

Multimodale und multiaxiale Rasterkraftmikroskopie und Untersuchung der Defektheilung auf Kaliumbromid in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit



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

vorgelegt von

Dominik Kirpal

aus Ingolstadt

im Jahr 2021

Das Promotionsgesuch wurde am 05.11.2021 eingereicht.
Die Arbeit wurde von Prof. Dr. Franz J. Gießibl angeleitet.
Das Promotionskolloquium fand am 22.03.2022 statt.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Klaus Richter
Erstgutachter:	Prof. Dr. Franz J. Gießibl
Zweitgutachter:	PD Dr. Jonathan Eroms
Weiterer Prüfer:	PD Dr. Jan Vogelsang

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	6
1 Motivation	7
2 Grundlagen der Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie	11
2.1 Rastertunnelmikroskopie	11
2.2 Kraftwechselwirkungen in der Rasterkraftmikroskopie	12
2.2.1 Langreichweitige Kräfte	12
2.2.2 Kurzreichweitige Kräfte	14
2.2.3 Lennard-Jones-Potential	14
2.2.4 Zusätzliche Einflüsse bei Messungen an Luft	15
2.3 Dynamische Rasterkraftmikroskopie	16
2.3.1 Getriebener gedämpfter harmonischer Oszillator im Spitzen-Proben-Potential	17
2.3.2 Frequenzmodulations-Kraftmikroskopie und Rauschen	19
2.3.3 Amplitudenmodulations-Kraftmikroskopie	23
2.3.4 Laterale Rasterkraftmikroskopie	23
2.3.5 Multimodale und biaxiale Messung	24
2.3.6 Abbildungsfehler durch Spitzenform	26
3 Physikalische Eigenschaften eines Federbalkens und Aufbau, Detektion und Anregung eines qPlus-Sensors	27
3.1 Biegemoden eines Federbalkens	27
3.1.1 Eigenfrequenzen und dynamische Steifigkeit der Biegemoden	29
3.1.2 Einfluss der Spitze auf die Biegemoden	31
3.2 Längsmoden eines Federbalkens	31
3.2.1 Herleitung der Längsschwingung mithilfe der Wellengleichung für longitudinale Schwingungen	31
3.2.2 Statische und dynamische Steifigkeit der Längsmoden	35
3.3 Aufbau eines qPlus-Sensors	37
3.4 Piezoelektrische Detektion und Elektrodenkonfiguration	38
3.4.1 Detektion der Biegemoden	39
3.4.2 Detektion der Längsmode	41
3.4.3 Methoden zur Bestimmung der Sensitivität	42
3.4.4 Änderung der Gold-Elektroden des qPlus-Sensors für die Detektion der biaxialen Schwingung	43
3.5 Vorverstärker	43
3.5.1 Typ-I Verstärkerschaltung	45
3.5.2 Typ-V Verstärkerschaltung	45

3.5.3	STM-Verstärker	47
3.6	Grundlagen zur elektrischen und mechanischen Anregung	47
3.6.1	Mechanische Anregung	47
3.6.2	Elektrische Anregung	48
3.7	Verwendete Spitzenmaterialien	50
4	Mikroskopaufbau und Proben	53
4.1	Schematischer Aufbau des verwendeten Mikroskops	53
4.1.1	Feinpositionierung des Sensors	53
4.1.2	Sensorhalter mit integriertem Aktuator	55
4.2	Messumgebungen	56
4.2.1	Ultrahochvakuum	56
4.2.2	Umgebungsbedingungen und Messung an Luft	57
4.3	Probensysteme und Probenpräparation	61
4.3.1	Kaliumbromid	61
4.3.2	Muskovit	61
4.3.3	Si(111)7×7	63
5	Material-Transport und Wasserschichten auf KBr in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit	65
5.1	Verhalten künstlicher Defekte bei Veränderung der relativen Luftfeuchtigkeit	66
5.2	Verhalten künstlicher Defekte bei sehr geringer Luftfeuchtigkeit unter 6 %	69
5.3	Verhalten künstlicher Defekte in einem Luftfeuchtigkeitsbereich von 12 % bis 20 %	72
5.4	Verhalten künstlicher Defekte bei 28,2 % relativer Luftfeuchtigkeit . . .	76
5.5	Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse	78
5.6	Beobachtung mobiler geordneter Strukturen auf der Probenoberfläche .	78
6	Unterschiedliche Oszillationsmoden und deren Kombination	87
6.1	Bimodale Verwendung der ersten und zweiten Biegemode unter Umgebungsbedingungen	87
6.1.1	Anregung der zweiten Biegemode simultan zur Grundmode . . .	88
6.1.2	Einfluss der Amplitudensumme auf die bimodale Abbildungsqualität bei gleichen Einzelamplituden	89
6.1.3	Einfluss der Einzelamplituden bei festgelegter Gesamtamplitude	92
6.2	Messungen mit der Längs-Mode und Kombination mit der ersten Biegemode	95
6.2.1	LE-FM-AFM an Luft	96
6.2.2	Biaxiale Messung mit kombinierter LE- und 1F-Mode unter Umgebungsbedingungen	98
6.2.3	Kombinierte LE-FM-AFM, 1F-FM-LFM und STM Messungen unter UHV-Bedingungen	99
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	102

7 AFM-Messungen auf gewachsenen Übergangsmetall-Dichalkogeniden bei Raumtemperatur.	103
7.1 Messungen auf Molybdändiselenid	104
7.2 Messungen auf Wolframdiselenid	106
8 Zusammenfassung der Ergebnisse	111
A Anhang	117
A.1 Herleitung der dynamischen Steifigkeit der Biegemoden zu Abschnitt 3.1.1	117
A.2 Weiterführende Herleitungen und Berechnungen zu Abschnitt 3.2 (Längsmoden)	120
A.2.1 Grenzwert der effektiven Balkenmasse	120
A.2.2 Herleitung der dynamischen Steifigkeit der Längsmoden zu Abschnitt 3.2.2	121
A.3 Terrace-Step-Kink-Modell	124
A.4 Zusätzliche Informationen zu Abschnitt 5.1	126
A.5 Zusätzliche Informationen zu Abschnitt 5.2	129
A.6 Zusätzliche Informationen zu den Abschnitten 5.3 und 5.4	130
A.7 Zusätzliche Informationen zu Abschnitt 5.6	132
A.8 Zusätzliche Informationen zu Abschnitt 7	134
Literatur	137
Danksagung	147

Abkürzungen

AFM	engl. Atomic Force Microscopy/Microscope - Rasterkraftmikroskopie/-Mikroskop
AM-AFM	engl. Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy - amplitudenmodulierte Rasterkraftmikroskopie
BvD-Modell	Butterworth-van-Dyke-Modell
DGL	Differentialgleichung
FM-AFM	engl. Frequency Modulation Atomic Force Microscopy - frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie
LE-Mode	engl. length extensional mode - (erste) Längsmode
LFM	engl. Lateral Force Microscopy - laterale Rasterkraftmikroskopie
LH	Regel von <i>L'Hôpital</i>
LJ-Potential	Lennard-Jones-Potential
MBE	engl. molecular-beam epitaxie - Molekularstrahlepitaxie
PLL	Phasenregelschleife (engl. phase locked loop)
RH	relative Luftfeuchtigkeit (engl. relative humidity)
SNR	engl. signal-to-noise-ratio - Signal-Rausch-Verhältnis
SPM	engl. Scanning Probe Microscopy/Microscope - Rastersondenmikroskopie/-Mikroskop
STM	engl. Scanning Tunneling Microscopy/Microscope - Rastertunnelmikroskopie/-Mikroskop
TMDC	engl. transition metal dichalcogenide - Übergangsmetall-Dichalkogen
TSK-Modell	Terrace-Step-Kink-Modell
UHV	Ultrahochvakuum
VdW-Kraft	Van-der-Waals-Kraft
1F-Mode	erste Biegemode (engl. 1 st flexural mode), 2F, 3F usw. für höhere Moden

1 Motivation

Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (engl. scanning tunneling microscopy, STM) vor rund 40 Jahren [1–3] kam das Feld der Rastersondenmikroskopie (engl. scanning probe microscopy, SPM) auf. Anders als bei optischen oder elektronenoptischen Mikroskopen basiert die Bildgebung nicht auf der Transmission, Emission¹ oder Streuung einzelner Teilchen, wie Photonen oder Elektronen, an der Probe. Das Messprinzip basiert vielmehr darauf, dass die Probe von einer Sonde in einem Gitter abgetastet wird. An jedem Rasterpunkt wird eine zugehörige Messgröße aufgezeichnet. So entsteht Pixel für Pixel ein zwei- oder auch dreidimensionales Bild der Probe. Es entsteht eine Abbildung der Wechselwirkung oder, wenn der Struktur der Oberfläche gefolgt wird, ein Bild der Oberflächentopographie. Heute gibt es viele verschiedene SPM-Typen und -Methoden, die eine Vielzahl an physikalischen Zusammenhängen als Messgröße verwenden und so erlauben viel über Oberflächen zu lernen. So können mittels der Rastertunnelmikroskopie die Oberflächenzustände einer Probe erfasst werden [5]. Elektrochemische Rastermikroskope erlauben es die lokale Reaktivität einer Probe zu messen [6]. In der Rasterkraftmikroskopie [7, 8] (engl. atomic force microscopy, AFM) werden die wirkenden Kräfte zwischen Probe und Sonde detektiert. Je nach Messmethode lassen sich unterschiedliche Kraftbeiträge oder Krafrichtungen erfassen. So ermöglicht eine laterale Oszillation des Sensors (laterale Rasterkraftmikroskopie, engl. lateral force microscopy, LFM) Zugang zu den lateralen Anteilen der Wechselwirkung, beispielsweise zu den Reibungskräften [9].

Die verschiedenen Methoden sind das Ergebnis fortlaufender Neu- und Weiterentwicklungen. So befasst sich auch ein Teil dieser Arbeit damit, die während einer Messung gleichzeitig zugänglichen Messgrößen zu erweitern. Durch die Kombination der ersten Biege- und Längsmoden wurde es möglich mit einem qPlus Mikroskop, während einer Messung, simultan AFM, LFM und STM zu nutzen. Es wurden dazu Messungen in verschiedenen Messumgebungen durchgeführt. Hierbei bieten Messungen an Luft eine besondere Herausforderung, da diese Umgebung nur sehr grob definiert ist und von vielen veränderlichen Faktoren abhängt, welche die Messung beeinflussen können. Ein wichtiger, jedoch zum Teil stark schwankender Faktor ist die Luftfeuchtigkeit. Somit sind in dieser Hinsicht wasserlösliche Proben wie Salzkristalle besonders interessant. In dieser Arbeit wurde dazu die Oberfläche eines Kaliumbromidkristalls bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit beobachtet und der Zusammenhang zwischen Luftfeuchtigkeit und Änderungen der Oberflächenstruktur, insbesondere der Defektheilung, untersucht.

Zu Beginn der Arbeit werden in Kapitel 2 die Grundlagen der verwendeten Methoden - Rasterkraftmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie - erklärt. Der der Tunnel-

¹Beispielsweise werden in der Fluoreszenzmikroskopie [4] von der Probe emittierte Photonen betrachtet.

1 Motivation

mikroskopie zugrundeliegende Tunneleffekt sowie die in der Rasterkraftmikroskopie relevanten Kraftbeiträge werden kurz beschrieben. Auch die verwendeten Betriebsmodi werden vorgestellt und es wird auf eine Kombination dieser eingegangen. Abschließend wird in diesem Kapitel der Einfluss der Form der Messspitze auf die Abbildung der Oberflächentopographie thematisiert.

Wie erwähnt wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Messmethoden kombiniert. Dafür werden Biege- und Längs-Vibrationsmoden simultan verwendet. Diese Moden und deren relevanten physikalischen Kenngrößen sind in Kapitel 3 mathematisch beschrieben. Weiterhin wird auf die Detektion der Schwingung und die verwendeten Verstärkerschaltungen sowie auf den Aufbau der qPlus-Sensoren und die notwendigen Änderungen der Elektronenkonfiguration zur Detektion der Längsmode eingegangen. Als Abschluss werden die mechanische und elektrische Anregung der Sensoren sowie die verwendeten Spitzenmaterialien beschrieben.

