführt. Mittlere Zeile: Zentrale Bildausschnitte aus den Abbildungen 27.a und c. Die Daten wurden über die Cu_2N -Einheitszelle gemittelt und mit einem Gauß-Filter ($\sigma = 12$ pm) geglättet. In den ersten beiden Zeilen wurde die Kraft über den Cu-Atomen auf Null gesetzt um den Kraftkontrast hervorzuheben. Untere Zeile: Linienprofile, wie in (a), (b), (d) und (e) angezeigt. Abbildung nach [101].

bestimmt. Die experimentelle Abstandsbestimmung über den Tunnelstrom, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, ist im Gegensatz dazu genauer. Des Weiteren wurden hier Cu-Spitzen verwendet, die nicht direkt mit den in Referenz [26] verwendeten Cr-Spitzen verglichen werden können. So wurde in einer STM-Studie auf Cu(111) zum Einfluss der Stufendichte auf die Austrittsarbeit ein Dipolmoment von lediglich $(0,50 \pm 0,15)$ D pro Stufe gefunden [55]. Der hier ermittelte Bereich für das Dipolmoment einer Cu-Spitze von 0,874 D bis 2,42 D erscheint demnach sehr plausibel.

Für die verwendeten CO-Spitzen lieferte das elektrostatische Modell eine untere und obere Grenze für das Dipolmoment von 0,166 D und 0,442 D, das von der Probe weg zeigt. Ein freies CO-Molekül weist dagegen ein Dipolmoment von 0,1 D mit negativer Ladung auf dem C-Atom und positiver Ladung auf dem O-Atom auf [67]. Wie in Abschnitt 5.4.1 beschrieben, kann sich Betrag und Orientierung des Dipolmoments einer CO-Spitze aufgrund eines Ladungstransfers in die Cu-Spitze ändern [86]. Dabei spielt ebenfalls die geometrische Struktur des Metalls auf dem das CO-Molekül adsorbiert eine Rolle [23]. Demnach ist es nicht verwunderlich, dass der hier berechnete Bereich für das Dipolmoment einer CO-Spitze von dem eines CO-Moleküls, das auf einer Cu-Oberfläche adsorbiert ist, leicht abweicht (0,552 D [50, 117] und 0,591 D [23]).

Abschließend sei nochmals erwähnt, dass die Simulation weder chemische Bindungen, Pauli-Abstoßung, Oberflächen- und Spitzenrelaxationen noch Induzierungseffekte berücksichtigt. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese Wechselwirkungen und Effekte einen Einfluss auf die Messung hatten. Nichtsdestotrotz liefert die Simulation plausible Werte für die Dipolmomente der Cu- und CO-Spitze, woraus wir schließen, dass tatsächlich die elektrostatische Wechselwirkung den atomaren Kontrast auf Cu₂N-Inseln dominiert.

5.5 ZUSAMMENFASSUNG

Die hier präsentierten experimentellen und theoretischen Ergebnisse liefern einen Hinweis für die kritische Rolle von kurzreichweitigen elektrostatischen Kräften in atomar aufgelösten AFM-Messungen von polaren Oberflächen. Im Speziellen wurden dazu Cu₂N-Inseln auf Cu(100) mit Cu- und CO-Spitzen in einem kombinierten STM/FM-AFM bei tiefen Temperaturen untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die entgegengesetzten elektrischen Dipolmomente der verwendeten Spitzenterminierungen zu einer Kontrastinversion in den Kraftmessungen führen. Diese Kontrastinversion konnte mit einer rein elektrostatischen Modellierung des Experiments quantitativ reproduziert werden.

Der STM-Kanal ermöglichte es, in der Auswertung der Messung die atomaren Positionen innerhalb der Cu_2N -Einheitszelle, unabhängig vom AFM-Kanal, zu identifizieren. In den aufgezeichneten 3D-Datensätzen konnte der Tunnelstrom außerdem zur Bestimmung des Spitzen-Proben-Abstandes verwendet werden. Dabei wurden für die Messungen mit CO-Spitzen Modelle entwickelt, um den STM-Kontrast auf Cu_2N zu erklären und den Spitzen-Proben-Abstand aus dem Tunnelstrom zu berechnen. Die aus den AFM-Daten entfalteten Wechselwirkungskräfte konnten so auf ihren kurzreichweitigen Anteil bei den verschiedenen Einheitszellenpositionen analysiert werden.

Somit konnten wir zeigen, dass atomare Auflösung mit dem AFM auf relativ inerten Oberflächen wie Cu_2N auch durch elektrische Multipolkräfte, und nicht nur durch chemische Bindungskräfte und Pauli-Abstoßung, erreicht werden kann. Der hier gezeigte Kraftkontrast von wenigen zehn Piconewton aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung steht dabei im Gegensatz zum atomaren Abbilden von Halbleitern durch chemische Bindungskräfte. So geht die Ausformung von chemischen Bindungen typischerweise mit einer massiven Änderung der elektronischen Ladungsdichte einher, wodurch Wechselwirkungskräfte im Nanonewton-Bereich entstehen.

Zuletzt ein Zitat von Richard Feynman, der bereits 1939 die Wichtigkeit von elektrostatischen Kräften in atomaren Systemen betonte [24]:

The force on a nucleus in an atomic system is [...] just the classical electrostatic force that would be exerted on this nucleus by other nuclei and by the electrons' charge distribution.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden die Ergebnisse von drei Themen präsentiert, welche im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

In Kapitel 3 wurde das Eigenbau-Tieftemperatur-UHV-STM/AFM beschrieben, das für die Messungen in Kapitel 5 verwendet wurde. Das UHV-System wurde komplett in Eigenarbeit konzipiert und aufgebaut. Es wurde als Zweikammersystem ausgeführt, wodurch eine Kontamination der Analysekammer durch Präparationsprozesse verhindert wird. Der Probenträger wurde an das Design des Stullenbretts von Omicron angelehnt. Die Vielseitigkeit dieser Plattform erlaubt eine Verwendung nicht nur als Probenträger für Metall-, Halbleiter- und Ionenkristalle, sondern auch die Eigenkonstruktion eines transferierbaren Metallverdampfers. Für diesen Probenträger wurden spezielle Bauteile für Transfer und Lagerung entwickelt. Zur thermischen Präparation von Proben wurde eine auf einem Widerstandsheizer basierende Heizvorrichtung und eine Elektronenstoßheizung konstruiert. Des Weiteren wurde die Präparationskammer mit einem Eigenbau-Metallverdampfer und einem thermischen Gas-Cracker ausgestattet. Ein Sputter-System, Schichtdickenmessgerät und Massenspektrometer ergänzen die Präparationsmöglichkeiten.

In der Analysekammer wurde zu Beginn ein Eigenbau-Raumtemperatur-STM/AFM betrieben. Bei der Planung der Kammer wurde jedoch bereits eine spätere Erweiterung mit einem He-Badkryostaten berücksichtigt. Diese Erweiterung erfolgte in Zusammenarbeit mit Matthias Emmrich, der auch das verwendete Tieftemperatur-STM/AFM konstruierte.

Kapitel 4 beschäftigte sich mit der Detektion von schwachen magnetostatischen Kräften. Das Ziel war es dabei zu zeigen, dass MFM-Messungen mit dem qPlus-Sensor, der eigentlich für atomar aufgelöste AFM-Messungen optimiert ist, möglich sind. Für die Untersuchung von magnetischen Probensystemen bietet der qPlus-Sensor damit die Möglichkeit, nicht nur Domänenstrukturen, sondern auch atomare (Spin-) Strukturen aufzulösen. In der AFM ist dies ein Novum, da in den weit verbreiteten Si-Federbalken-Aufbauten der Sensor auf die unterschiedlichen Wechselwirkungskräfte (MFM bzw. atomar aufgelöste AFM) angepasst werden muss.

Der langreichweitige Charakter der magnetostatischen Wechselwirkung begünstigt die Verwendung großer Schwingungsamplituden in den Messungen. Dadurch konnte das Frequenzrauschen der MFM-Messung auf unter ein Millihertz reduziert und eine Frequenzauflösung von wenigen

Millihertz erreicht werden. Die Detektion der magnetostatischen Kräfte zwischen Spitze und Probe erfolgte bei kompensierter Kontaktspannung im lift-mode. Dabei kamen qPlus-Sensoren mit Vollmaterialspitzen aus Eisen und Spitzen kommerziell verfügbarer MFM-Si-Federbalken zum Einsatz. Um die Messungen vergleichen zu können, wurde als Referenzprobe eine Festplatte mit einer Speicherdichte von 2 Gbit in^{-2} verwendet. Der optimierte Δf -Kontrast im magnetischen Abbild der Festplatte betrug für Vollmaterialspitzen aus Eisen $\pm 5 \text{ mHz}$, dies entspricht einem detektierten Kraftgradient von $\pm 520 \mu\text{N m}^{-1}$. Für Sensoren mit MFM-Si-Federbalkenspitzen, die im Vergleich zur Vollmaterialspitze aus Eisen ein wesentlich kleineres magnetisches Dipolmoment aufweisen, betrug der Kontrast lediglich $\pm 2 \text{ mHz}$ bzw. $\pm 220 \mu\text{N m}^{-1}$.

In Kapitel 5 wurde der Einfluss kurzreichweitiger elektrostatischer Kräfte auf atomar aufgelöste AFM-Messungen von polaren Oberflächen untersucht. Ein AFM misst immer die Summe aller Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe. Gerade auf polaren Oberflächen ist es dabei schwierig, die Kraft zu identifizieren, die den atomaren Kontrast dominiert. Auf Cu(100) gewachsene Cu_2N -Inseln bilden ein kovalentes Netzwerk mit partiell polaren Bindungscharakter, der zu einer Nettoladung der Cu_2N -Einheitszellenatome führt. Die so entstehende periodische Ladungsanordnung und die Bandlücke von 4 eV machen $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$ zu einem perfekten Testsystem für simultane STM/AFM-Experimente. Das für die Messungen verwendete Tieftemperatur-System erlaubt eine gezielte Funktionalisierung der Sensorspitze, wodurch Spitzen mit entgegengesetzten elektrischen Dipolmomenten präpariert werden konnten. Zum Einsatz kamen Cu-Spitzen, bei denen das Dipolmoment Richtung Probe zeigt, und CO-terminierte Spitzen mit einem Dipolmoment, das von der Probe weg zeigt.

Sollte der atomare Kontrast in der AFM-Messung von elektrostatischen Kräften dominiert werden, würde man also eine Kontrastinversion für diese Spitzenterminierungen erwarten. Tatsächlich zeigte die Analyse der Wechselwirkungskräfte zwischen den geladenen Cu_2N -Einheitszellenatome mit den zwei Spitzentypen eine solche Inversion des Kontrastes.

Die den atomaren Kontrast verursachende kurzreichweitige Komponente der Wechselwirkung wurde bestimmt, indem die Gesamtkräfte über den Einheitszellenpositionen voneinander subtrahiert wurden. Für die Cu-Spitzen wurde so bei einem Spitzen-Proben-Abstand $z_{\text{s-s}} = 125 \text{ pm}$ Kraftdifferenzen von lediglich $\Delta F_{\text{N-Cu}} = (-10 \pm 2) \text{ pN}$ und $\Delta F_{\text{N-hs}} = (-17 \pm 3) \text{ pN}$ gefunden. Hingegen sind die Kraftdifferenzen für CO-Spitzen positiv (invertiert), mit $\Delta F_{\text{N-Cu}} = (22 \pm 1) \text{ pN}$ und $\Delta F_{\text{N-hs}} = (39 \pm 2) \text{ pN}$ bei $z_{\text{s-s}} = 80 \text{ pm}$.

In der Datenanalyse ist die Bestimmung der atomaren Positionen innerhalb der Einheitszelle und des Spitzen-Proben-Abstandes von großer Bedeutung. Dabei kann in simultanen STM/AFM-Messungen der STM-

Kanal verwendet werden. Für Metallspitzen, welche immer eine *s*-artige Wellenfunktion haben, konnte dabei auf STM-Experimente zurückgegriffen werden [16, 111]. Verglichen zur Metallspitze ändert die *p*-artige Wellenfunktion einer CO-Spitze den STM-Kontrast über den Cu₂N-Inseln wesentlich. Mit Hilfe von „Chen’s derivative rule“ [14, 15] und DFT-Rechnungen für die Eigenzustände der Einheitszellenatome [107] konnte der beobachtete STM-Kontrast erklärt werden. Der starke Einfluss des *p*-artigen Zustandes einer CO-Spitze auf den gemessenen Tunnelstrom wurde bis jetzt nur auf organischen Molekülen beobachtet [42]. Um den Spitzen-Proben-Abstand aus dem Tunnelstrom für CO-Spitzen zu berechnen, wurde in einem STM-Experiment das Leitwertquantum eines CO-Moleküls auf Cu(100) zu $G_0(\text{CO}) = (404\,497\,\Omega)^{-1}$ bestimmt.

Die experimentellen Ergebnisse der Kraftmessung konnten mit einem rein elektrostatischen Modell verifiziert werden. Dabei konnte nicht nur die Kontrastinversion, sondern auch die Stärke der Wechselwirkung quantitativ reproduziert werden. In der Simulation wurden die Dipolmomente der Spitzen angepasst, bis die berechnete Kraftdifferenz beim experimentell bestimmten Spitzen-Proben-Abstand mit den Ergebnissen der Kraftmessung übereinstimmte. Unter Berücksichtigung der Messfehler erhält man für die Cu-Spitze elektrische Dipolmomente in einem Bereich von 0,874 D bis 2,42 D, die zur Probe hin zeigen. Für die CO-Spitze erhält man Dipolmomente, die von der Probe weg zeigen und zwischen 0,166 D und 0,442 D liegen.

Die Simulation liefert damit plausible Werte für die Dipolmomente der Cu- und CO-Spitze, woraus wir schließen, dass tatsächlich kurzreichweitige elektrische Multipolkräfte den atomaren Kontrast auf Cu₂N-Inseln dominieren.

ANHANG

7.1 AUSHEIZSTEUERUNG

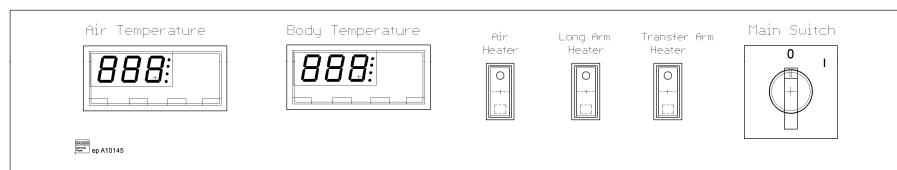
Auf den folgenden Seiten findet sich die Bedienungsanleitung und der Schaltplan für die Ausheizsteuerung des UHV-Systems. Die Steuerung wurde in der Elektronikwerkstatt der Fakultät Physik an der Universität Regensburg von Herrn Dieter Riedl entwickelt und aufgebaut. Mit der Elektronik können zwei Heizlüfter ¹ und zwei Heizbänder ² betrieben und die Temperatur im Inneren des Gehäuses geregelt werden. Zwei redundante Temperaturmesssysteme (PT100 und Thermoelement Typ K) gewährleisten eine größtmögliche Sicherheit im Ausheizbetrieb.

¹ Heissluftgebläse 400 V: V-ZUG AG, Industriestr. 66, 6301 Zug, CH, www.vzug.ch

² Heizband 40 W m⁻¹: RS Components GmbH, Hessenring 13b, 64546 Mörfelden-Walldorf, D, www.rsonline.de



Ausheizsteuerung



Stand : 30. November 2010

Auftraggeber : Hr. Schneiderbauer

LSt. Prof. Gießibl

Bearbeiter: D. Riedl, H. Peter

- 0. Bestimmungsgemäße Verwendung, Sicherheitshinweise
- 1. Bedienung
- 2. Programmierbeispiel
- 3. Anhang

0 Bestimmungsgemäße Verwendung - Sicherheitshinweise

Das Regelgerät dient zur Steuerung einer Ausheizanordnung nach Beschreibung des Auftraggebers. Die Stromaufnahme der angeschlossenen Heizungen dürfen die unten genannten Grenzen nicht überschreiten. Das Gerät ist in Schutzklasse 1 aufgebaut. Es ist nur für den Anschluss an 5-polige CEE-Steckerdosen 16A, mit Schutzerdung und einer Spannung von 230/400V~, 50 Hz zugelassen.

Ein Betrieb unter widrigen Umgebungsbedingungen ist nicht zulässig. Widrige Umgebungsbedingungen sind:

- Nässe oder zu hohe Luftfeuchtigkeit
- Staub und brennbare Gase, Dämpfe oder Lösungsmittel.
- Gewitter bzw. Gewitterbedingungen wie starke elektrostatische Felder usw.

Lesen Sie bitte vor Inbetriebnahme die komplette Anleitung durch, sie enthält wichtige Hinweise zum korrekten Betrieb.

Aus Sicherheitsgründen ist das eigenmächtige Umbauen und/oder Verändern des Gerätes nicht gestattet. Das Gerät darf nicht geöffnet werden. Beim Öffnen von Abdeckungen oder Entfernen von Teilen, können spannungsführende Teile freigelegt werden. Kondensatoren im Gerät können noch geladen sein, selbst wenn das Gerät von allen Spannungsquellen getrennt wurde.

Es dürfen nur Sicherungen vom angegebenen Typ und der angegebenen Nennstromstärke eingesetzt werden. Die Verwendung geflickter Sicherungen ist untersagt.

Wenden Sie sich an eine Fachkraft, wenn Sie Zweifel über die Arbeitsweise, die Sicherheit oder den Anschluss des Gerätes haben.

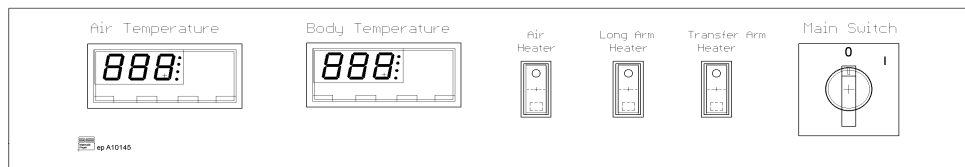
Die Unfallverhütungsvorschriften für elektrische Anlagen und Betriebsmittel, des betrieblichen Unfallversicherungsträgers „Bayerischer Gemeindeunfallversicherungsverband GUVV / Bayerische Landesunfallkasse LUK“ sind genau zu beachten.

Die mit diesem Gerät betriebene Heizeinrichtung muss den Anforderungen der elektrischen Sicherheit, und des Brandschutzes genügen. Die Heizungen selbst müssen durch geeignete Maßnahmen (z.B. Temperatursicherung) vor einer Überhitzung geschützt werden. Eine entsprechende Abnahme vor der Inbetriebnahme (insbesondere ohne ständige Aufsicht) muss unbedingt durchgeführt werden.

1 Bedienung

Das Gerät wurde für die Steuerung einer spezifischen Heizanordnung gebaut. Eine Luftheizung, mit 2 Heizelementen wird in der Temperatur geregelt, zwei Zusatzheizungen werden lediglich geschaltet. Am zu beheizenden Körper wird die Temperatur gemessen, angezeigt, beim Überschreiten einer eingestellten Maximaltemperatur wird die Heizung ausgeschaltet.

Bedien- und Anzeigeelemente:



„**Main Switch**“ schaltet die Stromversorgung des Gerätes, wenn „Main Switch“ ausgeschaltet ist, ist keine weitere Funktion möglich

„**Transfer Arm Heater**“ schaltet die Heizung, die mit der rückseitigen Anschlussbuchse „Transfer Arm Heater“ verbunden ist. Der Ausgang kann nur eingeschaltet werden, wenn die am Regler „Body Temperature“ eingestellte Maximaltemperatur nicht überschritten wird. Ist die Heizung aktiv, wird dies mit der integrierten Kontrollleuchte angezeigt.

„**Long Arm Heater**“ schaltet die Heizung, die mit der rückseitigen Anschlussbuchse „Long Arm Heater“ verbunden ist. Der Ausgang kann nur eingeschaltet werden, wenn die am Regler „Body Temperature“ eingestellte Maximaltemperatur nicht überschritten wird. Ist die Heizung aktiv, wird dies mit der integrierten Kontrollleuchte angezeigt.

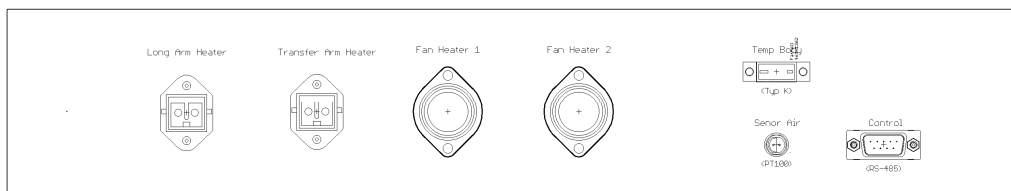
„**Air Heater**“ schaltet die Hauptheizung, die an den parallelen Ausgangsbuchsen „Fan Heater 1“ und „Fan Heater 2“ angeschlossen ist. Vom Schalter direkt aktiviert wird der Heizregler „Air Temperature“ und die beiden angeschlossenen Lüftermotoren, die Heizung selbst wird zusätzlich über den Regler geschaltet (dominierende Ausschaltfunktion mit Übertemperatur an der Anzeige „Body Temperature“).

„**Body Temperature**“ ist zum einen ein Thermometer für die Behältertemperatur, zum anderen wirkt dieser Regler nach Parametrierung auch als Überhitzungsschutz. Nach Überschreitung eines eingestellten Grenzwertes (z.B. 200°C) wird die Luftheizung („Fan Heater“) sowie die Zusatzheizungen („Transfer Arm“, „Long Arm“) deaktiviert.

Der Temperatursensor (Thermocouple Typ K) für „Body Temperature“ ist direkt am Behälter angebracht, und wird über den Stecker „Temp Body“ angeschlossen.

„**Air Temperature**“ ist der Hauptregler für die Kammertemperatur. Der Regler hat zwei Reglerausgänge und kann mittels Parametrierung der beiden Grenzwerte als PID, Zweipunktregler oder Dreipunktregler benutzt werden.

Der Regler benutzt einen PT100 – Fühler der über „Sensor Air“ angeschlossen wird und in der Kammer an einem günstigen Platz anzubringen ist.



„**Transfer Arm Heater**“ Anschluss für Heizband-Heizung am Transfer-Arm. Funktion s. Schaltelement „Transfer Arm Heater“.