In Kapitel 4 ist eine Beschreibung des Mikroskops, der Messumgebungen und der Probensysteme gegeben. Nach einer Beschreibung des Aufbaus soll auf zwei Komponenten des Mikroskops näher eingegangen werden: Der Röhrenpiezo in der Rastereinheit erlaubt es, den Sensor mit einer Genauigkeit im Pikometerbereich relativ zur Oberfläche zu bewegen und diesen gegebenenfalls mechanisch anzuregen. Da die mechanische Anregung durch die Rastereinheit jedoch für manche Situationen nicht optimal ist, wird ein Sensorhalter mit integriertem Aktuator verwendet. Die Messungen in dieser Arbeit wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, teilweise im Ultrahochvakuum (UHV), aber vorwiegend an Luft. Es werden die Besonderheiten der Vakuumkammer, wichtige Einflüsse bei Messungen an Luft und die Klima-Kammer beschrieben. Letztgenannte erlaubt es die Luftfeuchtigkeit zu steuern. Als Probensysteme wurden Kaliumbromid, Muskovit und Silizium(111) in der 7×7 -Rekonstruktion verwendet.

Im anschließenden Kapitel 5 werden die Messungen bei verschiedenen Luftfeuchtigkeitswerten analysiert. Mit der Sensorspitze werden künstliche Defekte in die Oberfläche des Kaliumbromidkristalls eingebracht und deren Heilung beobachtet. Es fällt auf, dass die Luftfeuchtigkeit einen wichtigen Einfluss auf den Materialtransport hat. Dies lässt sich als eine Änderung der Energiebarriere ausdrücken, welche ein Ion des Probenmaterials überwinden muss, um sich von der Probenoberfläche zu lösen oder wieder zu resorbieren. Es kann jedoch auch ein Einfluss der Form und Größe der Defekte beobachtet werden.

Des Weiteren konnten auch Strukturen auf der Oberfläche beobachtet werden, welche vermutlich geordneten Wasserschichten zuzuordnen sind. Hierbei sind diese vorrangig in der Dissipation zu erkennen, sind jedoch bei einem Teil der Messungen in der Topographie unsichtbar. Es werden Beobachtungen beschrieben, in denen eine Erhöhung in der Topographie einer Verringerung oder aber auch einer Erhöhung der Dissipation entsprechen kann. Es werden mögliche Erklärungsansätze gegeben, jedoch kann keine eindeutige Aussage getroffen werden und die Diskussion zu dieser Beobachtung bleibt offen.

Wie zuvor erwähnt lassen sich in der Rastersondenmikroskopie verschiedene Methoden miteinander kombinieren. So lassen sich zwei Biegemoden im sogenannten bimodalen Betrieb simultan verwenden. Im biaxialen Betrieb werden eine Biegemode und die erste Längsmode kombiniert, deren Schwingungsachsen senkrecht zueinander stehen. Je nach Probensystem ist auch zusätzlich die Messung eines Tunnelstroms möglich.

Dazu wird in Kapitel 6 zunächst darauf eingegangen, welche Auswirkungen eine simultane Verwendung der ersten beiden Biegemoden auf die Messung bei Luft hat. Auch wenn die Moden unabhängig voneinander sind, vollzieht die Spitze des Sensors die kombinierte Bewegung beider Moden. Die bei Messung unter Umgebungsbedingung auftretenden Wasserschichten stellen besondere Ansprüche an die Amplitude, um das höchstmögliche Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Dies muss bei der Messung mit zwei Moden bedacht werden, da hierfür die Summe beider Einzelamplituden relevant ist und somit kleinere Amplituden gewählt werden müssen.

Der qPlus-Sensor ist ursprünglich für die Verwendung der ersten Biegemode ausgelegt. Es hat sich gezeigt, dass die zweite und auch die dritte Biegemode zum Messen verwendet werden können [10]. Im Rahmen der Arbeit wird auch experimentell getestet, ob die erste Längsmode verwendet werden kann. Nachdem erste AFM-Messungen mit der Längsmode erfolgreich waren, wird zusätzlich die erste Biegemode angeregt. Diese oszilliert in gegebener Anordnung parallel zur Oberfläche und erlaubt dadurch die Detektion lateraler Wechselwirkungen. Bei den Messungen auf Muskovit an Luft konnte die laterale Mode mit konstanter Anregungsstärke genutzt werden und die Amplitude wurde als inverses Maß zur Dissipation aufgezeichnet. In beiden Moden konnte eine atomare Auflösung erreicht werden. Um eine Amplitudenkontrolle in der LFM-Mode und zusätzlich Tunnelstrommessungen zu ermöglichen, wurde zu einer Silizium-Probe unter UHV-Bedingungen gewechselt. Eine Kombination aus LFM und STM mit einem qPlus-Sensor ist bereits eine etablierte Anwendung [9], jedoch konnte im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal zusätzlich AFM mittels Verwendung der Längsmode betrieben werden.

In Kapitel 7 werden Messungen auf durch Molekularstrahlepitaxie gewachsenen Übergangsmetall-Dichalkogenid-Proben gezeigt. Diese Materialien bilden ähnlich wie Graphen zweidimensionale Schichten und sind beispielsweise für extrem dünne, transparente und flexible Elektronik interessant. So ist es möglich, integrierte Schaltkreise basierend auf Einzellagen-Feldeffekt-Transistoren herzustellen [11]. In dieser Arbeit wurden künstlich gewachsene MoSe₂- und WSe₂-Proben untersucht. Die WSe₂-Probe wurde großflächig atomar auflösend abgebildet, wodurch aufgezeigt werden konnte, dass der Wachstumsprozess nicht zu einer monokristallinen Oberfläche geführt hat, sondern, dass sich wenige Nanometer große Domänen mit unterschiedlicher Orientierung des Atomgitters gebildet haben.

Zum Abschluss der Arbeit werden in Kapitel 8 nochmals die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation zusammengefasst.

2 Grundlagen der Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie

Die Rastersondenmikroskopie (engl. scanning probe microscopy, SPM) basiert anders als optische Mikroskopie nicht auf Teilchen, welche eine Probe transmittieren, von ihr absorbiert, emittiert oder gestreut werden, sondern auf einer Sonde, die in die Nähe oder in Kontakt mit der Probe gebracht wird und mit ihr in Wechselwirkung tritt. Seit der Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie [2] sind eine Vielzahl an verschiedenen Rastersondenmikroskopen entstanden. Die verschiedenen SPM-Varianten weisen einige Vorteile gegenüber der „klassischen“ optischen Mikroskopie auf. So unterliegen sie beispielsweise nicht dem Beugungslimit und bilden Proben lokal im Realraum ab. Sie bieten die Möglichkeit optisch nicht zugängliche Größen zu detektieren, wie Richtungsabhängigkeiten von Wechselwirkungskräften oder elektrische Eigenschaften. Es ist sogar möglich, Proben auf atomarer Skala zu manipulieren [12–14]. Um eine Abbildung einer Oberfläche zu erhalten, wird die Sonde bzw. Spitze über die Probe gerastert und die Wechselwirkung aufgezeichnet. Ferner kann die Wechselwirkung auch verwendet werden, um den Abstand zwischen Spitze und Probe zu regulieren.

Zwei der prominentesten Vertreter aus der SPM-Familie sind die Rasterkraftmikroskopie [7] (engl. atomic force microscopy, AFM) und die Rastertunnelmikroskopie [2] (engl. scanning tunneling microscopy, STM). In diesem Kapitel sollen die Grundlagen dieser Methoden erklärt sowie auf die für diese Arbeit relevanten Messmodi eingegangen werden. Anfangs wird das Prinzip Rastertunnelmikroskopie kurz erläutert, um im Anschluss die Kraftwechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zu beschreiben. Für die in den folgenden Kapiteln gezeigten Messungen wurde stets die dynamische Rasterkraftmikroskopie verwendet, deren Prinzip hier in Kapitel 2 ebenso erläutert wird.

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (STM) basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Trifft ein Teilchen auf eine energetische Barriere, deren Potential größer ist als seine eigene Energie, so kann das Teilchen die Barriere aus klassischer Sicht nicht überwinden und wird reflektiert. In der quantenmechanischen Betrachtung wird das Teilchen durch eine Wellenfunktion beschrieben, deren Amplitude ein Maß für dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist. Diese sinkt an der Barrierengrenze nicht instantan auf null wie klassisch zu erwarten wäre, sondern nimmt innerhalb der Barriere exponentiell ab. Die Amplitude und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist demnach „hinter“ einer endlichen Barriere größer als Null. Letztlich hat das anfangs erwähnte Teilchen also eine gewisse Wahrscheinlichkeit durch die Barriere zu „tunneln“, welche

jedoch mit Potentialhöhe und Breite der Barriere abnimmt.

Aus diesem Grund kann der Tunneleffekt zur Untersuchung von leitfähigen Oberflächen verwendet werden. Hierzu wird eine elektrisch leitfähige Spitze in die Nähe (Abstände in der Größenordnung $10^{-11} - 10^{-9}$ m) der zu untersuchenden Probe gebracht. Wird nun eine elektrische Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt (Größenordnung meist < 1 V, also kleiner als die Austrittsarbeit/Elementarladung), so kann klassisch kein Strom fließen, quantenmechanisch entsteht jedoch ein endlicher Tunnelwiderstand. Der Tunnelwiderstand beziehungsweise der dazu inverse Tunnelstrom I hängen exponentiell vom Abstand z zwischen Messspitze und der Probe ab [5]:

$$I(z) \propto \exp(-z). \quad (2.1)$$

Diese hohe Abstandsempfindlichkeit erlaubt es Oberflächenstrukturen auch auf atomaren Skalen abzubilden. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass nicht direkt die Topographie der Probenoberfläche gemessen wird, sondern eine Faltung der Ladungsträgerdichten von Spitze und Probe, abhängig vom Abstand z [5].

2.2 Kraftwechselwirkungen in der Rasterkraftmikroskopie

Im Kontrast zum STM basiert das Rasterkraftmikroskop auf der Detektion der Kräfte, welche zwischen der Spitze und einer Probe wirken. Daraus folgt, dass sich mit dem AFM nicht nur leitfähige Proben, sondern auch Isolatoren untersuchen lassen. Die auftretenden Wechselwirkungen lassen sich in langreichweitige und kurzreichweitige Kräfte einteilen. In den folgenden Abschnitten werden die Kraftbeiträge detaillierter erläutert. Ebenso wird auf Besonderheiten bei Messungen an Luft eingegangen.

2.2.1 Langreichweitige Kräfte

Kräfte, welche auf atomarer Größenordnung nicht oder kaum messbar variieren (also im Bereich bis zu wenigen Nanometer), sondern über Abstände bis zu mehreren 100 Nanometer gemessen werden können, werden als langreichweitig bezeichnet. In der Regel sind die Hauptbeiträge hierbei elektrostatische sowie Van-der-Waals-Kräfte (kurz: VdW-Kräfte).

Van-der-Waals-Kräfte

Die VdW-Kräfte [15, 16] entstehen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die Keesom-Wechselwirkung beschreibt die Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen mit anderen permanenten Dipolen. Wenn permanente Dipole in neutralen, polarisierbaren Atomen oder Molekülen neue Dipole induzieren, wird dies als Debye-Wechselwirkung bezeichnet. Auch entstehen spontane Dipole durch Fluktuationen des Ladungsschwerpunkts in der Elektronenwolke neutraler Atome und Moleküle. Diese können in anderen Atomen oder Molekülen weitere Dipole induzieren. Die resultierende Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird als London-Kräfte bezeichnet, oft auch als Van-der-Waals-Kräfte

im engeren Sinne. Im Ultrahochvakuum sind die VdW-Kräfte immer attraktiv. Nur in dem Fall, dass sich die Dielektrizitätskonstanten von Spitze und Probe unterscheiden und zusätzlich in einem Medium gemessen wird, dessen Dielektrizitätskonstante zwischen denen von Spitze und Probe liegt, kann eine repulsive VdW-Wechselwirkung auftreten [17]. Die VdW-Wechselwirkung zwischen zwei Atomen im Abstand r lässt sich durch das London-Potential [15, 16] beschreiben:

$$V_{\text{vdW}} = -\frac{C_{\text{vdW}}}{r^6}. \quad (2.2)$$

Hierbei beschreibt C_{vdW} eine elementspezifische Konstante, welche durch die beiden Atome definiert ist. Strenggenommen sind die VdW-Kräfte makroskopischer Körper nicht additiv, da sich die Dipole gegenseitig beeinflussen können, jedoch wird in einer guten Näherung Additivität in der Hamaker-Integration angenommen. Durch ein Volumenintegral über zwei makroskopische Körper wird die Hamaker-Konstante A_{H} bestimmt [16, 18]:

$$A_{\text{H}} = \pi^2 C_{\text{vdW}} \rho_{\text{N},1} \rho_{\text{N},2} \quad (2.3)$$

mit den Teilchendichten $\rho_{\text{N},1}$ und $\rho_{\text{N},2}$ beider Körper. Die wirkende Kraft ist schließlich von der Form der Körper abhängig. Bei einer AFM-Messung treten eine Probenoberfläche und eine Spitze in Wechselwirkung. Näherungsweise kann die Probe als flacher Körper und die Spitze als Kugel mit Radius R beschrieben werden. In diesem Fall ergibt sich für die Kraft im Spitzen-Proben-Abstand z [8, 19]

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_{\text{H}} R}{6z^2}. \quad (2.4)$$

Nimmt man eine kegel- oder pyramidenförmige Spitze an, so beträgt die Abstandsabhängigkeit $-1/z$ [8, 19].