Ausgangsspannung 230V~, Maximale Heizleistung 500W.

Kabelstecker: Hirschmann STAS 200.

„**Long Arm Heater**“ Anschluss für Heizband-Heizung am langen Arm. Funktion s. Schaltelement „Long Arm Heater“.

Ausgangsspannung 230V~, Maximale Heizleistung 500W.

Kabelstecker: Hirschmann STAS 200.

„**Fan Heater 1**“, „**Fan Heater 2**“ Anschluss für Heizlüfterkombination. Für Stecker Serie CA3. Der Lüfter arbeitet sofort nach Einschalten von „Air Heater“, die Heizung wird zudem vom Regler „Air Temperature“ kontrolliert, „Body Temperature“ wird als Übertemperaturschalter wirksam.



Kontakte 1, 2 Heizausgang 400V~, maximal 2500W

Kontakte 2, 3 Lüfterausgang 400V~, maximal 200W

Kontakt PE

„**Temp. Body**“ Anschluss für Temperatursensor Typ K. Eingang für Temperaturanzeige / Übertemperaturwächter „Body Temperature“

„**Sensor Air**“ Anschluss für Temperatursensor PT100. Eingang für Temperaturanzeige / Regler „Air Temperature“

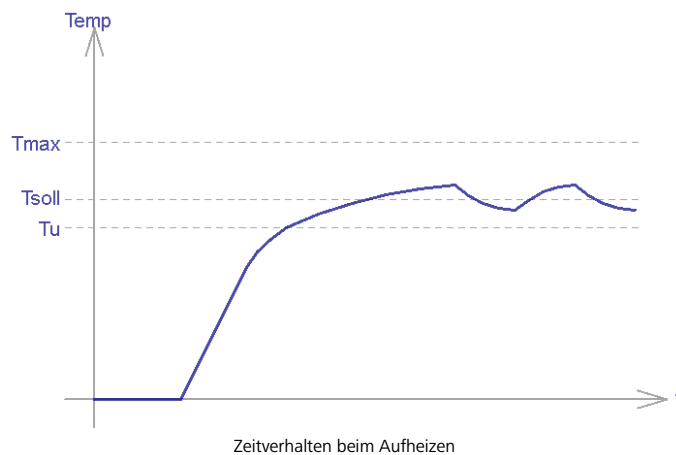
„**Control**“ RS-485 – Kommunikationsport für beiden Thermostate.

2. Programmierbeispiel

Die komplette Programmierung geht aus den Manuals der Heizregler hervor, hier nur eine kurze Beschreibung einer typische Parametrierung.

„Air Temperature“ wird als Dreipunktregler parametrierung. Unterhalb einer Temperatur T_u wird mit voller Leistung geheizt um die Aufheizzeit zu verkürzen. Wird diese Temperatur erreicht, soll mit reduzierter Leistung weiter geheizt werden, der Temperaturanstieg wird also langsamer. Dies hat den Vorteil, dass das Überschießen über den Sollwert T_{soll} verringert wird.






Um eine Überhitzung zu verhindern wird auf „Body Temperature“ eine Sicherheitsabschaltung bei T_{max} programmiert.



Bei einem Betrieb als Dreipunktregler, wird mit zwei Steilheiten gearbeitet, bei Istwerten unter dem Temperaturgrenzwert 1, wird die Heizung zwischen 2 Außenleitern mit 400V betrieben, oberhalb dieses Grenzwertes mit reduzierter Leistung (ca. 1/3) zwischen Außenleiter und neutralem Leiter.

Der Regler „Air Temperature“ (Fa, LAE, Typ LTC15J2RE-B) ist so beschaltet, dass Kanal I die Heizung einschaltet (aktiv), Kanal II schaltet die Heizleistung um (aktiv=hohe Leistung). Kanal I und II werden als Heizregler eingestellt. (wenn zu kalt dann einschalten). Für das Beispiel werden folgende Grenztemperaturen gewählt: $T_u = 165^{\circ}\text{C}$, $T_{soll} = 175^{\circ}\text{C}$, $T_{max} = 190^{\circ}\text{C}$.

Zugriff auf das Setup erhält man, indem am Regler für 5 Sekunden gleichzeitig die Tasten + gedrückt werden. Der Sprung von einem Parameter zum nächsten erfolgt anhand der Taste , der Sprung zum vorherigen Parameter mit der Taste . Für die




Anzeige des entsprechenden Wertes wird die Taste  gedrückt, für die Änderung gleichzeitig die Tasten  +  oder . Das Verlassen des Setups erfolgt durch Drücken der Taste  oder automatisch nach 30 Sekunden Untätigkeit der Tastatur.








Nach Start der Parametrierung werden in genannter Reihenfolge folgende Parameter gezeigt, eingestellt oder Ignoriert.

Name	Bedeutung	Sollwert	Anmerkung
INP	Messfühler	T1	Für Typ K
SCL	Skala	2°C	Grad ohne Nachkomma
RLO	Unterer Anzeigebereich	-199	
RHI	Oberer Anzeigebereich	999	
SPL	Einstellminimum Sollwert	15	
SPL	Einstellmaximum Sollwert	200	
1CH	Reglerbetriebsart Kanal I	HY	Für Zweipunktbetrieb
1FN	Heizen / Kühlen Kanal I	H	Heizen
1SP	Sollwert Kanal I	175	
1HY	Schalthysterese (unter SW) Kanal I	3	
1PB	Proportionalband		Nur für PID-Betrieb relevant
1IT	I – Beiwert		Nur für PID-Betrieb relevant
1DT	D-Beiwert		Nur für PID-Betrieb relevant
1AR	Resetwert f. I-Beiwert		Nur für PID-Betrieb relevant
1CT	Zykluszeit Kanal I	10	Minimale Schaltintervalle
1PF	Zustand für def. Fühler	OFF	Ohne Fühler keine Heizung
2CH	Modus für Kanal 2	THR	Thermostat
2FN	Heizen / Kühlen Kanal 2	H	Achtung! Parameter 2HY muss unbedingt nach 2FN aktualisiert
2MD	Sollwertbezug	REL	Sollwert K2 ist relativ zu SW K1
2SP	(Absolut-) Sollwert Kanal 2		Hier irrelevant
2DF	Tempdiff	-10	Sollwert = SP 1 + DF
2HY	Schaltdifferenz	-5	
2CT	Zykluszeit Kanal 2	10	
2PF	Zustand für def. Fühler	OFF	
SB	Aktivierung StandBy-Taste	NO	
OS1	Fühlerberichtigung		Preset belassen
SIM	Displayverlangsamung		Preset belassen
ADR	Geräteadresse		Mit Steuerprogramm abgleichen

Einzelheiten s. Bedienungsanleitung

Das Regelgerät „Body Temperature“ (Fa, LAE, Typ LTW15P2RD-B) soll nur bei Überschreitung der Maximaltemperatur einen Kontakt öffnen (Passivzustand), und damit alle Heizungen ausschalten.

Die Programmierung dieses Gerätes unterscheidet sich leider von oben beschriebenen. Zugriff auf das Setup erhält man, indem am Regler nacheinander die Tasten  +  +  drückt, und dann für 3s gedrückt lässt.

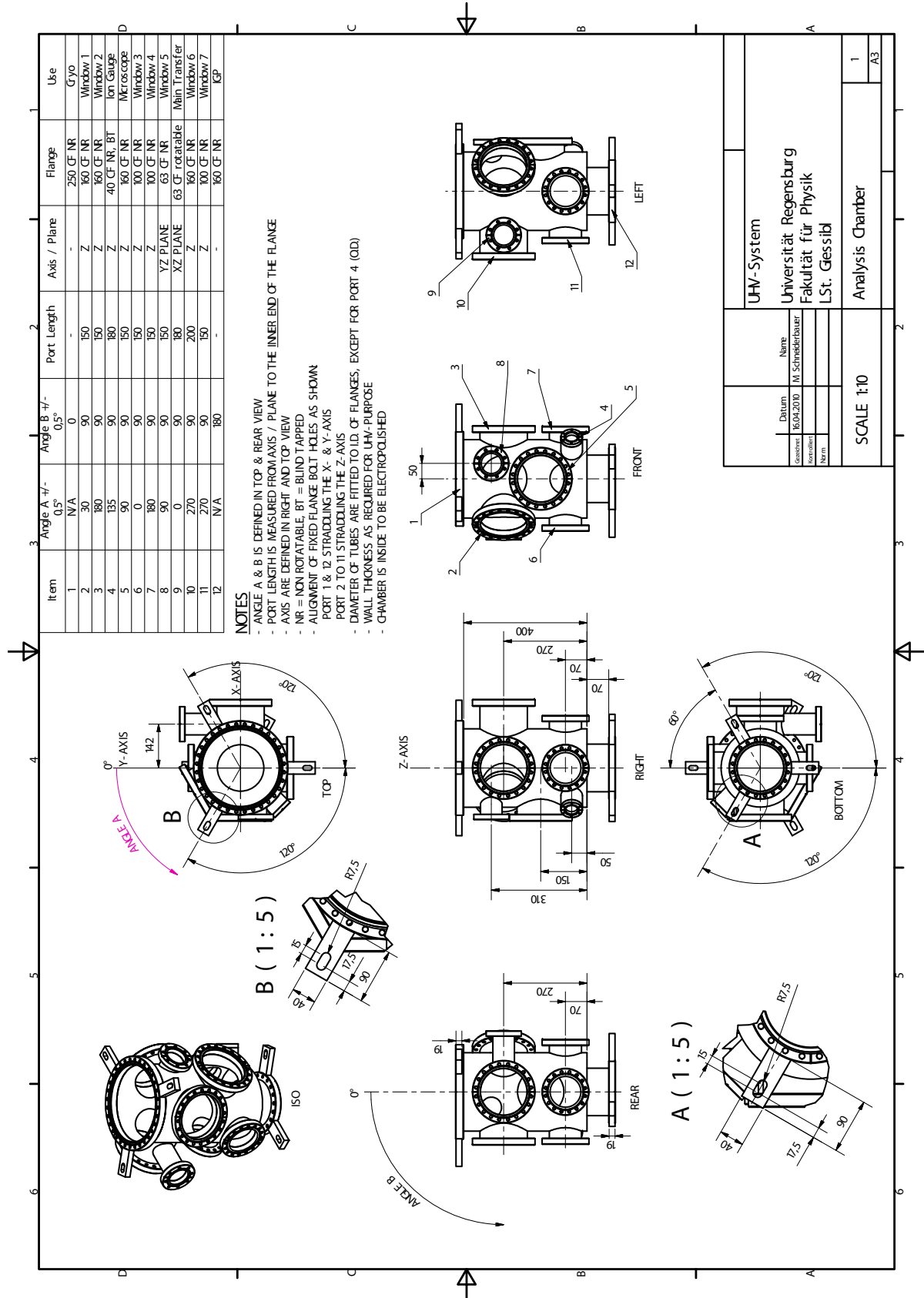
Die Navigation innerhalb der Parameter erfolgt wie oben mit den Tasten  und . Für die Anzeige des entsprechenden Wertes wird die Taste  gedrückt, für die Änderung gleichzeitig die Tasten  +  oder . Das Verlassen des Setups erfolgt durch Drücken der Taste  oder automatisch nach 30 Sekunden Untätigkeit der Tastatur.

Nach Start der Parametrierung werden in genannter Reihenfolge folgende Parameter gezeigt, eingestellt oder Ignoriert.

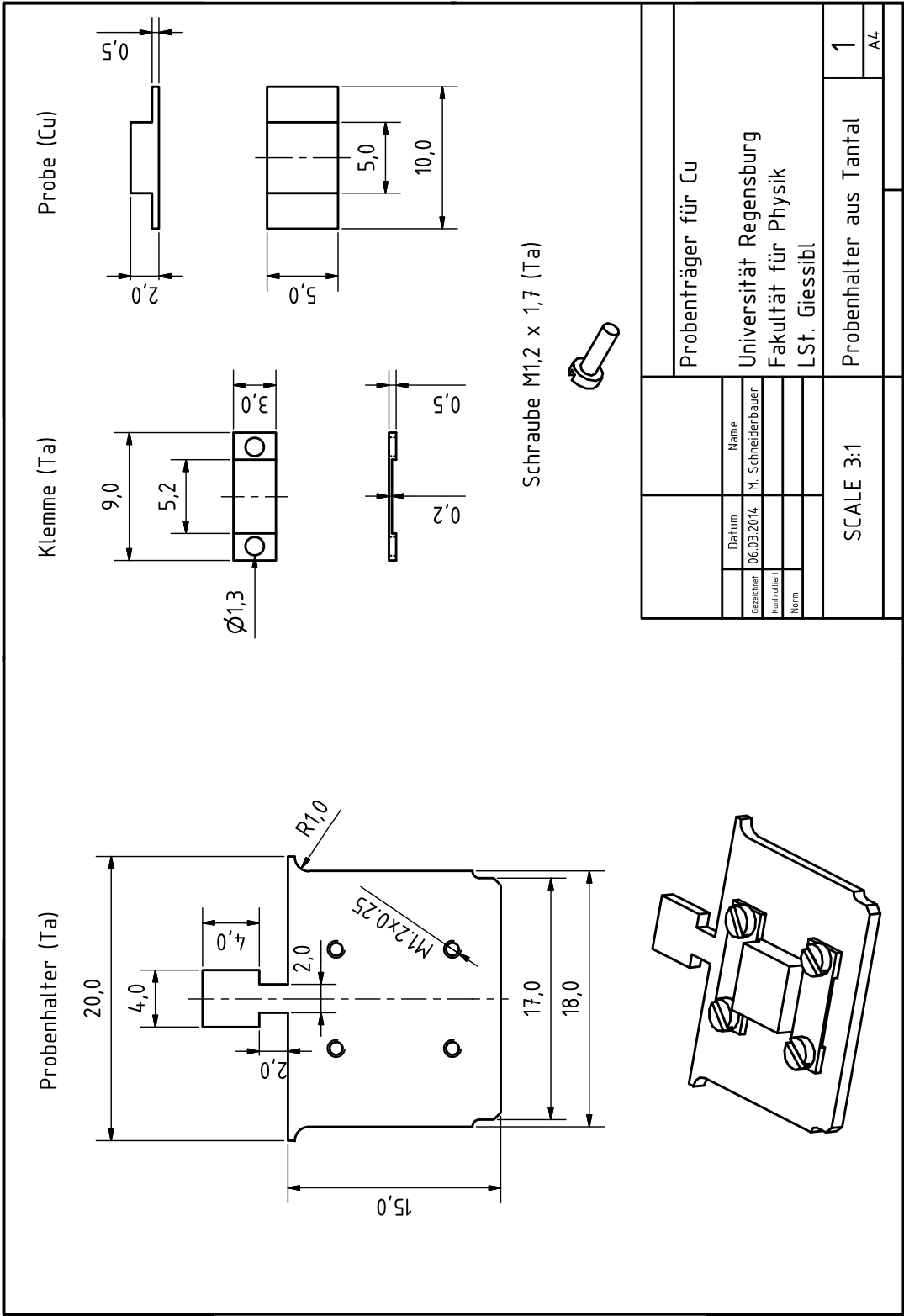
Name	Bedeutung	Sollwert	Anmerkung
SCL	Skala	C01	Grad ohne Nachkomma
SPL	Einstellminimum Sollwert	15	
SPL	Einstellmaximum Sollwert	200	
1SP	Sollwert Kanal I	190	
1CH	Reglerbetriebsart Kanal I	HY	Für Zweipunktbetrieb
1PB	Proportionalband		Nur für PID-Betrieb relevant
1IT	I – Beiwert		Nur für PID-Betrieb relevant
1DT	D-Beiwert		Nur für PID-Betrieb relevant
1AR	Resetwert f. I-Beiwert		Nur für PID-Betrieb relevant
1CT	Zykluszeit Kanal I	10	Minimale Schaltintervalle
1PF	Zustand für def. Fühler	OFF	Bei Fühlerbruch sicherheitshalber alles aus
2CM			Betrifft unbenutzten Kanal 2 - belassen
2SP			Betrifft unbenutzten Kanal 2 – belassen
2DF			Betrifft unbenutzten Kanal 2 – belassen
2OM			Betrifft unbenutzten Kanal 2 - belassen
2Y			Betrifft unbenutzten Kanal 2 – belassen
2HY			Betrifft unbenutzten Kanal 2 – belassen
2PB			Betrifft unbenutzten Kanal 2 – belassen
2IT			Betrifft unbenutzten Kanal 2 – belassen
2DT			Betrifft unbenutzten Kanal 2 – belassen
2AR			Betrifft unbenutzten Kanal 2 – belassen
2CT			Betrifft unbenutzten Kanal 2 - belassen
2PF			Betrifft unbenutzten Kanal 2 - belassen
LOC	Tastensperre	NO	
SIM	Displayverlangsamung		Preset belassen
OS1	Fühlerberichtigung		Preset belassen
ADR	Geräteadresse		Mit Steuerprogramm abgleichen