Elektrostatische Kräfte

Langreichweitige elektrostatische Kräfte treten auf, wenn zwischen Spitze und Probe eine Potentialdifferenz besteht. Sind eine leitfähige Spitze und Probe mit unterschiedlicher Austrittsarbeit elektrisch verbunden, so tritt eine Kontaktpotentialdifferenz $V_{\text{CPD}} = (\Phi_{\text{s}} - \Phi_{\text{t}}) / e$ (engl. contact potential difference) auf. Φ_{s} bezeichnet die Austrittsarbeit der Probe, Φ_{t} die der Spitze und e die Elementarladung. Eine Potentialdifferenz kann auch durch eine externe Spannung V_{ext} zwischen Spitze und Probe verursacht werden. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn ein Tunnelstrom gemessen werden soll, jedoch kann auch durch eine externe Spannung die elektrostatische Wechselwirkung kompensiert werden [20].

Beschreibt man Spitze und Probe als Kondensator, so ist die potentielle Energie gegeben durch die abstandsabhängige Kapazität $C(z)$ sowie der Differenz aus V_{CPD} und V_{ext} [21]:

$$E_{\text{pot,elektrostatisch}} = \frac{1}{2} C(z) (V_{\text{CPD}} - V_{\text{ext}})^2. \quad (2.5)$$

Die elektrostatische Kraft ist folglich

$$F_{\text{elektrostatisch}} = -\frac{1}{2} \frac{dC(z)}{dz} (V_{\text{CPD}} - V_{\text{ext}})^2. \quad (2.6)$$

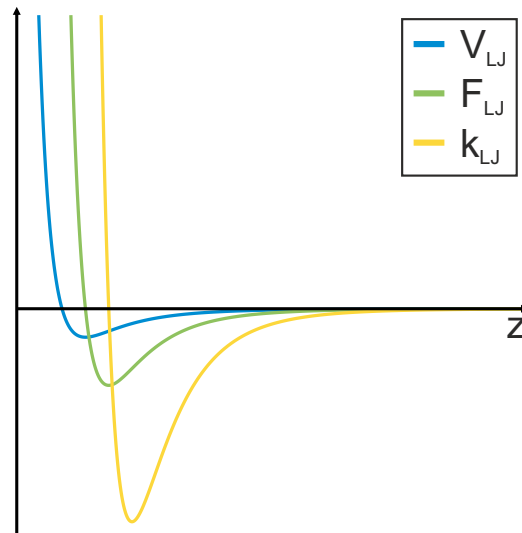


Abbildung 2.1: Verlauf des Lennard-Jones-Potentials V_{LJ} (blau), der zugehörigen Kraft F_{LJ} (grün) und des Kraftgradienten k_{LJ} (gelb).

2.2.2 Kurzreichweitige Kräfte

Bei Spitzen-Proben-Kräften, welche im Vergleich zu den zuvor diskutierten langreichweitigen Kräften deutlich schneller abfallen, spricht man von kurzreichweitigen Kräften. Die Abklinglänge liegt hier typischerweise im Pikometerbereich. Die wichtigsten Beiträge hierbei bilden chemische Bindungskräfte sowie die Pauli-Repulsion. Sind Spitze und Probe nicht chemisch inert, so können chemische Bindungen metallischer, ionischer oder kovalenter Natur auftreten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vorwiegend chemisch träge Saphir- oder Pt/Ir-Spitzen verwendet, weshalb chemische Kräfte nur eine eher geringe Rolle spielen. Eine dominante Rolle kann hingegen der Pauli-Repulsion zugeschrieben werden. Sie basiert auf dem Paulischen Ausschließungsprinzip: Wird der Abstand zweier Atome zu sehr verringert, so überlappen sich die Wellenfunktionen der Atomorbitale. Die Elektronenhüllen beider Atome bilden nun einen gemeinsamen Hybridzustand. Nach dem Paulischen Ausschließungsprinzip dürfen zwei Elektronen nicht denselben Zustand annehmen, weshalb einige Elektronen in unbesetzte energetisch höhere Zustände übergehen. Die Energie des Gesamtsystems muss also bei Annäherung erhöht werden, was sich als repulsive Wechselwirkung äußert [22]. In dieser Arbeit wird, insbesondere in Kapitel 5, die Abbildung des Ionenkristalls Kaliumbromid mit einem Rasterkraftmikroskop diskutiert. Bei Ionenkristallen fällt das elektrische Feld der Oberflächenladungen exponentiell mit einer Abklinglänge gleich dem inversen reziproken Gittervektor ab [23]. Die resultierende kurzreichweitige Wechselwirkung lässt sich als gute Näherung durch die Kraft auf eine Punktladung vorne an der Spitze beschreiben [24].

2.2.3 Lennard-Jones-Potential

Ein Modell zur Beschreibung der attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen ist das Lennard-Jones-Potential V_{LJ} (LJ-Potential) [19, 22]. Das LJ-Potential setzt sich aus

einem attraktiven Anteil durch die VdW-Kräfte und einem repulsiven Beitrag durch die Pauli-Repulsion zusammen:

$$V_{\text{LJ}} = V_0 \left[\left(\frac{\sigma_0}{z} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_0}{z} \right)^6 \right]. \quad (2.7)$$

Hierbei beschreibt V_0 die Bindungsenergie im Gleichgewichtszustand σ_0 . Der Faktor 12 zur Beschreibung der Pauli-Repulsion im repulsiven Anteil ist ein empirischer Wert, welcher oft auch mit einem exponentiell abklingenden Verlauf beschrieben wird [22]. Der Verlauf des Potentials V_{LJ} , der Kraft $F_{\text{LJ}} = -\frac{d}{dz}V_{\text{LJ}}$ und des Kraftgradienten¹ $k_{\text{LJ}} = -\frac{d}{dz}F_{\text{LJ}} = \frac{d^2}{dz^2}V_{\text{LJ}}$ sind in Abb. 2.1 dargestellt.

Ein weiteres Modell zur Beschreibung der Spitzen-Proben-Wechselwirkung ist das Morse-Potential. Dieses wird insbesondere zur Darstellung chemischer Bindungskräfte verwendet. Eine Beschreibung findet sich in Ref. [16].

2.2.4 Zusätzliche Einflüsse bei Messungen an Luft

Das Lennard-Jones-Potential stellt eine gute Approximation der im Ultrahochvakuum wirkenden Kräfte dar, jedoch wurde ein Großteil der Experimente in dieser Arbeit unter Umgebungsbedingungen durchgeführt. Bei Messungen an Luft müssen weitere Einflüsse beachtet werden. Sind Mikroskop und Probe der Luft ausgesetzt, so sind sie auch den in der Luft vorhandenen Partikeln beziehungsweise Molekülen ausgesetzt, welche auf Spitze und Probe adsorbieren können. Eine wichtige Rolle spielt die Kondensation von Wassermolekülen. Auf jeder Oberfläche, welche einem ausreichend feuchten Gas ausgesetzt wird, kondensiert ein dünner Film aus Wassermolekülen [25–29]. Dies ist bei Messungen an Luft gegeben, sofern die Luftfeuchtigkeit nicht stark reduziert ist. Wie dick diese Wasserschicht ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab, beispielsweise von der relativen Luftfeuchtigkeit (engl. relative humidity, RH [%]), den Oberflächeneigenschaften und dem Luftdruck [30]. Weist eine Oberfläche kleine Poren oder Risse auf, so begünstigt dies die Adsorption von Wassermolekülen [31–33]. Diese sogenannte Kapillarkondensation spielt bei AFM-Messungen an Luft eine wichtige Rolle. Ist der Abstand zwischen Spitze und Probe hinreichend gering, so entsteht ein solches Kapillar. Wird die Spitze als Kugel genähert, wie in Abb. 2.2(a) dargestellt, so kann die Kapillarkondensation mittels der Kelvingleichung beschrieben werden [32]:

$$R_{\text{Gas}} \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = V_{\text{m}} \cdot \gamma_{\text{O}} \cdot \left(\frac{1}{R_{\text{Spitze}}} + \frac{1}{R_{\text{Probe}}} \right). \quad (2.8)$$

R_{Gas} ist die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Über der gekrümmten Oberfläche weicht der Dampfdruck p vom Wert p_0 abseits der Krümmung ab. Die Größe V_{m} beschreibt das molare Volumen und γ_{O} die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. R_{Spitze} und R_{Probe} sind die Radien der Spitze und der Probe, wobei bei einer glatten Oberfläche der Probenradius als unendlich angenommen werden kann ($R_{\text{Probe}} \rightarrow \infty$). Diese Gleichung zeigt, dass der Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche geringer ist. Als Folge tritt an Kapillaren eine verstärkte Kondensation von Wassermolekülen aus der Luft auf. Die Kapillarkraft einer kugelförmigen Spitze

¹Der Kraftgradient spielt in der frequenzmodulierten Rasterkraftmikroskopie eine wichtige Rolle (siehe Abschnitt 2.3.2).

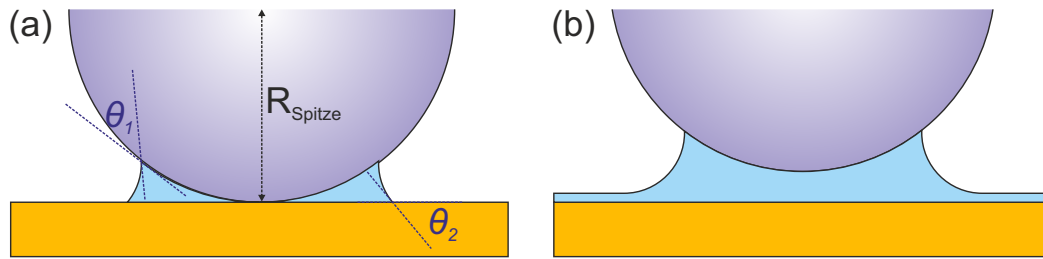


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der (a) Kapillarkondensation zwischen einer kugelförmigen Spitze und einer flachen, trockenen Oberfläche sowie (b) einer vollständig bedeckten Oberfläche mit stärker ausgeprägtem Meniskus. Grafik nach Ref. [32, 34].

ist attraktiv und hängt von den Kontaktwinkeln θ_1 und θ_2 ab:

$$F_{\text{Kapillar}} = -2\pi R_{\text{Spitze}} \gamma_{\text{O}} (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)). \quad (2.9)$$

Wie in Abb. 2.2(a) dargestellt, beschreibt θ_1 den Winkel zwischen Spitzentangentenlinie und der Wasseroberflächentangentenlinie des Wassertröpfchens, während θ_2 der Winkel zwischen der Wasseroberflächentangentenlinie und der Probenoberflächentangentenlinie ist. Geht man von einer bereits mit Flüssigkeit bedeckten Probenoberfläche aus, wie in Abb. 2.2(b) dargestellt, so gilt $\theta_2 = 0^\circ$ und $\cos(\theta_2) = 1$. Es folgt daraus, dass die Hydrophilizität des Spitzenmaterials einen signifikanten Einfluss auf die Größe des gebildeten Meniskus hat [35]. Die Wahl des Spitzenmaterials wird deshalb gesondert in Abschnitt 3.7 beschrieben. Ausführlichere Beschreibungen der Meniskusbildung sind in Ref. [36] und [31] gegeben.

In der nachfolgend beschriebenen dynamischen Rasterkraftmikroskopie (Abschnitt 2.3) wirkt sich die Wasserschicht auf der Probe zusätzlich als Dämpfungsfaktor der Sensorschwingung aus.