88

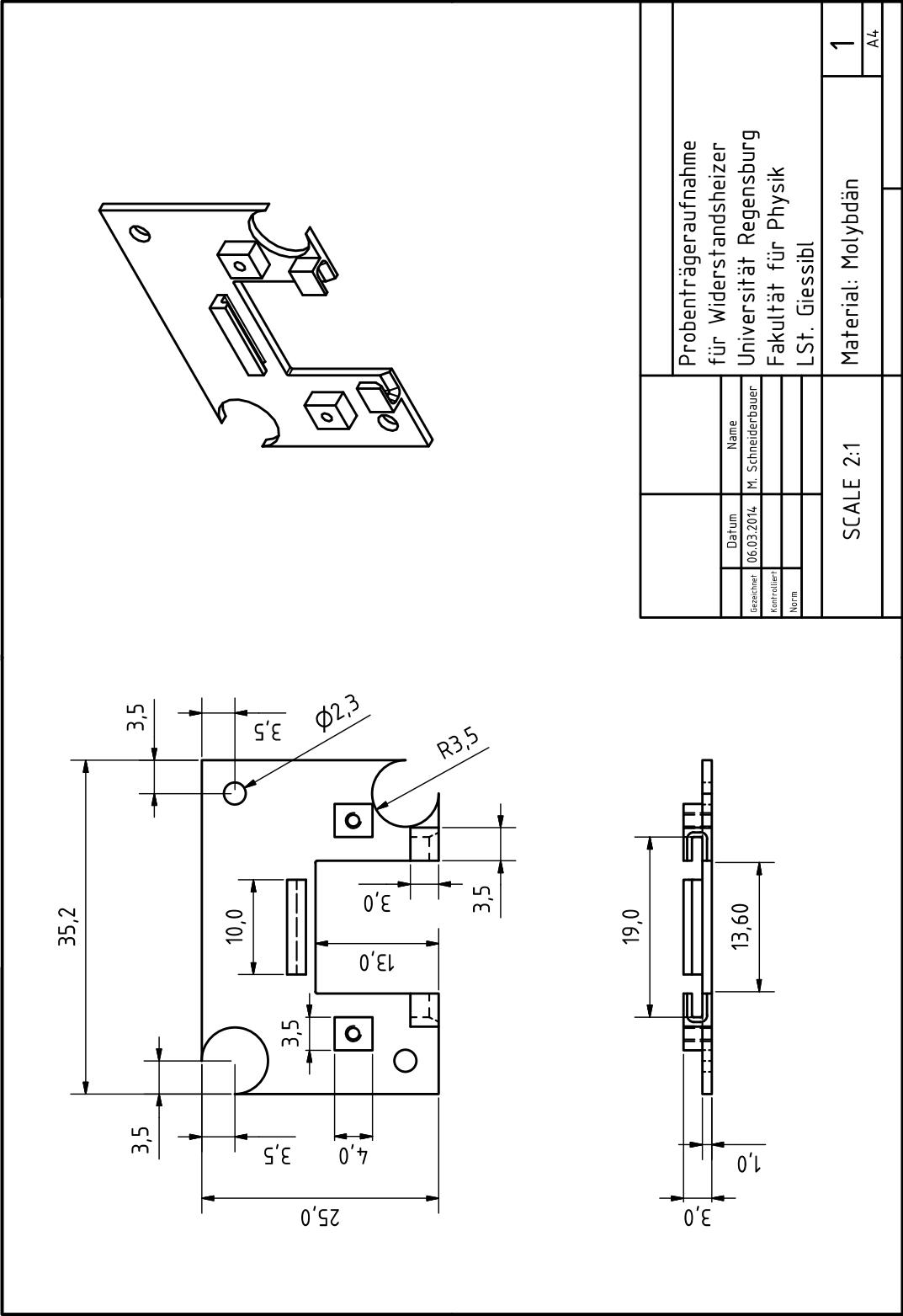
7.2.2 Analysesekammer



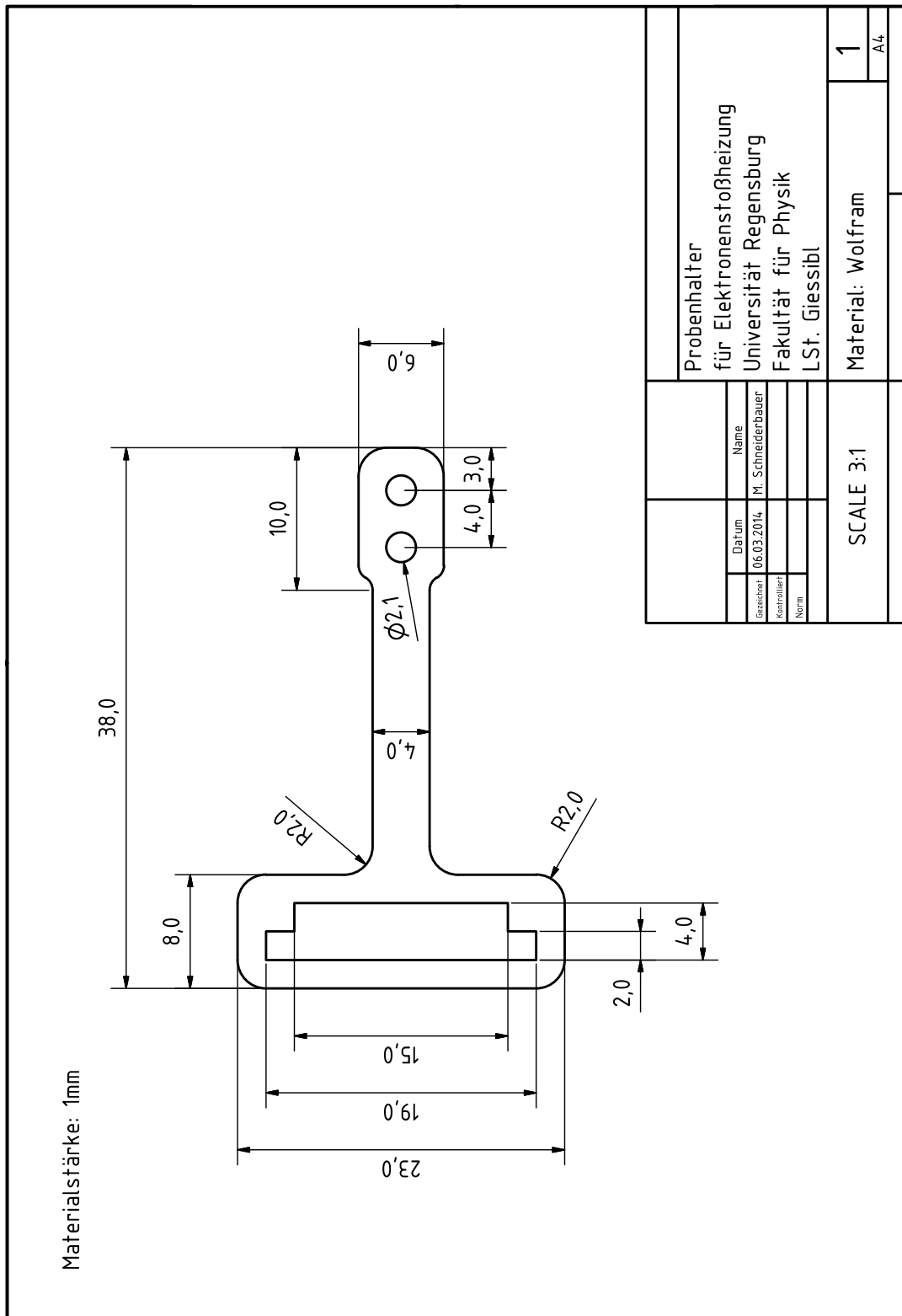
7.2.3 Probenträger



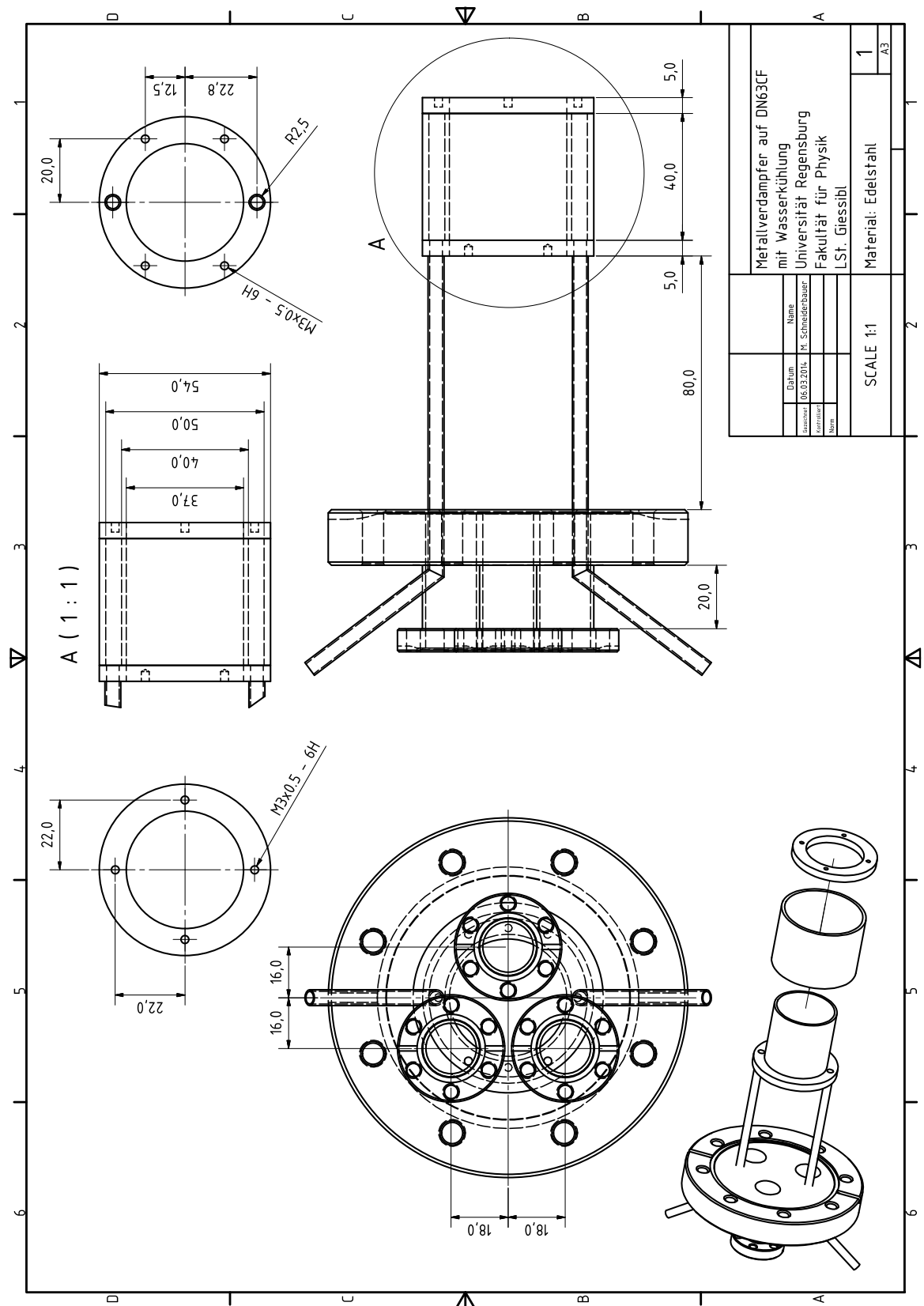
7.2.4 Probenaufnahme für Widerstandsheizter



7.2.5 Probenhalter für Elektronenstoßheizung



7.2.6 Metallverdampfer



Metallverdampfer auf DN63CF mit Wasserkühlung		Metallverdampfer auf DN63CF mit Wasserkühlung	
Universität Regensburg		Universität Regensburg	
Fakultät für Physik		Fakultät für Physik	
LSt. Giessibl		LSt. Giessibl	
Material: Edelstahl		Material: Edelstahl	
SCALE 1:1		SCALE 1:1	
1		1	
A3		A3	

7.3 SKRIPT SIMULATION

Im Folgenden ist das MATLAB-Skript zur Berechnung der elektrostatischen Kraft zwischen allen Punktladungen einer 7×7 Einheitszellen großen Cu_2N -Insel und den Dipolladungen der Spitze gezeigt.

```
% MATLAB Workspace bereinigen

clear all;
close all;

% Erstelle Variablen der Cu2N Strukturparameter und Ladungen.

% Abstand zwischen N- und Cu-Atomen.
l = 183e-12; % in Meter
% Vertikaler Versatz der N-Atome zur ersten Cu-Lage.
v = 21e-12; % in Meter
% Abstand zwischen erster und zweiter Cu-Lage.
vCu = -197e-12; % in Meter

% Ladung der N-Atome.
Q_N = -1.2*1.6022e-19; % in Coulomb
% Ladung der Cu-Atome der ersten Cu-Lage.
Q_Cu = 0.5*1.6022e-19; % in Coulomb
% Ladung der Cu-Atome der zweiten Cu-Lage.
Q_Cu2 = 0.1*1.6022e-19; % in Coulomb

% Definiere elektrische Feldkonstante.

eps0 = 8.8542e-12; % in C/(V*m)

% Definiere die Ortsvektoren di = [x, y, z] der Punktladungen
% (Q_N, Q_Cu, Q_Cu2) der Cu2N-Insel mit einer Größe von
% (7 x 7) Einheitszellen. Dabei ist für die Cu-Atome
% der ersten Lage z=0.

% Oberste Lage (N-Atome und Cu-Atome der ersten Lage).
d1=[-6*1,6*1,v]; d2=[-5*1,6*1,0]; d3=[-4*1,6*1,v];
d4=[-3*1,6*1,0]; d5=[-2*1,6*1,v]; d6=[-1,6*1,0];
d7=[0,6*1,v]; d8=[1,6*1,0]; d9=[2*1,6*1,v];
d10=[3*1,6*1,0]; d11=[4*1,6*1,v]; d12=[5*1,6*1,0];
d13=[6*1,6*1,v]; d14=[-6*1,5*1,0]; d15=[-4*1,5*1,0];
d16=[-2*1,5*1,0]; d17=[0,5*1,0]; d18=[2*1,5*1,0];
d19=[4*1,5*1,0]; d20=[6*1,5*1,0]; d21=[-6*1,4*1,v];
d22=[-5*1,4*1,0]; d23=[-4*1,4*1,v]; d24=[-3*1,4*1,0];
d25=[-2*1,4*1,v]; d26=[-1,4*1,0]; d27=[0,4*1,v];
d28=[1,4*1,0]; d29=[2*1,4*1,v]; d30=[3*1,4*1,0];
d31=[4*1,4*1,v]; d32=[5*1,4*1,0]; d33=[6*1,4*1,v];
d34=[-6*1,3*1,0]; d35=[-4*1,3*1,0]; d36=[-2*1,3*1,0];
d37=[0,3*1,0]; d38=[2*1,3*1,0]; d39=[4*1,3*1,0];
d40=[6*1,3*1,0]; d41=[-6*1,2*1,v]; d42=[-5*1,2*1,0];
d43=[-4*1,2*1,v]; d44=[-3*1,2*1,0]; d45=[-2*1,2*1,v];
```



```

d46=[-1,2*1,0];      d47=[0,2*1,v];      d48=[1,2*1,0];
d49=[2*1,2*1,v];      d50=[3*1,2*1,0];      d51=[4*1,2*1,v];
d52=[5*1,2*1,0];      d53=[6*1,2*1,v];      d54=[-6*1,1*1,0];
d55=[-4*1,1*1,0];      d56=[-2*1,1*1,0];      d57=[0,1*1,0];
d58=[2*1,1*1,0];      d59=[4*1,1*1,0];      d60=[6*1,1*1,0];
d61=[-6*1,0*1,v];      d62=[-5*1,0*1,0];      d63=[-4*1,0*1,v];
d64=[-3*1,0*1,0];      d65=[-2*1,0*1,v];      d66=[-1,0*1,0];
d67=[0,0*1,v];         d68=[1,0*1,0];         d69=[2*1,0*1,v];
d70=[3*1,0*1,0];      d71=[4*1,0*1,v];      d72=[5*1,0*1,0];
d73=[6*1,0*1,v];      d74=[-6*1,-1*1,0];     d75=[-4*1,-1*1,0];
d76=[-2*1,-1*1,0];     d77=[0,-1*1,0];       d78=[2*1,-1*1,0];
d79=[4*1,-1*1,0];      d80=[6*1,-1*1,0];     d81=[-6*1,-2*1,v];
d82=[-5*1,-2*1,0];     d83=[-4*1,-2*1,v];     d84=[-3*1,-2*1,0];
d85=[-2*1,-2*1,v];     d86=[-1,-2*1,0];      d87=[0,-2*1,v];
d88=[1,-2*1,0];        d89=[2*1,-2*1,v];     d90=[3*1,-2*1,0];
d91=[4*1,-2*1,v];      d92=[5*1,-2*1,0];     d93=[6*1,-2*1,v];
d94=[-6*1,-3*1,0];     d95=[-4*1,-3*1,0];     d96=[-2*1,-3*1,0];
d97=[0,-3*1,0];        d98=[2*1,-3*1,0];     d99=[4*1,-3*1,0];
d100=[6*1,-3*1,0];     d101=[-6*1,-4*1,v];   d102=[-5*1,-4*1,0];
d103=[-4*1,-4*1,v];    d104=[-3*1,-4*1,0];   d105=[-2*1,-4*1,v];
d106=[-1,-4*1,0];      d107=[0,-4*1,v];      d108=[1,-4*1,0];
d109=[2*1,-4*1,v];     d110=[3*1,-4*1,0];    d111=[4*1,-4*1,v];
d112=[5*1,-4*1,0];     d113=[6*1,-4*1,v];    d114=[-6*1,-5*1,0];
d115=[-4*1,-5*1,0];    d116=[-2*1,-5*1,0];   d117=[0,-5*1,0];
d118=[2*1,-5*1,0];     d119=[4*1,-5*1,0];    d120=[6*1,-5*1,0];
d121=[-6*1,-6*1,v];    d122=[-5*1,-6*1,0];   d123=[-4*1,-6*1,v];
d124=[-3*1,-6*1,0];    d125=[-2*1,-6*1,v];   d126=[-1,-6*1,0];
d127=[0,-6*1,v];       d128=[1,-6*1,0];      d129=[2*1,-6*1,v];
d130=[3*1,-6*1,0];     d131=[4*1,-6*1,v];    d132=[5*1,-6*1,0];

% Geladene Cu-Atome der zweiten Lage.
d133=[6*1,-6*1,v];     d134=[-6*1,6*1,vCu];  d135=[-4*1,6*1,vCu];
d136=[-2*1,6*1,vCu];   d137=[0,6*1,vCu];     d138=[2*1,6*1,vCu];
d139=[4*1,6*1,vCu];    d140=[6*1,6*1,vCu];   d141=[-6*1,4*1,vCu];
d142=[-4*1,4*1,vCu];   d143=[-2*1,4*1,vCu];  d144=[0,4*1,vCu];
d145=[2*1,4*1,vCu];    d146=[4*1,4*1,vCu];   d147=[6*1,4*1,vCu];
d148=[-6*1,2*1,vCu];   d149=[-4*1,2*1,vCu];  d150=[-2*1,2*1,vCu];
d151=[0,2*1,vCu];      d152=[2*1,2*1,vCu];   d153=[4*1,2*1,vCu];
d154=[6*1,2*1,vCu];    d155=[-6*1,0*1,vCu];  d156=[-4*1,0*1,vCu];
d157=[-2*1,0*1,vCu];   d158=[0,0*1,vCu];     d159=[2*1,0*1,vCu];
d160=[4*1,0*1,vCu];    d161=[6*1,0*1,vCu];   ...
d162=[-6*1,-2*1,vCu];
d163=[-4*1,-2*1,vCu];  d164=[-2*1,-2*1,vCu]; d165=[0,-2*1,vCu];
d166=[2*1,-2*1,vCu];   d167=[4*1,-2*1,vCu];  d168=[6*1,-2*1,vCu];
d169=[-6*1,-4*1,vCu];  d170=[-4*1,-4*1,vCu]; ...
d171=[-2*1,-4*1,vCu];
d172=[0,-4*1,vCu];     d173=[2*1,-4*1,vCu];  d174=[4*1,-4*1,vCu];
d175=[6*1,-4*1,vCu];   d176=[-6*1,-6*1,vCu]; ...
d177=[-4*1,-6*1,vCu];
d178=[-2*1,-6*1,vCu];  d179=[0,-6*1,vCu];    d180=[2*1,-6*1,vCu];
d181=[4*1,-6*1,vCu];   d182=[6*1,-6*1,vCu];

% Definiere 'Ladungsvektor' Q, dabei ist Q(i) die Ladung
% zum Ortsvektor di.

Q = [Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, ...
     Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, ...