2.3 Dynamische Rasterkraftmikroskopie

In den vorherigen Abschnitten wurde bereits erläutert, dass bei einem AFM die Kraftwechselwirkung gemessen wird. Der genaue Detektionsmechanismus soll nun detaillierter behandelt werden. Alle Sensortypen und Messmethoden basieren darauf, dass die Wechselwirkung mit der Probe eine Reaktion des Kraftsensors hervorruft. Die Mehrheit der Kraftsensoren basiert auf einem einzelnen Federbalken mit einem frei schwingenden Ende, an welchem die Messspitze angebracht ist. Im statischen Betrieb bewirkt die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe eine Auslenkung beziehungsweise eine Auslenkungsänderung des Balkens. Um die Probe zerstörungsfrei abzubilden, wurden zunächst möglichst weiche Sensoren (Federkonstante $k < 50 \text{ N/m}$) verwendet. Um die Kräfte zwischen Spitze und Probe zu reduzieren, ist ein Nicht-Kontakt-Modus erzielenswert. Dieser ist im statischen Modus jedoch nur bedingt praktikabel, da bei geringen Abständen die attraktiven Kräfte die Rückstellkraft übersteigen und die Spitze unkontrolliert auf die Oberfläche springen kann (engl. „jump-to-contact“) [19, 37–39]. Deshalb wird im statischen Betrieb die Probenoberfläche zumeist im Kontakt abgetastet.

Um einen Nicht-Kontakt-Modus implementieren zu können, kann der Federbalken zum Schwingen angeregt werden. Hierbei spricht man vom dynamischen Modus. Dazu wird der Sensor zur Schwingung mit einer Frequenz bei oder nahe der Resonanzfrequenz einer Eigenmode² angeregt. Tritt nun die Spitze in Wechselwirkung mit einer ortsabhängigen externen Kraft, so wirkt sich diese als Störung auf die Schwingung aus. Als Folge verändert sich die Resonanzfrequenz der Mode, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben wird. Dies kann genutzt werden, um unter anderem die Topographie einer Probe abzubilden. Eine Einteilung der dynamischen Abbildungsmodi findet in zwei Kategorien statt. Beim amplitudenmodulierten Modus (AM-AFM) [40] wird die Änderung der Amplitude durch die Wechselwirkung bei fester Anregung betrachtet. Im frequenzmodulierten Modus (FM-AFM) [41] folgt die Anregung der aktuellen Resonanzfrequenz und es wird deren Verschiebung betrachtet. Beide Modi werden in den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3 näher beschrieben.

Zunächst sollen die physikalischen Grundlagen betrachtet werden: In Abschnitt 2.3.1 wird der Sensor als gedämpfter, getriebener harmonischer Oszillator beschrieben und es wird auf die Auswirkung des Spitzen-Proben-Potentials auf die Sensorschwingung eingegangen. In den Abschnitten 3.1 und 3.2 wird sich überdies zeigen, dass ein AFM-Sensor in verschiedenen Vibrationsmoden schwingen kann.

2.3.1 Getriebener gedämpfter harmonischer Oszillator im Spitzen-Proben-Potential

Ein schwingender Federbalken kann im einfachsten Fall mit der Differentialgleichung eines getriebenen, gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben werden:

$$\frac{d^2}{dt^2}z + 2\gamma\frac{d}{dt}z + \omega_0^2z = F_{\text{ext}}. \quad (2.10)$$

In dieser Betrachtung oszilliert der Sensor in \hat{z} -Richtung mit der Eigenkreisfrequenz ω_0 , einer Dämpfung γ und externen Kräften, zusammengefasst in F_{ext} . Im Punktmassen-Modell wird der Sensor als punktförmiger Körper an einer Feder beschrieben. Dem Massenpunkt wird eine effektive Masse m_{eff} zugeschrieben. Die Feder mit der Steifigkeit k wird als masselos angenommen. Die Eigenfrequenz f_0 beziehungsweise Eigenkreisfrequenz ω_0 sind gegeben durch:

$$2\pi f_0 = \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}}. \quad (2.11)$$

Die Dämpfung kann durch die dazu inversen Güte Q beschrieben werden [5], welche das Verhältnis zwischen der im Oszillator gespeicherten Energie E und der je Oszillationszyklus abgegebenen Energie ΔE angibt [8]

$$Q = \frac{\omega_0}{2\gamma} = 2\pi \frac{E}{\Delta E}. \quad (2.12)$$

Die Schwingung des Federbalkens wird durch ein periodisches Anregungssignal $A_{\text{Anregung}} = A_{0,\text{Anregung}} \cdot \cos(2\pi ft)$ getrieben. Wird der Sensor nun mit einer Frequenz

²Die verschiedenen Eigenmoden werden in den Abschnitten 3.1 und 3.2 näher beschrieben.

$f = \omega/(2\pi)$ und fester Stärke angeregt, lässt sich die nach dem Einschwingvorgang resultierende Amplitude $A(f)$ durch eine Lorentzkurve beschreiben:

$$A(f) = \frac{A_{\text{Anregung}} f_0^2}{\sqrt{(f_0^2 - f^2)^2 + \left(\frac{f_0 f}{Q}\right)^2}}. \quad (2.13)$$

Zwischen der Schwingung des getriebenen Oszillators und der Anregungsschwingung gibt es einen frequenzabhängigen Phasenversatz zwischen $0^\circ < \varphi < 180^\circ$ [8]:

$$\varphi = \arctan \left(\frac{f_{\text{Anregung}}}{Q f_0 \left(1 - \frac{f_{\text{Anregung}}^2}{f_0^2}\right)} \right). \quad (2.14)$$

Experimentell kann die Güte Q aus der Steigung der Phase berechnet werden:

$$\frac{d\varphi}{df_{\text{Anregung}}} = \frac{Q f_0 (f_0^2 + f_{\text{Anregung}}^2)}{Q^2 (f_0^2 + f_{\text{Anregung}}^2) + f_0^2 f_{\text{Anregung}}^2}. \quad (2.15)$$

Im Resonanzfall $f_{\text{Anregung}} = f_0$ gilt:

$$\frac{d\varphi}{df_{\text{Anregung}}} = \frac{2Q}{f_0}. \quad (2.16)$$

Im Folgenden soll der Einfluss der Spitzen-Proben-Wechselwirkung auf die Schwingung des Sensors mit kleinen Amplituden hergeleitet werden. Wenn die Spitze im Spitzen-Proben-Potential oszilliert, wirkt eine Kraft mit dem Kraftgradienten k_{ts} (Index ts von engl. tip-sample, dt. Spitze-Probe). Dieser Gradient kann für infinitesimal kleine Amplituden als linear angenommen werden: $F = -k_{ts} \cdot z$. Der Kraftgradient wirkt sich als Änderung der Steifigkeit der Oszillation aus und es kann deshalb eine effektive Federkonstante angenommen werden:

$$k_{\text{eff}} = k + k_{ts}. \quad (2.17)$$

Die resultierende Änderung der Resonanzfrequenz lässt sich mit einer Taylorentwicklung erster Ordnung von Gleichung (2.11) berechnen:

$$\begin{aligned} \Delta f = f - f_0 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + k_{ts}}{m_{\text{eff}}}} - \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}} \approx \\ &\approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}} + \frac{1}{2} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}} \frac{k_{ts}}{k} - \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}}, \\ \Delta f &= f_0 \frac{k_{ts}}{2k}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Da die Kraft zwischen Spitze und Probe stark nicht-linear verläuft und sich der Kraftgradient innerhalb der Spitzenoszillation um mehrere Größenordnungen ändern kann [8], wird ein gemittelter Kraftgradient bestimmt. Eine Methode hierfür ist in Ref. [42] beschrieben.

Ausgehend von der Verschiebung der Resonanzfrequenz bei einer Kraftwechselwirkung ergeben sich zwei dynamische Modi. Diese werden in den beiden folgenden Abschnitten erläutert.

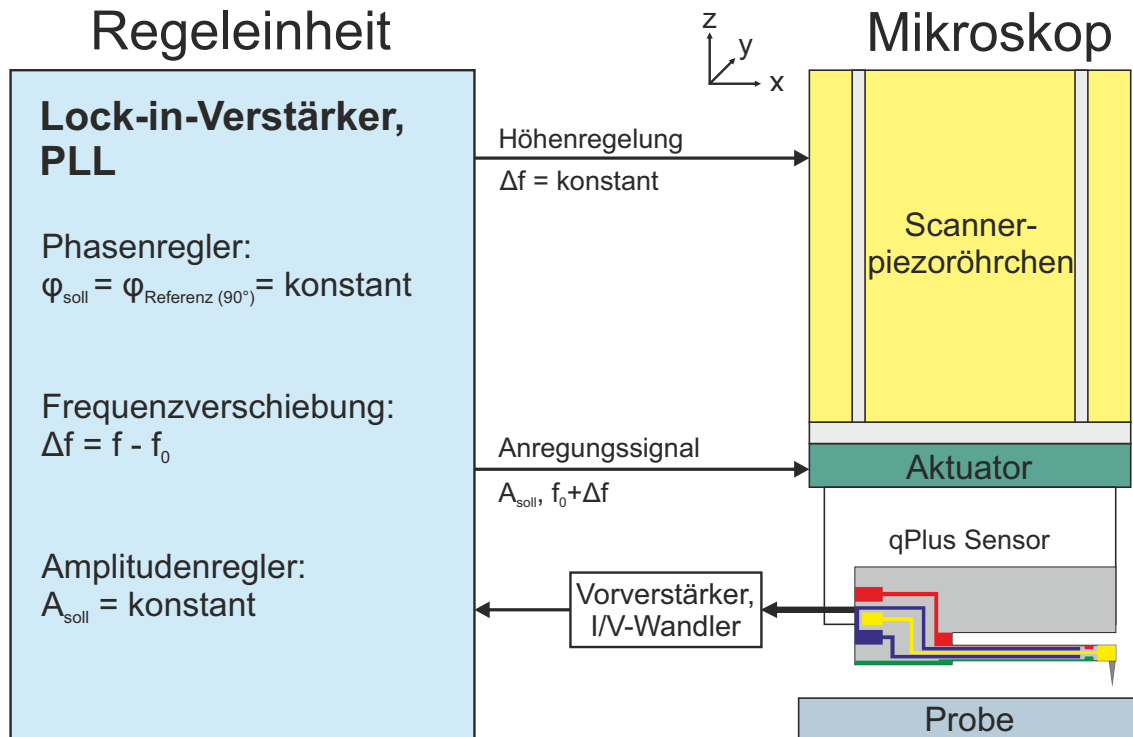


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der FM-AFM-Regelung. Mittels einer Phasenregelschleife wird die aktuelle Resonanzfrequenz bestimmt und der Sensor an dieser getrieben. Die an den Aktuator angelegte Spannung wird nachgeregelt, um die Amplitude bei einem konstanten Wert zu halten. Durch eine Höhenregelung kann der Abstand zwischen Sensor und Probe so geregelt werden, dass die Frequenzverschiebung auf einem konstanten Sollwert gehalten wird. Dies wird hier durch ein Piezoröhrchen (siehe Abschnitt 4.1.1) umgesetzt. Zeichnung nach Ref. [34].

2.3.2 Frequenzmodulations-Kraftmikroskopie und Rauschen

Im frequenzmodulierten Betriebsmodus [41] wird der Sensor immer mit seiner aktuellen Resonanzfrequenz angeregt. Mittels einer Phasenregelschleife (PLL, engl. phase locked loop) wird die Phasendifferenz zwischen dem detektierten Signal und dem anregendem Signal bei 90° gehalten. Nach Gleichung (2.14) ist damit $f_{\text{Anregung}} = f_0$ erfüllt. Typischerweise wird im frequenzmodulierten Betriebsmodus auch die Schwingungsamplitude mithilfe eines Lock-in-Verstärkers konstant gehalten. Frequenz und Amplitude der Anregung werden fortlaufend angepasst. Eine schematische Darstellung der Regelung ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

Der Sensor kann im topographischen Modus der Oberfläche folgen, indem der Spitzen-Proben-Abstand fortlaufend so nachgeregelt wird, dass die Frequenzverschiebung auf einem konstanten Sollwert gehalten wird. Alternativ kann die Frequenzverschiebung in konstanter Höhe aufgezeichnet werden.

Ein Vorteil des FM-Modus ist, dass auch in Messumgebungen mit geringer Dissipation eine hohe Messgeschwindigkeit erreicht werden kann. Bei niedriger Dämpfung benötigt der Sensor viele Schwingungszyklen, um sich auf eine veränderte Amplitu-

de einzuschwingen. Diese Einschränkung entfällt in diesem Modus [41]. Auch lassen sich dissipative und nicht-dissipative Kräfte voneinander unterscheiden, da sich erstgenannte als Erhöhung der Anregung und zweitere als Frequenzverschiebung in der Messung widerspiegeln [12].