```

```

    Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, ...
    Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, ...
    Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, ...
    Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, ...
    Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, ...
    Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, ...
    Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, ...
    Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, ...
    Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, Q_Cu, ...
    Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, ...
    Q_Cu, Q_N, Q_Cu, Q_N, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, ...
    Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, ...
    Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, ...
    Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, ...
    Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, ...
    Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, ...
    Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2, Q_Cu2];

% Definiere den Ortsvektor r der Spitzendipolladungen q1 und q2.

r = zeros(1,3);

% Vertikaler Abstand von q1 über der ersten Cu-Lage.
zq1 = z_{k-k};
% Vertikaler Abstand von q2 über der ersten Cu-Lage.
% ldipol ist der Abstand der Dipolladungen.
zq2 = zq1 + ldipol;

% Berechne die z-Komponente des elektrischen Feldes
% aller Ladungen der Cu2N-Insel bei r auf q1.

Efeldq1 = zeros(256,256);

m=-1*[-6*1:12*1/256:6*1];
n=[-6*1:12*1/256:6*1];

for j=1:256
    for k=1:256
        for i=1:182
            r= [m(j),n(k),zq1];
            Efeldq1(j,k) = Efeldq1(j,k) + Q(i)*dot((r- eval(['d' ...
                num2str(i)])), [0,0,1]) / (norm((r- eval(['d' ...
                num2str(i)])) )^3;
        end
        Efeldq1(j,k) = Efeldq1(j,k)/(4*pi*eps0);
    end
end

% Berechne die z-Komponente der Kraft auf q1 aus dem
% elektrischen Feld.
Fq1 = q1 .* Efeldq1;

% Berechne die z-Komponente des elektrischen Feldes aller
% Ladungen der Cu2N-Insel bei r auf q2.

```

```

Efeldq2 = zeros(256,256);

m=-1*[-6*1:12*1/256:6*1];
n=[-6*1:12*1/256:6*1];

for j=1:256
    for k=1:256
        for i=1:182
            r= [m(j),n(k),zq2];
            Efeldq2(j,k) = Efeldq2(j,k) + Q(i)*dot((r- eval(['d' ...
                num2str(i)])),[0,0,1]) / (norm((r- eval(['d' ...
                num2str(i)]))))^3;
        end
        Efeldq2(j,k) = Efeldq2(j,k)/(4*pi*eps0);
    end
end

% Berechne die z-Komponente der Kraft auf q2 aus dem
% elektrischen Feld.
Fq2 = q2 .* Efeldq2;

% Berechne die Gesamtkraft auf den Spitzendipol.

Fges= Fq1 + Fq2;

% Erstelle Graphik der Gesamtkraft

figure('Name',['Fges']);
imagesc(Fges)
cbdf = colorbar;

```


LITERATURVERZEICHNIS

- [1] ABELMANN, L., S. PORTHUN, M. HAAST, C. LODDER, A. MOSER, M. E. BEST, P. J. A. VAN SCHENDEL, B. STIEFEL, H. J. HUG, G. P. HEYDON, A. FARLEY, S. R. HOON, T. PFAFFELHUBER, R. PROKSCH und K. BABCOCK: *Comparing the resolution of magnetic force microscopes using the CAMST reference samples*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 190:135–147, 1998.
- [2] ALBERS, B. J., 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, 20:264002, 2009.
- [3] ALBRECHT, T. R., P. GRÜTTER, D. HORNE und D. RUGAR: *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. Journal of Applied Physics, 69:668–673, 1991.
- [4] BAMMERLIN, M., R. LÜTHI, E. MEYER, A. BARATOFF, J. LÜ, M. GUGGISBERG, C. LOPPACHER, C. GERBER und H.-J. GÜNTHERODT: *Dynamic SFM with true atomic resolution on alkali halide surfaces*. Applied Physics A, 66:293–294, 1998.
- [5] BARDEEN, J.: *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*. Physical Review Letters, 6:57–59, 1961.
- [6] BARTELS, L., G. MEYER und K.-H. RIEDER: *Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip*. Physical Review Letters, 79:697–700, 1997.
- [7] BARTELS, L., G. MEYER und K.-H. RIEDER: *The evolution of CO adsorption on Cu(111) as studied with bare and CO-functionalized scanning tunneling tips*. Surface Science, 432:L621–L626, 1999.
- [8] BENNEWITZ, R., O. PFEIFFER, S. SCHÄR, V. BARWICH, E. MEYER und L. N. KANTOROVICH: *Atomic corrugation in nc-AFM of alkali halides*. Applied Surface Science, 188:232–237, 2002.
- [9] BINNIG, G., C. QUATE und C. GERBER: *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 56:930–933, 1986.
- [10] BINNIG, G., H. ROHRER, C. GERBER und E. WEIBEL: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, 49:57–61, 1982.
- [11] BOCQUET, F., L. NONY und C. LOPPACHER: *Polarization effects in non-contact atomic force microscopy: A key to model the tip-sample interaction above charged adatoms*. Physical Review B, 83:035411, 2011.

- [12] BODE, M., M. GETZLAFF und R. WIESENDANGER: *Spin-Polarized Vacuum Tunneling into the Exchange-Split Surface State of Gd(0001)*. Physical Review Letters, 81:4256–4259, 1998.
- [13] BURKSTRAND, J. M., G. G. KLEIMAN, G. G. TIBBETTS und J. C. TRACY: *Study of the N-Cu(100) system*. Journal of Vacuum Science and Technology, 13:291–295, 1976.
- [14] CHEN, C. J.: *Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule*. Physical Review B, 42:8841–8857, 1990.
- [15] CHEN, J. C.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 1993.
- [16] CHOI, T., C. RUGGIERO und J. GUPTA: *Incommensurability and atomic structure of c(2x2)N/Cu(100): A scanning tunneling microscopy study*. Physical Review B, 78:035430, 2008.
- [17] COTTON, F. A. und G. WILKINSON: *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley, New York, 4. Auflage, 1980.
- [18] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage, 2005.
- [19] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 5. Auflage, 2009.
- [20] DENG, Z., E. YENILMEZ, J. LEU, J. E. HOFFMAN, E. W. J. STRAVER, H. DAI und K. A. MOLER: *Metal-coated carbon nanotube tips for magnetic force microscopy*. Applied Physics Letters, 85:6263–6265, 2004.
- [21] DIEŠKA, P., I. ŠTICH und R. PÉREZ: *Covalent and Reversible Short-Range Electrostatic Imaging in Noncontact Atomic Force Microscopy*. Physical Review Letters, 91:216401, 2003.
- [22] EMMRICH, M. Dissertation in Vorbereitung, Universität Regensburg.
- [23] FENG, M., P. CABRERA-SANFELIX, C. LIN, A. ARNAU, D. SÁNCHEZ-PORTAL, J. ZHAO, P. M. ECHENIQUE und H. PETEK: *Orthogonal interactions of CO molecules on a one-dimensional substrate*. ACS nano, 5:8877–8883, 2011.
- [24] FEYNMAN, R. P.: *Forces in molecules*. Physical Review, 56:340–343, 1939.
- [25] FUKUMA, T., M. KIMURA, K. KOBAYASHI, K. MATSUSHIGE und H. YAMADA: *Development of low noise cantilever deflection sensor for multi-environment frequency-modulation atomic force microscopy*. Review of Scientific Instruments, 76:053704, 2005.