Rauscheinflüsse im frequenzmodulierten Betrieb

Jedes Messsignal ist mit gewissen Fehlern behaftet. Diese Ungenauigkeiten werden als Rauschen bezeichnet. Die zentrale Messgröße im FM-AFM ist die Frequenzverschiebung. Die zugrunde liegende physikalische Größe ist der wirkende (mittlere) Kraftgradient. Häufig wird zur quantitativen Beschreibung des Rauschens der minimal detektierbare Kraftgradient $\delta\langle k_{ts} \rangle$ angegeben. Dabei gibt es verschiedene, stochastisch unabhängige Beiträge, welche sich quadratisch addieren [43, 44]:

$$\delta k_{ts} = \sqrt{\sum_i \delta k_{ts,i}^2}. \quad (2.19)$$

Die einzelnen Beiträge sind das thermische Rauschen $\delta k_{ts,th}$, Detektorrauschen $\delta k_{ts,det}$ und Oszillorrauschen $\delta k_{ts,osz}$ sowie die thermische Frequenzdrift $\delta k_{ts,th-drift}$.

Thermisches Rauschen

Gemäß dem Gleichverteilungssatz weist im thermischen Gleichgewicht jeder Freiheitsgrad eines Systems die Energie $\frac{1}{2}k_B T$ auf. Eine Schwingungsmode entspricht einem harmonischen Oszillator, welche thermisch zu einer Schwingung mit der Energie $\frac{1}{2}k A_{th}^2 = 1/2k_B T$ angeregt wird. Zufällige thermische Vibrationen führen zu einem Rauschen im Kraftgradienten:

$$\delta k_{ts,th} = \sqrt{\frac{4k k_B T B}{\pi f_0 A^2 Q}}. \quad (2.20)$$

B beschreibt die Bandbreite der Messung.

Detektorrauschen

Dieser Rauschbeitrag beschreibt die Ungenauigkeit in der Auslenkungsmessung des Federbalkens. Ein Maß für die Genauigkeit in der Messung der Auslenkung ist die Auslenkungsrauschdichte n_q . Diese hängt von der elektrischen Rauschdichte n_{el} und der Sensitivität S_V ab [12, 44, 45]. Die Sensitivität S_V beschreibt die generierte Ausgangsspannung V des Verstärkers pro Amplitude A . Die Auslenkungsrauschdichte ist gegeben durch:

$$n_q = \frac{n_{el}}{S_V}. \quad (2.21)$$

Die Oszillationsfrequenz weicht bei der Messung in der Regel nur wenig von der Eigenfrequenz des Sensors ab. Zwar ändert sich die Auslenkungsrauschdichte mit der Frequenz, jedoch kann sie in sehr guter Näherung im relevanten Bereich um f_0 herum als konstant angesehen werden.

Eine Ungenauigkeit in der Auslenkungsmessung bedeutet ebenfalls eine Ungenauigkeit

in der Frequenzmessung. Anschaulich lässt sich das so beschreiben, dass bei der Betrachtung eines Oszillationszyklus, beginnend mit dem Balken in der Ruhelage, nicht genau bestimmt werden kann, zu welchem Zeitpunkt die Ruhelage zum zweiten Mal (eine volle Schwingungsperiode) erreicht wird. Somit entsteht eine Ungenauigkeit in der Messung der Periodendauer und folglich der Frequenz. Für den Kraftgradienten gilt [12, 44, 45]:

$$\delta k_{ts,det} = \sqrt{\frac{8}{3}} \frac{kn_q B^{\frac{3}{2}}}{f_0 A}. \quad (2.22)$$

Oszillatorrauschen

Das sogenannte Oszillatorrauschen ergibt sich aus einer fehlerhaften Phasenmessung. Diese kommt durch das rauschbehaftete Eingangssignal zustande, weshalb der Sensor wiederum mit einer abweichenden Phase getrieben wird. Der Beitrag zum minimal detektierbaren Kraftgradienten ist gegeben durch [12, 44, 45]:

$$\delta k_{ts,osz} = \frac{\sqrt{2B} kn_q}{AQ}. \quad (2.23)$$

Das Oszillatorrauschen kommt besonders bei geringen Güten zum Tragen [46].

Frequenz-Drift-Rauschen

Ein weiterer Rauschbeitrag entsteht durch eine fehlende Stabilität der Eigenfrequenz der Sensorschwingung. In der Praxis ändert sich f_0 über die Zeit, wobei Schwankungen in der Temperatur dazu grundlegend beitragen. In Referenz [12] (Abschnitt II B 4 + 5) wird zunächst abgeschätzt, wie sich eine konstante Frequenzdrift auf die spektrale Rauschdichte des Frequenz-Drift-Rauschens $n_{\Delta f \text{ Drift}}$ auswirkt. Dabei ergibt sich, dass diese mit der Wurzel der Aufnahmezeit τ einer Messung, der Frequenzdriftrate r sowie invers zur Modulationsfrequenz f_{mod} skaliert:

$$n_{\Delta f \text{ Drift}} = \frac{r \sqrt{\tau}}{\pi f_{\text{mod}}}. \quad (2.24)$$

Diese $1/f_{\text{mod}}$ Abhängigkeit zeigt sich als $1/f$ -Rauschen in der spektralen Leistungsdichte. Für eine Aufnahme mit N Messpunkten, welche mit der durch die Bandbreite definierten maximalen Geschwindigkeit aufgenommen wurde ($\tau \approx N/B$, mit $B \gg 1/\tau$), ergibt sich für das Rauschen ein Beitrag

$$\delta k_{ts,drift} \approx \frac{2krN}{f_0 \pi B}. \quad (2.25)$$

Während sich die anderen Rauschbeiträge durch Reduzierung der Bandbreite und Erhöhung der Messzeit beliebig verringern ließen, erfordert die Frequenzdrift eine Mindestmessgeschwindigkeit.

Ursache für Frequenzdrift sind Schwankungen der Temperatur. Wie sich die Frequenz

eines Sensors mit der Temperatur ändert, ist vom Material und dem Temperaturbereich abhängig. Für Quarzsensoren ergibt sich nahe der Umschlagstemperatur T_p ein quadratisches Verhalten [12]:

$$\delta f_{\text{Sensor}} = -\chi(T - T_p)^2 f_0, \quad (2.26)$$

wobei χ eine Materialkonstante ist, welche für Quarz $\chi = 35 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-2}$ beträgt. T_p lässt sich für Quarzsensoren durch die Schnittrichtung des Kristalls beeinflussen und beträgt $T_p = 298 \text{ K}$ für qPlus-Sensoren [12].

Um den Fehler in der Messung des Kraftgradienten zu bestimmen, muss die Frequenzänderung über die Messdauer τ gemittelt und mit $2\frac{k}{f_0}$ multipliziert werden:

$$\langle \delta k_{\text{ts,th-drift}} \rangle = -2k\chi \frac{1}{\tau} \int_0^\tau [(T(t) - T_p)^2 - (T(0) - T_p)^2] dt. \quad (2.27)$$

Wird von dem einfachen Fall ausgegangen, dass die Temperatur, mit einer während der Messzeit konstanten Änderungsrate r_T , von der Anfangstemperatur T_0 wegdriftet, ergibt dies einen Rauschbeitrag von

$$\delta k_{\text{ts,th-drift}} = -2k\chi \left(\frac{1}{3} r_T^2 \tau^2 + (T_0 - T_p) r_T \tau \right). \quad (2.28)$$

Für den Temperaturbereich von 4 K bis 300 K haben Hembacher et al. [47] durch Messungen empirisch einen Zusammenhang gefunden, welcher sich für qPlus-Sensoren gut durch

$$\delta f_{\text{Sensor}} \approx -0,00081 [1 + \cos(\pi T/T_p)] f_0 \quad (2.29)$$

nähern lässt. Ein ähnliches Verhalten bei Nadel-Sensoren wurde von An et al. [48] beobachtet.

Bei Raumtemperatur ist eine thermische Frequenzdrift kaum zu vermeiden und spielt besonders bei Längsmoden³ aufgrund deren sehr hohen Steifigkeit eine Rolle. Jedoch kann auch bei kryostatischen Temperaturen dieser Beitrag nicht ignoriert werden: Temperaturschwankungen ergeben sich zum Beispiel durch Änderungen des Atmosphärendrucks und folglich des Siedepunkts des verwendeten Kühlmittels.

Signal-Rausch-Verhältnis

Die finale Abbildungsqualität wird jedoch letztlich nicht einzig durch das zuvor beschriebene FM-AFM-Rauschen, sondern durch das Signal-Rausch-Verhältnis (engl. signal-to-noise-ratio, SNR) bestimmt. Es ist also wichtig, das Rauschen zu verringern, aber auch eine möglichst hohe Sensitivität zu erreichen. Das thermische Rauschen kann durch eine hohe Güte reduziert werden. Bei Raumtemperaturmessungen bildet es oft den Hauptrauschbeitrag. Um das Detektorrauschen zu reduzieren, ist eine geringe Auslenkungsrauschdichte wichtig, welche durch eine niedrige parasitäre Kapazität zwischen Sensor und Verstärker minimiert werden kann [49]. Die Bandbreite hat ebenfalls einen signifikanten Einfluss, kann jedoch in der Praxis, insbesondere aufgrund des Frequenz-Drift-Rauschens, nicht beliebig klein gewählt werden. Das Oszillatorrauschen

³Für die theoretische Beschreibung der Längsmode siehe Abschnitt 3.2.

spielt durch die im Vergleich zu Silizium-Sensoren hohe Güte von qPlus-Sensoren eine untergeordnete Rolle. Das Frequenz-Drift-Rauschen wird bei hoher Steifigkeit relevant, wie es bei der Längsmoden der Fall ist. Um diesen Beitrag zu minimieren, sollten eine ausreichend hohe Messgeschwindigkeit gewählt und Temperaturschwankungen soweit wie möglich verringert werden. Die Amplitude spielt sowohl für das Rauschen als auch für das Signal eine wichtige Rolle. Kleine Amplituden wirken sich zwar negativ auf das thermische Rauschen sowie Oszillator- und Detektorrauschen aus, sind jedoch wichtig für eine hohe Sensitivität gegenüber den kurzreichweitigen Kräften [8]. Berechnungen zeigen, dass für atomar aufgelöste Messungen in UHV-Umgebungen Amplituden in der Größenordnung der Abklinglänge ($A_{\text{optimal}} = 1,545 \cdot \lambda$) der kurzreichweitigen Wechselwirkung in Ultrahochvakuumumgebungen ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis erzielen [12, 45]. Bei Messungen an Luft spielt zudem, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, die Bedeckung der Oberfläche durch Wassermoleküle eine wichtige Rolle. Hier hat sich gezeigt, dass eine Oszillation innerhalb der untersten geordneten Wasserschicht, ohne dass die Spitze diese in jedem Oszillationszyklus durchbrechen muss, sinnvoll ist [37]. Folglich werden ultrahochauflösende Messungen oft mit Amplituden im Bereich $50 \text{ pm} < A < 100 \text{ pm}$ durchgeführt.

2.3.3 Amplitudenmodulations-Kraftmikroskopie

Im amplitudenmodulierten Modus (AM-AFM) wird der Sensor mit einer konstanten Anregungsamplitude und festen Frequenz f_{Anregung} angeregt. Meist wird eine Anregungsfrequenz nahe der Resonanzfrequenz f_0 gewählt. Tritt nun eine Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe auf, ändert sich, wie zuvor beschrieben, die Resonanzfrequenz des Sensors. Liegt die Anregungsfrequenz nun näher an der neuen Resonanzfrequenz, so resultiert dies bei gleicher Anregungsstärke in einer größeren Amplitude, entfernt sich die Anregungsfrequenz von f_0 , so resultiert dies in einer kleineren Amplitude.

Typischerweise wird in diesem Modus der Sensor beziehungsweise die Spitze schrittweise zur Probe angenähert, bis ein festgelegter Amplitudenwert erreicht ist. Im topographischen Modus wird die Amplitude durch Anpassung der Sensorhöhe mittels einer Regelschleife konstant gehalten. Alternativ kann die Amplitudenänderung betrachtet werden, während die z -Position des Sensors unverändert bleibt.

2.3.4 Laterale Rasterkraftmikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie ist die Oszillationsrichtung entscheidend dafür, welche Kräfte vornehmlich detektiert werden. Für die Abstandsregelung des Sensors ist eine Schwingung senkrecht zur Oberfläche notwendig⁴. Um ein umfassenderes Bild oder Verständnis von Oberflächen generieren zu können, sind jedoch auch laterale Kräfte von Interesse. Diese wirken parallel zur Oberfläche und sind durch vertikale Moden nur indirekt zugänglich. Um sie zu bestimmen, kann mithilfe mehrerer Messungen in verschiedenen Abständen zur Probe eine Potentiallandschaft berechnet und anschließend

⁴Die laterale Wechselwirkung kann nicht für die Abstandsregelung zwischen Spitze und Probe verwendet werden, weshalb zusätzlich eine vertikale Mode oder Tunnelstrommessung benötigt wird.

die laterale Änderung bestimmt werden [9]. In vielen Fällen wird jedoch eine direkte Bestimmung der lateralen Wechselwirkungen bevorzugt. Dazu wird eine Schwingung mit Spitzenbewegung parallel zur Oberfläche benötigt. Diese Methode wird als laterale Rasterkraftmikroskopie (engl. lateral force microscopy, LFM) bezeichnet. Meist wird dabei die Spitzen-Proben-Wechselwirkung im FM-Modus detektiert, jedoch ist, wie in Abschnitt 6.2.2 beschrieben, auch ein Betrieb mit Amplitudenmessung möglich. Eine technische Umsetzung mit einem qPlus-Mikroskop sowie die Auswertung der detektierten lateralen Frequenzverschiebung sind in Ref. [50] beschrieben.

2.3.5 Multimodale und biaxiale Messung

Je nach Experiment und Versuchsaufbau können mehrere Schwingungsmoden miteinander kombiniert werden. Bei weichen Cantilevern besteht beispielsweise die Gefahr, dass bei kleinen Amplituden die attraktiven Kräfte die Rückstellkraft des Sensors übersteigen und der Sensor unkontrolliert auf die Probenoberfläche springt („jump-to-contact“). Gleichzeitig sind kleine Amplituden erstrebenswert, um sensitiv gegenüber den kurzreichweitigen Kräften zu sein. Eine Lösung hierfür ist, in der ersten Biegemode⁵ eine große Amplitude zu wählen und mit einer kleinen Amplitude in einer höheren Mode zu kombinieren. Eine Beschreibung der Entwicklungshistorie der Multi-Frequenz-Rasterkraftmikroskopie kann in Ref. [51] gelesen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter anderem die erste und zweite Biegemode simultan verwendet. Die einzelnen Moden können grundsätzlich unabhängig voneinander angeregt und detektiert werden. Jedoch ist die Spitzenbewegung durch eine Superposition der beiden Moden gegeben, weshalb dennoch ein Einfluss auf die Messung der einzelnen Moden entsteht. Der bimodale Betrieb sowie der gegenseitige Einfluss beider Moden in Abhängigkeit der Einzelamplituden werden in Abschnitt 6.1 sowie Ref. [52] behandelt.

Eine praktische Anwendung einer Kombination der ersten beiden Biegemoden eines qPlus-Sensors wird in Ref. [34] in Form eines „Lichtfeld-induzierten Rasterkraftmikroskops“ vorgestellt. Eine andere Anwendung eines multimodalen Betriebs ist die Kombination von AFM und LFM. Hierfür sind zwei Schwingungsmoden mit senkrecht zueinander stehender Bewegungsrichtung der Spitze notwendig. Silizium-Cantilever können dies durch eine torsionale Mode [9, 53] in Kombination mit einer oder mehreren Biegemoden realisieren. Bisher wurden qPlus-Sensoren nahezu ausschließlich in der ersten Biegemode angeregt. Eine Kombination von LFM mit AFM wurde deshalb bisher nicht untersucht. Jedoch wurden bereits LFM-Daten bereits mit qPlus-Sensoren gemessen, indem die Tunnelmikroskopie der Abstandsregelung diente.

Ein Ansatz, eine laterale und eine vertikale Schwingung bei einem qPlus-Sensor zu kombinieren, wurde von Yamada et al. [54] vorgestellt, indem ein Sensor mit langer Spitze in der ersten und zweiten Biegemode bimodal angeregt wird. Wie in Abschnitt 3.1.2 angesprochen wird, ist eine Besonderheit der zweiten (und höheren) Biegemode gegenüber der Grundmode, dass die Biegelinie sich durch die Größe der Spitze stark beeinflussen lässt [55]. Die n -te Biegemode weist $n - 1$ Knotenpunkte auf, also Punkte, an denen die Biegelinie die Ruhelage schneidet und somit die Sensorauslenkung 0

⁵Für die theoretische Beschreibung der Biegemoden siehe Abschnitt 3.1.

ist. Mit zunehmender Dicke oder Länge der Spitze verschiebt sich die Knotenposition in Richtung Balkenende⁶. Durch eine geschickte Wahl der Spitzenlänge lässt sich die Knotenposition genau zum Balkenende verschieben, wodurch die vertikale Auslenkung der Spitze verschwindet, jedoch die horizontale Spitzenbewegung maximal wird. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass sie sich ohne besondere Anpassung für die meisten qPlus-Mikroskope übernehmen lässt, nachteilig dabei ist jedoch, dass es sehr aufwändig ist, die exakte Spitzenlänge zu erreichen, und eine sehr lange Spitze notwendig ist. Um AFM und LFM zu kombinieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit die erste Biegemode mit der Längsmode kombiniert, da die Auslenkungsrichtungen beider Moden senkrecht zueinander sind. In den Abschnitten 3.1 und 3.2 sind die Biege- und Längsmoden beschrieben sowie deren Sensitivität in den Abschnitten 3.4.1-3.4.2. Um die Längsmode detektieren zu können, waren Anpassungen im experimentellen Aufbau und an der Elektrodenkonfiguration der Sensoren notwendig, welche in den Abschnitten 3.4 und 3.5.2 beschrieben werden. Es werden dazu die theoretischen Grundlagen der Schwingungseigenschaften in den Abschnitten 3.1-3.2 sowie die Sensitivität in den Abschnitten 3.4.1-3.4.2 beschrieben. Die Kombination der ersten beiden Biegemoden unter Umgebungsbedingungen wird in Abschnitt 6.1 behandelt. In Abschnitt 6.2 wird gezeigt, dass die erste Längsmode für FM-AFM-Messungen verwendet werden kann, und es wird die Umsetzung simultaner AFM-, LFM- und STM-Messungen mit einem qPlus-Mikroskop demonstriert.

⁶Durch diese Verschiebung können Knotenpunkte auch „hinter“ dem Balkenende liegen und sind damit nur noch theoretisch vorhanden (vergleiche Abschnitt 3.1).

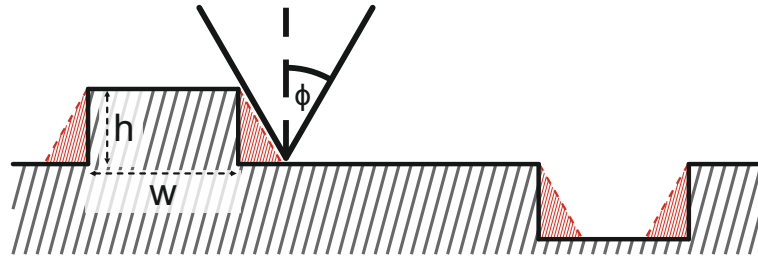


Abbildung 2.4: Reduzierte schematische Darstellung des Faltungseffekts durch die Spitzenform. Bei der Abbildung der Topographie werden beispielsweise Stufenkanten durch die Form der Spitze verfälscht wiedergegeben. Grafik entnommen aus Ref. [56].

2.3.6 Abbildungsfehler durch Spitzenform

Rasterkraftmikroskope haben sich aufgrund ihres hohen räumlichen Auflösungsvermögens etabliert und erreichen auch an Luft eine atomare Auflösung. Jedoch ist bei der topographischen Abbildung einer Oberfläche eine weitere Messungenauigkeit zu beachten, welche unabhängig vom zuvor in Abschnitt 2.3.2 diskutierten FM-AFM Rauschen ist: Werden beispielsweise Oberflächen mit Stufen topographisch abgebildet, nimmt die Spitzengeometrie an Bedeutung zu. In Abbildung 2.4 ist eine schematische Darstellung einer kegelförmigen Spitze auf einer Oberfläche mit einer rechteckigen Erhöhung und Vertiefung abgebildet. Wenn die Spitze über eine solche Stufe rastert, so können hintere Spitzenatome näher an Kante liegen als das Frontatom und maßgeblich zur Wechselwirkung beitragen. Als Resultat beschreibt die abgebildete Oberfläche eine Faltung aus Spitzenform und tatsächlicher Topographie. Daraus folgt unter anderem eine Verbreiterung oder ein Ausschmieren der Kante und somit eine vergrößerte Abbildung konkaver Strukturen wie Materialanhäufungen und eine Verkleinerung konvexer Strukturen wie Vertiefungen [57, 58]. In diesem Beispiel ist die Querschnittsfläche der Erhöhung oder der Vertiefung mit Höhe h und Breite w vergrößert oder verkleinert abgebildet:

$$A = hw \pm h^2 \tan(\phi). \quad (2.30)$$

Der Öffnungswinkel ϕ führt zu einer Abweichung von $\pm h^2 \tan(\phi)$. Erweitert man diese Beschreibung auf die dritte Dimension, ergibt sich für zylindrische Strukturen das Volumen

$$V = \pi h \left(\frac{w}{2} \pm \frac{h}{2} \tan(\phi) \right)^2 \quad (2.31)$$

mit der Abweichung $\pm \pi h \cdot \left(w \cdot \tan(\phi) + \frac{1}{4} h \cdot \tan^2(\phi) \right)$. Der Messfehler hängt vom Öffnungswinkel ab und lässt sich durch eine möglichst scharfe Spitze (kleiner Öffnungswinkel) reduzieren, wohingegen bei stumpfen Spitzen ein „Ausschmieren“ der abgebildeten Oberflächentopographie zu erwarten ist. Auch verringert sich der relative Fehler, wenn Strukturen mit geringerer Höhe und größerer Fläche betrachtet werden.

Spitzeninduzierte Messartefakte an Stufenkanten werden insbesondere in Kapitel 5 eine gewichtigere Rolle spielen, da hier die Topographie einer Kaliumbromidoberfläche quantitativ ausgewertet wurde.

3 Physikalische Eigenschaften eines Federbalkens und Aufbau, Detektion und Anregung eines qPlus-Sensors

In diesem Kapitel werden detailliert der qPlus-Sensor, dessen Eigenschaften und Vibrationsmoden diskutiert, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden. In Abschnitt 3.1 werden die Biegemoden, in 3.2 die Längsmoden allgemein für einen Federbalken beschrieben. Der in dieser Arbeit verwendete qPlus-Sensor wird in Abschnitt 3.3 beschrieben. Dabei wurden verschiedene Modelle verwendet. Diese unterscheiden sich in den Abmessungen und in der zur piezoelektrischen Detektion der Schwingung benötigten Elektrodenkonfiguration, welche in Abschnitt 3.4 näher beschrieben werden. Das piezoelektrische Signal wird durch einen Stromspannungswandler verstärkt. Die verwendeten Verstärkeraufbauten werden in Abschnitt 3.5 beschrieben. Der Sensor kann mit verschiedenen Methoden angeregt werden. Diese werden in Abschnitt 3.6 behandelt. Abschließend wird in Abschnitt 3.7 auf die verwendeten Spitzenmaterialien eingegangen.

3.1 Biegemoden eines Federbalkens

Als Biegemode werden die Moden bezeichnet, bei denen sich der Balken transversal zu seiner Längsachse verbiegt. Die Biegemoden sollen des Weiteren auch mit „1F-Mode“ (engl. flexural mode) für die erste Biegemode (auch als „Grundmode“ bezeichnet) abgekürzt werden, „2F-Mode“ für die zweite Mode und so weiter. Für die Beschreibung der Biegemoden soll ein Sensor, bestehend aus einem einzelnen Balken (ohne Spitze),

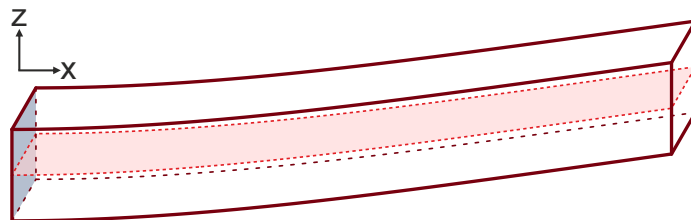


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Federbalkens, ausgelenkt in der ersten Biegemode. Das linke Ende wird als fixiert angenommen (graue Fläche). Die transparente rote Fläche ist die Mittelfläche des Balkens. Diese steht senkrecht zur Auslenkung in \hat{z} -Richtung.

wie in Abb. 3.1 dargestellt, betrachtet werden. Der Balken zeigt in die \hat{x} -Richtung (Richtung der Länge) und ist bei $x=0$ fixiert. Die Auslenkung des Balkens erfolgt in die \hat{z} -Richtung.