- [26] GAO, D. Z., J. GRENZ, M. B. WATKINS, F. FEDERICI CANOVA, A. SCHWARZ, R. WIESENDANGER und A. L. SHLUGER: *Using metallic noncontact atomic force microscope tips for imaging insulators and polar molecules: tip characterization and imaging mechanisms*. ACS nano, 8:5339–5351, 2014.
- [27] GARCÍA, R. und A. SAN PAULO: *Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy*. Physical Review B, 60:4961–4967, 1999.
- [28] GIESSIBL, F. J.: *Theory for an electrostatic imaging mechanism allowing atomic resolution of ionic crystals by atomic force microscopy*. Physical Review B, 45:13815–13818, 1992.
- [29] GIESSIBL, F. J.: *Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy*. Physical Review B, 56:16010–16015, 1997.
- [30] GIESSIBL, F. J.: *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*. Applied Physics Letters, 73:3956–3958, 1998.
- [31] GIESSIBL, F. J.: *Atomic resolution on Si(111)-(7x7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork*. Applied Physics Letters, 76:1470, 2000.
- [32] GIESSIBL, F. J.: *A direct method to calculate tip-sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy*. Applied Physics Letters, 78:123, 2001.
- [33] GIESSIBL, F. J.: *Advances in atomic force microscopy*. Reviews of Modern Physics, 75:949–983, 2003.
- [34] GIESSIBL, F. J.: *Patentschrift DE102010052037. Sensor zum berührungslosen Abtasten einer Oberfläche*, 2012.
- [35] GIESSIBL, F. J., H. BIELEFELDT, S. HEMBACHER und J. MANNHART: *Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy*. Applied Surface Science, 140:352–357, 1999.
- [36] GIESSIBL, F. J., S. HEMBACHER, M. HERZ, C. SCHILLER und J. MANNHART: *Stability considerations and implementation of cantilevers allowing dynamic force microscopy with optimal resolution: the qPlus sensor*. Nanotechnology, 15:79–86, 2004.
- [37] GIESSIBL, F. J., F. PIELMEIER, T. EGUCHI, T. AN und Y. HASEGAWA: *Comparison of force sensors for atomic force microscopy based on quartz tuning forks and length-extensional resonators*. Physical Review B, 84:1–15, 2011.
- [38] GÖDDENHENRICH, T., H. LEMKE, M. MÜCK, U. HARTMANN und C. HEIDEN: *Probe calibration in magnetic force microscopy*. Applied Physics Letters, 57:2612–2614, 1990.

- [39] GROSS, L., F. MOHN, P. LILJEROTH, J. REPP, F. J. GIESSIBL und G. MEYER: *Measuring the charge state of an adatom with noncontact atomic force microscopy*. *Science*, 324:1428–1431, 2009.
- [40] GROSS, L., F. MOHN, N. MOLL, P. LILJEROTH und G. MEYER: *The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy*. *Science*, 325:1110–1114, 2009.
- [41] GROSS, L., F. MOHN, N. MOLL, G. MEYER, R. EBEL, W. M. ABDEL-MAGEED und M. JASPARS: *Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy*. *Nature Chemistry*, 2:821–825, 2010.
- [42] GROSS, L., N. MOLL, F. MOHN, A. CURIONI, G. MEYER, F. HANKE und M. PERSSON: *High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a p-Wave STM Tip*. *Physical Review Letters*, 107:086101, 2011.
- [43] HAHN, J. und W. HO: *Single Molecule Imaging and Vibrational Spectroscopy with a Chemically Modified Tip of a Scanning Tunneling Microscope*. *Physical Review Letters*, 87:196102, 2001.
- [44] HAMAKER, H. C.: *The London-van der Waals attraction between spherical particles*. *Physica*, 10:1058–1072, 1937.
- [45] HARTMANN, U.: *Magnetic Force Microscopy*. *Annual Review of Materials Science*, 29:53–87, 1999.
- [46] HEINRICH, A. J., J. A. GUPTA, C. P. LUTZ und D. M. EIGLER: *Single-atom spin-flip spectroscopy*. *Science*, 306:466–469, 2004.
- [47] HIRJIBEHEDIN, C. F., C.-Y. LIN, A. F. OTTE, M. TERNES, C. P. LUTZ, B. JONES und A. J. HEINRICH: *Large magnetic anisotropy of a single atomic spin embedded in a surface molecular network*. *Science*, 317:1199–1203, 2007.
- [48] HIRJIBEHEDIN, C. F., C. P. LUTZ und A. J. HEINRICH: *Spin coupling in engineered atomic structures*. *Science*, 312:1021–1024, 2006.
- [49] HLA, S.-W., K.-F. BRAUN, V. IANCU und A. DESHPANDE: *Single-Atom Extraction by Scanning Tunneling Microscope Tip Crash and Nanoscale Surface Engineering*. *Nano Letters*, 4:1997–2001, 2004.
- [50] HOFMANN, T., F. PIELMEIER und F. J. GIESSIBL: *Chemical and Crystallographic Characterization of the Tip Apex in Scanning Probe Microscopy*. *Physical Review Letters*, 112:066101, 2014.
- [51] HÖLSCHER, H., S. M. LANGKAT, A. SCHWARZ und R. WIESENDANGER: *Measurement of three-dimensional force fields with atomic resolution using dynamic force spectroscopy*. *Applied Physics Letters*, 81:4428–4430, 2002.

- [52] HUBER, F.: *Charakterisierung und Optimierung des Auslenkungsrauschens von Vorverstärkern für piezoelektrische Kraftsensoren*. Bachelorarbeit, Universität Regensburg, 2011.
- [53] HUDLET, S., M. SAINT JEAN, C. GUTHMANN und J. BERGER: *Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface*. The European Physical Journal B, 2:5–10, 1998.
- [54] ISRAELACHVILI, J.: *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1985.
- [55] JIA, J. F., K. INOUE, Y. HASEGAWA, W. S. YANG und T. SAKURAI: *Variation of the local work function at steps on metal surfaces studied with STM*. Physical Review B, 58:1193–1196, 1998.
- [56] JONES, J. E.: *On the Determination of Molecular Fields - II. From the Equation of State of a Gas*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 106:463–477, 1924.
- [57] KAISER, U., A. SCHWARZ und R. WIESENDANGER: *Magnetic exchange force microscopy with atomic resolution*. Nature, 446:522–525, 2007.
- [58] KOBAYASHI, K., H. YAMADA und K. MATSUSHIGE: *Frequency noise in frequency modulation atomic force microscopy*. The Review of Scientific Instruments, 80:043708, 2009.
- [59] KOBLISCHKA, M. R., J. D. WEI, C. RICHTER, T. H. SULZBACH und U. HARTMANN: *Advanced cantilevers for magnetic force microscopy and high frequency magnetic force microscopy*. Scanning, 30:27–34, 2008.
- [60] KOMORI, F., S.-Y. OHNO und K. NAKATSUJI: *Lattice deformation and strain-dependent atom processes at nitrogen-modified Cu(001) surfaces*. Progress in Surface Science, 77:1–36, 2004.
- [61] KONG, L. und S. Y. CHOU: *Quantification of magnetic force microscopy using a micronscale current ring*. Applied Physics Letters, 70:2043–2045, 1997.
- [62] LANTZ, M., H. HUG, R. HOFFMANN, S. MARTIN, A. BARATOFF und H.-J. GÜNTHERODT: *Short-range electrostatic interactions in atomic-resolution scanning force microscopy on the Si(111)7x7 surface*. Physical Review B, 68:035324, 2003.
- [63] LEE, R. N. und H. E. FARNSWORTH: *LEED Studies of Adsorption on clean (100) Copper Surfaces*. Surface Science, 3:461–479, 1965.
- [64] LEIBSLE, F. M., S. S. DHESI, S. D. BARRETT und A. W. ROBINSON: *STM observations of Cu(100)-c(2x2)N surfaces: evidence for attractive interactions and an incommensurate c(2x2) structure*. Surface Science, 317:309–320, 1994.

- [65] LENNARD-JONES, J. E. und BERYL M. DENT: *Cohesion at a crystal surface*. Transactions of the Faraday Society, 24:92, 1928.
- [66] LICHA, J.: *Implementierung einer Driftkorrektur für subatomar aufgelöste 3D-Rastersondenspektroskopie*. Bachelorarbeit, Universität Regensburg, 2013.
- [67] LIDE, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 90. Auflage, 2009.
- [68] LIMOT, L., J. KRÖGER, R. BERNDT, A. GARCIA-LEKUE und W. HOFER: *Atom Transfer and Single-Atom Contacts*. Physical Review Letters, 94:126102, 2005.
- [69] LIVSHITS, A., A. SHLUGER, A. ROHL und A. FOSTER: *Model of non-contact scanning force microscopy on ionic surfaces*. Physical Review B, 59:2436–2448, 1999.
- [70] LOHAU, J., S. KIRSCH, A. CARL, G. DUMPICH und E. F. WASSERMANN: *Quantitative determination of effective dipole and monopole moments of magnetic force microscopy tips*. Journal of Applied Physics, 86:3410, 1999.
- [71] LOTH, S., S. BAUMANN, C. P. LUTZ, D. M. EIGLER und A. J. HEINRICH: *Bistability in Atomic-Scale Antiferromagnets*. Science, 335:196–199, 2012.
- [72] LOTH, S., 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, 6:340–344, 2010.
- [73] MARTIN, Y. und H. K. WICKRAMASINGHE: *Magnetic imaging by "force microscopy" with 1000 Å resolution*. Applied Physics Letters, 50:1455–1457, 1987.
- [74] MOLL, N., L. GROSS, F. MOHN, A. CURIONI und G. MEYER: *The mechanisms underlying the enhanced resolution of atomic force microscopy with functionalized tips*. New Journal of Physics, 12:125020, 2010.
- [75] MORITA, S., F. J. GIESSIBL und R. WIESENDANGER: *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Auflage, 2009.
- [76] MORSE, P. M.: *Diatomic Molecules according to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*. Physical Review, 34:57–64, 1929.
- [77] MUSKET, R. G., W. MCLEAN, C. A. COLMENARES, D. M. MAKOWIECKI und W. J. SIEKHAUS: *Preparation of Atomically Clean Surfaces of Selected Elements: A Review*. Applications of Surface Science, 10:143–207, 1982.