Die mathematische Beschreibung folgt der Euler-Bernoulli-Balkentheorie, hergeleitet nach Ref. [5] (*APPENDIX F*). Folgende Annahmen und Näherungen werden getroffen: Der Balken hat einen homogenen, rechteckigen Querschnitt, die Balkenlänge ist deutlich größer als seine Breite oder Höhe und die betrachteten Auslenkungen sind viel kleiner als die Balkenabmessungen. Des Weiteren wird angenommen, dass keine zusätzliche externe Kraft in Richtung der Balkenhauptachse wirkt¹.

Die verschiedenen Biegemoden können aus der orts- und zeitabhängigen Differentialgleichung (kurz DGL) (3.1) [5, 59] und den Randbedingungen berechnet werden. Die Auslenkungsrichtung sei im Folgendem als \hat{z} -Richtung definiert, die Längsrichtung des Balkens als \hat{x} -Richtung:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{Eh^2}{12\rho} \frac{d^4 z}{dx^4} = 0. \quad (3.1)$$

E beschreibt hierbei das Elastizitätsmodul (auch Young Modulus) $7,87 \cdot 10^{11}$ N/m für Quarz [60], h die Höhe/Dicke (Balkenausdehnung in \hat{z} -Richtung) und ρ die Dichte des Balkenmaterials $2,65$ g/cm³ für Quarz [61].

Die Differentialgleichung kann durch Trennung der Variablen gelöst werden:

$$z(x, t) = z(x) \cdot A(t). \quad (3.2)$$

Mit der Lösung für einen harmonischen Oszillator mit Amplitude A , Eigenkreisfrequenz ω_0 und Phasenversatz φ

$$A(t) = A \cdot \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (3.3)$$

und

$$\frac{d^2}{dt^2} A(t) = -\omega_0^2 A(t) \quad (3.4)$$

ergibt sich aus Gleichung (3.1) für den ortsabhängigen Teil der DGL

$$\frac{Eh^2}{12\rho} \frac{d^4 z}{dx^4} - \omega_0^2 z = 0. \quad (3.5)$$

Mit dem Exponentialansatz ergeben sich mehrere Lösungen $\Phi_i(x)$. Sie beschreiben die Biegelinie der i -ten Mode, welche durch die Eigenwerte α_i definiert sind. Die nicht normierten Einzellösungen $\Phi_i^*(x)$ der ortsabhängigen DGL (3.5) sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \Phi_i^*(x) &= (\sin\alpha_i + \sinh\alpha_i) \left(\cos\frac{\alpha_i}{L}x - \cosh\frac{\alpha_i}{L}x \right) \\ &\quad - (\cos\alpha_i + \cosh\alpha_i) \left(\sin\frac{\alpha_i}{L}x - \sinh\frac{\alpha_i}{L}x \right) \end{aligned} \quad (3.6)$$

mit den Eigenwerten

$$\alpha_i^4 = \frac{12\rho\omega_i^2 L^4}{Eh^2}. \quad (3.7)$$

¹Die im biaxialen Betrieb unter Verwendung der Längsmode auftretenden Kräfte sind sehr klein und können daher vernachlässigt werden.

Die Normierung der Biegelinie ist gegeben durch $\Phi(x) = \Phi^*(x)/\Phi^*(L)$.

Die Eigenwerte ergeben sich aus den Randbedingungen und bestimmen die Form der Biegelinie $\Phi_i(x)$. Für einen einzelnen Sensorbalken werden vereinfacht folgende Bedingungen angenommen [5, 59]:

1. Der Balken ist an einem Ende ($x = 0$) fixiert:

$$\Phi(0) = 0. \quad (3.8)$$

2. Der Balken ist an einer unendlich steifen Masse befestigt. Die Balkenhauptachse steht dabei senkrecht zur Fixierung:

$$\frac{d\Phi(0)}{dx} = 0. \quad (3.9)$$

3. Das Drehmoment am freien Balkenende ($x = L$) verschwindet:

$$\frac{d^2\Phi(L)}{dx^2} = 0. \quad (3.10)$$

4. Es wirkt keine externe Kraft am Balkenende:

$$\frac{d^3\Phi(L)}{dx^3} = 0. \quad (3.11)$$

Daraus ergeben sich folgende Eigenwerte (für die ersten drei Biegemoden):

$$\alpha_1 = 1.875$$

$$\alpha_2 = 4.694$$

$$\alpha_3 = 7.855$$

Die zeitabhängige Schwingung $b(x, t)$ mehrerer Biegemoden ergibt sich als Überlagerung der Einzelmoden:

$$z(x, t) = b(x, t) = \sum_i \Phi_i(x) \cdot A_i \cdot \cos(\omega_i t + \varphi_i), \quad (3.12)$$

mit Phasenversatz φ_i . Eine schematische Darstellung der ersten drei Biegelinien wird in Abb.3.2 gezeigt. Höhere Biegemoden weisen Knotenpunkte auf. Die n -te Biegelinie hat $n-1$ solcher Nullstellen. In Ref. [62] und Ref. [59] wird gezeigt, dass die Moden zueinander orthogonal sind.

3.1.1 Eigenfrequenzen und dynamische Steifigkeit der Biegemoden

Die Eigenfrequenzen der Biegemoden lassen sich aus den Abmessungen des Balkens, dem Elastizitätsmodul und den zugehörigen Eigenwerten nach Gleichung (3.7) berechnen

$$f_i = \frac{\omega_i}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{Eh^2}{12\rho L^4}} \cdot \alpha_i^2. \quad (3.13)$$

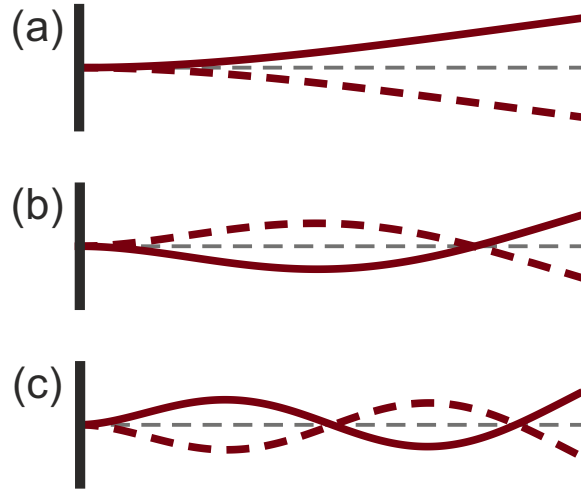


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der (a) ersten, (b) zweiten und (c) dritten Biegelinie. Der Balken ist am linken Ende fixiert und kann am rechten Ende frei schwingen. Die n -te Biegelinie weist dabei $n - 1$ Knotenpunkte auf.

Die Verhältnisse der Eigenfrequenzen entsprechen demnach den Verhältnissen der quadrierten Eigenwerte

$$\frac{f_i}{f_j} = \frac{\alpha_i^2}{\alpha_j^2}. \quad (3.14)$$

Die statische Federkonstante, also die Proportionalitätskonstante zwischen Auslenkung und einer statischen Kraft am Balkenende, ist für einen Balken mit Breite b gegeben durch [5]:

$$k_{\text{statisch}} = \frac{Ebh^3}{4L^3}. \quad (3.15)$$

Bei einer dynamischen Schwingung unterscheiden sich die Steifigkeiten der einzelnen Moden untereinander und weichen teils deutlich von der statischen Steifigkeit ab. Man spricht hier von dynamischer Steifigkeit. Eine gängige Methode zur Bestimmung der dynamischen Federkonstante ist es, die in einer Feder gespeicherte Energie $E = 1/2kA^2$ mit der Energie der Vibrationsmode gleichzusetzen [55, 59, 63]. Die Energie des Balkens setzt sich aus dem potentiellen und dem kinetischen Anteil zusammen:

$$\frac{1}{2}k_{\text{dynamisch}}A^2 = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}. \quad (3.16)$$

Diese Formel kann nun nach der dynamischen Federkonstanten aufgelöst werden. Eine ausführliche Herleitung hierfür steht im Anhang A.1. Es wird gezeigt, dass für die dynamische Steifigkeit k_i der i -ten Biegemode gilt:

$$k_i = \frac{2}{A_i^2}(E_{\text{kin},i} + E_{\text{pot},i}) = \frac{Ebh^3}{12} \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4 \int_0^L \Phi_i(x)^2 dx. \quad (3.17)$$

Nach dieser Rechnung ist die dynamische Steifigkeit der Grundmode um 3,0% höher, weshalb die statische Steifigkeit meist als ausreichende Approximation erachtet wird.

Ist die Steifigkeit einer Mode bekannt, lassen sich die Werte der anderen Moden mit Hilfe der Eigenwerte einfach bestimmen:

$$\frac{k_i}{k_j} = \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_j} \right)^4. \quad (3.18)$$

3.1.2 Einfluss der Spitze auf die Biegemoden

In der bisherigen Betrachtung der Biegemoden wurde ein einfacher Balken angenommen, die Spitze des Kraftsensors jedoch vernachlässigt. In Ref. [55] wird unter anderem für die erste und zweite Biegemode gezeigt, wie Länge und Durchmesser einer Wolfram-Spitze sich auf die dynamische Steifigkeit auswirken. Die Autoren folgerten, dass der Einfluss auf die Grundmode vergleichsweise gering ist, jedoch in der zweiten Biegemode fundamental sein kann. So wurde berechnet, dass sich die Knotenposition (Nullstelle der Biegelinie) bei zunehmender Spitzengröße in Richtung der Balkenhauptachse verschiebt. Für sehr große Spitzen kann diese sogar „hinter“ dem Balkenende liegen, also nur noch theoretisch existieren. Liegen Balkenende und Knotenposition eng beieinander, bedeutet dies eine vergleichsweise starke Verbiegung des Balkens, bei geringer Auslenkung an der Spitzenposition. Die dynamische Steifigkeit nimmt in diesem Fall zu, bis hin zu dem Extremfall, dass Balkenende und Knotenposition übereinstimmen. In diesem Fall ist eine verschwindende Auslenkung am Balkenende und eine unendlich hohe Steifigkeit die Folge. Gleichzeitig folgt eine Rotation der Spitze um ihren Aufhängepunkt. Bei Amplituden im (Sub-)Angstrom-Bereich ist diese Bewegung äquivalent zu einer lateralen Oszillation.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei Messungen mit der zweiten Biegemode versucht, durch Wahl einer möglichst kleinen und leichten Spitze diesen Einfluss so weit wie möglich zu vermeiden.

3.2 Längsmoden eines Federbalkens

Neben den zuvor diskutierten Vibrationsmoden können Balken ebenso in einer Streck- oder Stauchbewegung ausgelenkt werden. Diese Längsmoden werden im weiteren Verlauf der Arbeit auch mit „LE-Mode“ (engl. length extensional mode) abgekürzt. Die Auslenkungsrichtung soll analog zu Abschnitt 3.1 in die \hat{z} -Richtung definiert werden. Dementsprechend zeigt auch die Balkenhauptachse in die \hat{z} -Richtung. Die Eigenschaften der Längsmoden sollen im Folgenden für rechteckige Balken mit konstantem Querschnitt hergeleitet werden.

3.2.1 Herleitung der Längsschwingung mithilfe der Wellengleichung für longitudinale Schwingungen

Die Längsschwingung eines Federbalkens erfüllt die Wellengleichung für longitudinale Schwingungen. Die Auslenkung eines Balkensegments wird durch $\delta z(z, t)$ beschrieben:

$$\rho \frac{d^2}{dt^2} \delta z(z, t) = E \frac{d^2}{ds^2} \delta z(z, t). \quad (3.19)$$

3 Eigenschaften eines qPlus-Sensors

Durch Separation der Variablen (Ortsanteil: Streckfunktion $\Theta(z)$)

$$\delta z(z, t) = \Theta(z) \cdot A(t) \quad (3.20)$$

und der Lösung für einen harmonischen Oszillator ($A(t) = A \cos(\omega_0 t + \varphi)$) und der Schallgeschwindigkeit $c = \sqrt{E/\rho}$ ergibt sich für den (nicht normierten) ortsabhängigen Teil:

$$\Theta^*(z) = C_1 \sin\left(\frac{\omega_0}{c} z\right) + C_2 \cos\left(\frac{\omega_0}{c} z\right). \quad (3.21)$$

Diese Streckfunktion beschreibt, wie weit jedes Balkensegment bei Schwingung aus der Ruhelage ausgelenkt wird. Für den qPlus-Sensor gelten hierbei folgende zwei Randbedingungen:

1. Der Sensor ist an einem Ende fixiert:

$$\delta z(z = 0, t) = 0. \quad (3.22)$$

2a. Am freien Ende wirkt keine Kraft:

$$EA_Q \frac{d}{dz} \delta z(z = L, t) = 0, \quad (3.23)$$

mit Querschnittsfläche $A_Q = hb$.