- [78] NICKLAS, J. W., A. WADEHRA und J. W. WILKINS: *Magnetic properties of Fe chains on Cu₂N/Cu(100): A density functional theory study*. Journal of Applied Physics, 110:123915, 2011.
- [79] NOLTING, W.: *Quantenmechanik Teil 1: Grundlagen*. Zimmermann-Neufang, Ulmen, 2. Auflage, 1992.
- [80] OBERG, J. C., M. R. CALVO, F. DELGADO, M. MORO-LAGARES, D. SERRATE, D. JACOB, J. FERNÁNDEZ-ROSSIER und C. F. HIRJIBEHEDIN: *Control of single-spin magnetic anisotropy by exchange coupling*. Nature Nanotechnology, 9:64–68, 2014.
- [81] OLSSON, L., N. LIN, V. YAKIMOV und R. ERLANDSSON: *A method for in situ characterization of tip shape in ac-mode atomic force microscopy using electrostatic interaction*. Journal of Applied Physics, 84:4060, 1998.
- [82] OTTE, A. F., M. TERNES, K. VON BERGMANN, S. LOTH, H. BRUNE, C. P. LUTZ, C. F. HIRJIBEHEDIN und A. J. HEINRICH: *The role of magnetic anisotropy in the Kondo effect*. Nature Physics, 4:847–850, 2008.
- [83] PAN, S.: Patentschrift WO 93/19494. *Piezoelectric Motor*, 1993.
- [84] PARK, S.-I. und C. F. QUATE: *Theories of the feedback and vibration isolation systems for the scanning tunneling microscope*. Review of Scientific Instruments, 58:2004–2009, 1987.
- [85] PAULI, W.: *Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 31:765–783, 1925.
- [86] PAVÃO, A. C., M. BRAGA, C. A. TAFT, B. L. HAMMOND und W. A. LESTER JR.: *Theoretical study of the CO interaction with 3d-metal surfaces*. Physical Review B, 43:6962–6967, 1991.
- [87] PÉREZ, R., M. C. PAYNE, I. ŠTICH und K. TERAURA: *Role of Covalent Tip-Surface Interactions in Noncontact Atomic Force Microscopy on Reactive Surfaces*. Physical Review Letters, 78:678–681, 1997.
- [88] PIELMEIER, F. und F. J. GIESSIBL: *Spin Resolution and Evidence for Superexchange on NiO(001) Observed by Force Microscopy*. Physical Review Letters, 110:266101, 2013.
- [89] PORTHUN, S., L. ABELMANN, S. J. L. VELLEKOOP, J. C. LODDER und H. J. HUG: *Optimization of lateral resolution in magnetic force microscopy*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 66:1185–1189, 1998.
- [90] REPP, J., G. MEYER, F. E. OLSSON und M. PERSSON: *Controlling the charge state of individual gold adatoms*. Science, 305:493–495, 2004.

- [91] REPP, J., G. MEYER, S. STOJKOVIĆ, A. GOURDON und C. JOACHIM: *Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals*. Physical Review Letters, 94:026803, 2005.
- [92] RICE, P., S. E. RUSSEK und B. HAINES: *Magnetic imaging reference sample*. IEEE Transactions on Magnetism, 32:4133–4137, 1996.
- [93] RUGGIERO, C., M. BADAL, T. CHOI, D. GOHLKE, D. STROUD und J. A. GUPTA: *Emergence of surface states in nanoscale CuN islands*. Physical Review B, 83:245430, 2011.
- [94] RUGGIERO, C. D., T. CHOI und J. A. GUPTA: *Tunneling spectroscopy of ultrathin insulating films: CuN on Cu(100)*. Applied Physics Letters, 91:253106, 2007.
- [95] RUSS, J. C.: *The Image Processing Handbook*. CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 2. Auflage, 1995.
- [96] SADER, J. E. und S. P. JARVIS: *Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy*. Applied Physics Letters, 84:1801–1803, 2004.
- [97] SÁENZ, J. J., N. GARCÍA, P. GRÜTTER, E. MEYER, H. HEINZELMANN, R. WIESENDANGER, L. ROSENTHALER, H. R. HIDBER und H.-J. GÜNTHERODT: *Observation of magnetic forces by the atomic force microscope*. Journal of Applied Physics, 62:4293–4295, 1987.
- [98] SAN PAULO, Á. und R. GARCÍA: *Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy*. Physical Review B, 66:041406, 2002.
- [99] SCHENDEL, P. J. A. VAN, H. J. HUG, B. STIEFEL, S. MARTIN und H.-J. GÜNTHERODT: *A method for the calibration of magnetic force microscopy tips*. Journal of Applied Physics, 88:435–445, 2000.
- [100] SCHMID, I., M. A. MARIONI, P. KAPPENBERGER, S. ROMER, M. PARLINSKA-WOJTAN, H. J. HUG, O. HELLWIG, M. J. CAREY und E. E. FULLERTON: *Exchange Bias and Domain Evolution at 10 nm Scales*. Physical Review Letters, 105:197201, 2010.
- [101] SCHNEIDERBAUER, M., M. EMMRICH, A. J. WEYMOUTH und F. J. GIESSIBL: *CO Tip Functionalization Inverts Atomic Force Microscopy Contrast via Short-Range Electrostatic Forces*. Physical Review Letters, 112:166102, 2014.
- [102] SCHNEIDERBAUER, M., D. WASTL und F. J. GIESSIBL: *qPlus magnetic force microscopy in frequency-modulation mode with millihertz resolution*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 3:174–178, 2012.
- [103] SCHWARZ, A., M. LIEBMANN, U. KAISER, R. WIESENDANGER, T. NOH und D. KIM: *Visualization of the Barkhausen Effect by Magnetic Force Microscopy*. Physical Review Letters, 92:077206, 2004.

- [104] SCOPEL, W., P. VENEZUELA und R. MUNIZ: *Magnetic and structural properties of Mn adatoms on copper nitride over Cu(100)*. Physical Review B, 79:132403, 2009.
- [105] SMOLKA, M.: *Minimierung des Auslenkungsrauschens in der dynamischen Rasterkraftmikroskopie*. Diplomarbeit, Regensburg, 2008.
- [106] SMOLUCHOWSKI, R.: *Anisotropy of the electronic work function of metals*. Physical Review, 60:661–674, 1941.
- [107] SOON, A., L. WONG, B. DELLEY und C. STAMPFL: *Morphology of copper nanoparticles in a nitrogen atmosphere: A first-principles investigation*. Physical Review B, 77:125423, 2008.
- [108] STERRER, M., T. RISSE, U. MARTINEZ POZZONI, L. GIORDANO, M. HEYDE, H.-P. RUST, G. PACCHIONI und H.-J. FREUND: *Control of the Charge State of Metal Atoms on Thin MgO Films*. Physical Review Letters, 98:096107, 2007.
- [109] TAO, X.-M., M.-Q. TAN, X.-X. ZHAO, W.-B. CHEN, X. CHEN und X.-F. SHANG: *A density-functional study on the atomic geometry and adsorption of the Cu(100) c(2x2)/N Surface*. Surface Science, 600:3419–3426, 2006.
- [110] TEOBALDI, G., K. LÄMMLE, T. TREVETHAN, M. WATKINS, A. SCHWARZ, R. WIESENDANGER und A. L. SHLUGER: *Chemical Resolution at Ionic Crystal Surfaces Using Dynamic Atomic Force Microscopy with Metallic Tips*. Physical Review Letters, 106:216102, 2011.
- [111] TERNES, M., C. P. LUTZ, C. F. HIRJIBEHDIN, F. J. GIESSIBL und A. J. HEINRICH: *The force needed to move an atom on a surface*. Science, 319:1066–1069, 2008.
- [112] TERSOFF, J. und D. R. HAMANN: *Theory of the scanning tunneling microscope*. Physical Review B, 31:805–813, 1985.
- [113] TIBBETTS, G. G., J. M. BURKSTRAND und J. C. TRACY: *Electronic properties of adsorbed layers of nitrogen, oxygen, and sulfur on copper (100)*. Physical Review B, 15:3652–3660, 1977.
- [114] TREVETHAN, T., M. WATKINS und A. L. SHLUGER: *Models of the interaction of metal tips with insulating surfaces*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 3:329–335, 2012.
- [115] URDANIZ, M. C., M. A. BARRAL und A. M. LLOIS: *Magnetic exchange coupling in 3d-transition-metal atomic chains adsorbed on CuN/Cu(001)*. Physical Review B, 86:245416, 2012.
- [116] WELKER, J.: *Höchstauflösende Kraftmikroskopie mit subatomar definierten Bindungszuständen*. Dissertation, Universität Regensburg, 2012.
- [117] WELKER, J. und F. J. GIESSIBL: *Revealing the angular symmetry of chemical bonds by atomic force microscopy*. Science, 336:444–449, 2012.

- [118] WELKER, J., A. J. WEYMOUTH und F. J. GIESSIBL: *The Influence of Chemical Bonding Configuration on Atomic Identification by Force Spectroscopy*. ACS nano, 7:7377–7382, 2013.
- [119] WEYMOUTH, A., T. WUTSCHER, J. WELKER, T. HOFMANN und F. GIESSIBL: *Phantom Force Induced by Tunneling Current: A Characterization on Si(111)*. Physical Review Letters, 106:226801, 2011.
- [120] WIESENDANGER, R., H.-J. GÜNTHERODT, G. GÜNTHERODT, R. J. GAMBINO und R. RUF: *Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope*. Physical Review Letters, 65:247–250, 1990.
- [121] WINKLER, A., T. MÜHL, S. MENZEL, R. KOZHUHAROVA-KOSEVA, S. HAMPEL, A. LEONHARDT und B. BÜCHNER: *Magnetic force microscopy sensors using iron-filled carbon nanotubes*. Journal of Applied Physics, 99:104905, 2006.
- [122] WUTSCHER, T.: *Untersuchung der Kopplung von atomaren Strömen und atomaren Kräften durch die Rastersondenmikroskopie*. Dissertation, Universität Regensburg, 2012.
- [123] WUTSCHER, T., A. J. WEYMOUTH und F. J. GIESSIBL: *Localization of the phantom force induced by the tunneling current*. Physical Review B, 85:195426, 2012.
- [124] YOSHIMOTO, Y. und S. TSUNEYUKI: *First-principles study of inter nitrogen interaction energy of Cu(100)-c(2x2)N surface*. Surface Science, 514:200–205, 2002.

*You better start swimming,
or you sink like a stone.
Bob Dylan*

DANKSAGUNG

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Franz J. Giessibl für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Gruppe durchführen zu können bedanken. Während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe konnte ich nicht nur fachlich von seinem großen Erfahrungsschatz profitieren.

Prof. Dominique Bougeard danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit.

Ein großes Dankeschön geht an die Altvorderen: Matthias Emmrich, Thomas Hofmann, Florian Pielmeier und Joachim Welker. Die Zeit mit euch war mir ein Fest; wird schwierig werden wieder solche Arbeitskollegen zu finden!

Der LT2-Crew, Matthias Emmrich und Ferdinand Huber, danke ich für die (meist) produktive und spaßige Zusammenarbeit in Labor und Büro. Bei Thomas Hofmann möchte ich mich im Speziellen für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Dr. Postdoc Jay Weymouth danke ich für die vielen fachlichen und nicht so fachlichen Gespräche, und dass er mich auch mal beim squashen gewinnen lies.

Tobias Sonnleitner, Elisabeth und Thorsten Wutscher möchte ich für ihre Unterstützung in der Anfangszeit meiner Arbeit danken.

Allen weiteren Kollegen am Lehrstuhl Giessibl danke ich für die angenehme Zusammenarbeit.

Meinem Vater danke ich für alles was ich bin. Du hast mir gezeigt wie wichtig Familie ist, warst immer für mich da – es ist so unermesslich Schade, dass manche so früh gehen müssen.

Meiner Mutter und meinen Geschwistern danke ich für den großen Rückhalt den ihr mir immer gegeben habt.

Mein größter Dank gilt meiner wundervollen Frau Sonja! Du hast mich aus einer Sackgasse geholt aus der ich alleine nicht zurückgefunden hätte und meinem Dasein wieder einen Sinn gegeben. Deiner unablässigen Unterstützung und Ermutigung hab ich zu verdanken, dass diese Arbeit zu einem guten Ende gekommen ist. Danke auch für unseren unermüdlichen Sonnenschein Felix.