Wenn am freien Ende des Sensors eine Spitze angebracht ist, so verschwindet die am freien Ende wirkende Kraft nicht, sondern entspricht der Trägheitskraft der Spitzenmasse M . Die zweite Randbedingung muss dementsprechend umformuliert werden:

2b. Die am freien Ende wirkende Kraft ist gleich der Trägheitskraft der Spitzenmasse:

$$EA_Q \frac{d}{dz} \delta z(z = L, t) = -M \frac{d^2}{dt^2} \delta z(z = L, t). \quad (3.24)$$

Diese Randbedingung nähert die Spitze als punktförmig beziehungsweise als Balkensegment ohne Ausdehnung in \hat{z} -Richtung am Ende des Sensorbalkens.

Aus der ersten Randbedingung ergibt sich für die allgemeine Streckfunktion (siehe Gleichung (3.21)), dass $C_2 = 0$ ist, weshalb folgt:

$$\Theta^*(z) = C_1 \sin\left(\frac{\omega_0}{c} z\right). \quad (3.25)$$

Für die normierte Streckfunktion ($\Theta(z) = \Theta^*(z)/\Theta^*(L)$) folgt:

$$\begin{aligned} \Theta(z) &= \sin\left(\frac{\omega_0}{c} z\right) \cdot \frac{1}{C_1 \sin\left(\frac{\omega_0}{c} L\right)} \\ \Theta(z) &= \sin\left(\frac{\lambda}{L} z\right) \cdot \frac{1}{\sin(\lambda)}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Hierbei ist λ der Eigenwert der Längsmode

$$\lambda = \frac{\omega_0 L}{c}. \quad (3.27)$$

Dieser wird durch die zweite Randbedingung bestimmt. Die Schwingung ist somit gegeben durch²:

$$\begin{aligned} \delta z(z, t) &= A \sin\left(\frac{\lambda}{L} z\right) \cos(\omega_0 t) \frac{1}{\sin(\lambda)} \\ &= A \sin\left(\frac{\lambda}{L} z\right) \cos\left(\frac{\lambda c}{L} t\right) \frac{1}{\sin(\lambda)}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Eigenwerte der Längsmode ohne Spitze

Durch die zweite Randbedingung definiert sich der Eigenwert λ . Für den Fall ohne Spitze muss die Gleichung (3.23) (Randbedingung 2a) erfüllt sein:

$$EA_Q \frac{d}{dz} \delta z(z = L, t) = EA_Q A(t) \cdot \frac{\lambda}{L} \cos(\lambda) \frac{1}{\sin(\lambda)} = 0. \quad (3.29)$$

Daraus folgt

$$\cos(\lambda) = 0. \quad (3.30)$$

Für die Eigenwerte gilt:

$$\lambda = \frac{(2n-1)\pi}{2}. \quad (3.31)$$

Die Eigenwerte höherer Moden sind in dieser Arbeit jedoch nicht näher von Interesse, da einzig die erste LE-Mode verwendet wird.

Eigenwerte der Längsmode mit Spitze

Wird die Spitzenmasse nicht vernachlässigt, so ergibt sich aus der zugehörigen Randbedingung (2b) (siehe Gleichung (3.24)):

$$\begin{aligned} EA_Q \frac{d}{dz} \delta z(z = L, t) &= -M \frac{d^2}{dt^2} \delta z(z = L, t) \\ EA_Q \cdot A \frac{d}{dz} \sin\left(\frac{\lambda}{L} z\right) \Big|_{z=L} \cos\left(\frac{\lambda c}{L} t\right) \frac{1}{\sin(\lambda)} &= -M \cdot A \sin\left(\frac{\lambda}{L} z\right) \Big|_{z=L} \frac{d^2}{dt^2} \cos\left(\frac{\lambda c}{L} t\right) \frac{1}{\sin(\lambda)} \\ EA_Q \cdot \frac{\cos(\lambda)}{\sin(\lambda)} \left(\frac{\lambda}{L}\right) \cos\left(\frac{\lambda c}{L} t\right) &= -M \cdot \frac{\sin(\lambda)}{\sin(\lambda)} \cos\left(\frac{\lambda c}{L} t\right) \cdot \left(-\left(\frac{\lambda c}{L}\right)^2\right) \\ EA_Q \cot(\lambda) \left(\frac{\lambda}{L}\right) &= M \left(\frac{\lambda c}{L}\right)^2 \\ \cot(\lambda) &= M \frac{1}{EA_Q} \frac{\lambda c^2}{L} \end{aligned}$$

²für $\varphi = 0$.

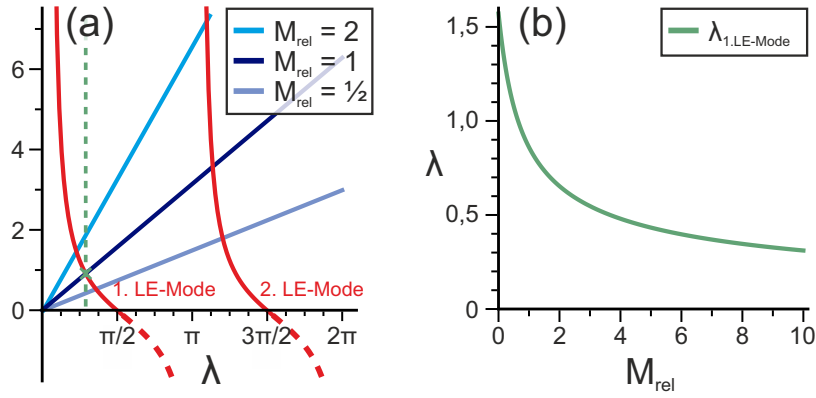


Abbildung 3.3: Darstellung der Eigenwerte der LE-Mode und deren Abhängigkeit von der Spitzenmasse. (a) Die Schnittpunkte zwischen $\cot(\lambda)$ und $M_{\text{rel}}\lambda$ (grün markiert für $M_{\text{rel}} = 1$) entsprechen dem spitzenabhängigen Eigenwert. (b) Der Eigenwert λ der Grundmode nimmt mit steigender relativer Spitzenmasse M_{rel} ab. Die Eigenwerte nähern sich $\lim_{M_{\text{rel}} \rightarrow \infty} \lambda(M_{\text{rel}}) = n \cdot \pi$ (mit $n = 0$ in der Grundmode).

und mit $m = \rho AL$ (Balkenmasse) und $c^2 = E/\rho$:

$$\cot(\lambda) = M/m \cdot \lambda$$

$$\cot(\lambda) = M_{\text{rel}}\lambda. \quad (3.32)$$

M_{rel} ist hierbei die relative Spitzenmasse (dimensionslos), also das Verhältnis zwischen Spitzen- und Balkenmasse. Graphisch lassen sich diese Eigenwerte als der x -Achsenwert der Schnittpunkte der Funktion $\cot(\lambda)$ und der Ursprungsgerade mit Steigung M_{rel} darstellen, siehe Abb. 3.3(a). Für den Grenzfall ohne Spitzenmasse $M_{\text{rel}} = 0$ stimmen diese Werte mit Gleichung (3.31) überein. Die Funktion $\lambda(M_{\text{rel}})$ ist in dem für die jeweilige Mode relevanten Intervall $\lambda \in]n \cdot \pi, (n + \frac{1}{2}) \cdot \pi]$ eine streng monoton fallende Funktion. Daraus resultiert, dass λ für steigende Spitzenmassen abnimmt (siehe Abb. 3.3(b)). Für den Grenzfall einer unendlichen Spitzenmasse ergibt sich

$$\lim_{M_{\text{rel}} \rightarrow \infty} \lambda(M_{\text{rel}}) = n \cdot \pi, \quad (3.33)$$

mit $n = 0$ für die Grundmode.

Effektive Balkenmasse

Die Eigenwerte der Längsmode lassen sich mit Gleichung (3.32) berechnen, jedoch muss im Punktmassenmodell zunächst die effektive Balkenmasse bestimmt werden, um eine dynamische Steifigkeit der LE-Mode angeben zu können. Dazu kann die kinetische Energie jedes Balkensegments $\rho A_Q (\frac{d}{dt} \delta z(z, t))^2$ durch Integration berechnet und mit der kinetischen Energie einer Punktmasse, welche sich am Balkenende befindet, gleichgesetzt werden (siehe auch Ref. [63], *Supporting Information*):

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \rho A_Q \int_0^L \left(\frac{d}{dt} \delta z(z, t) \right)^2 dz =$$

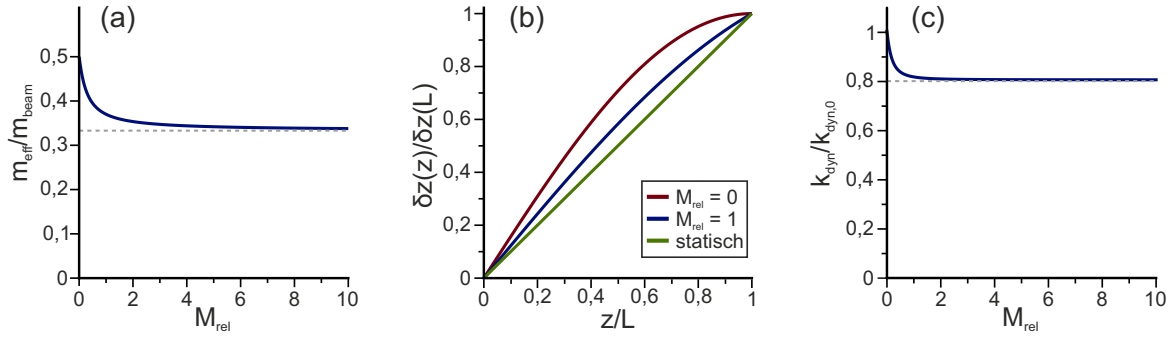


Abbildung 3.4: (a) Effektive Balkenmasse, (b) Strecklinie $\Theta(z)$, (c) dynamische Steifigkeit in Abhängigkeit der relativen Spitzenmasse für die erste Längsmode. Mit steigender Spitzenmasse nähert sich (a) die effektive Balkenmasse einem Drittel der Gesamtmasse $m_{\text{eff}} \rightarrow \frac{m}{3}$, (b) die Strecklinie der statischen Auslenkung und (c) die dynamische Steifigkeit der statischen Steifigkeit $k_{\text{dynamisch}} \rightarrow k_{\text{statisch}}$.

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \rho A_Q \int_0^L \left(\frac{d}{dt} A \sin \left(\frac{\lambda}{L} z \right) \cos(\omega t) \frac{1}{\sin(\lambda)} \right)^2 dz = \\
 &= \frac{1}{2} \rho A_Q A^2 \frac{1}{\sin^2(\lambda)} (-\omega \sin(\omega t))^2 \left[\frac{z}{2} - \frac{\sin(2\lambda \cdot z/L)}{4\lambda/L} \right]_{z=0}^{z=L}.
 \end{aligned}$$

Mit $LA_Q\rho = m$ folgt:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} A^2 \frac{m}{2\sin^2(\lambda)} \omega^2 \sin^2(\omega t) \left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right]. \quad (3.34)$$

Mit $E_{\text{kin,max}} = \frac{1}{2} m_{\text{eff}} \omega^2 A^2$ (maximal bei $\sin(\omega t) = 1$) ergibt sich für die effektive Balkenmasse

$$m_{\text{eff}} = \frac{m}{2\sin^2(\lambda)} \left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right]. \quad (3.35)$$

Für die Grundmode ergibt sich ohne Spitze ($\lambda = \pi/2$) $m_{\text{eff}} = m/2$. Der Einfluss der Spitzenmasse auf die relative Balkenmasse ist in Abb. 3.4(a) dargestellt.

Der Grenzfall einer unendlichen Spitzenmasse wird im Anhang A.2.1 hergeleitet. Es zeigt sich, dass die effektive Balkenmasse sich bei zunehmender Spitzenmasse einem Drittel der Balkenmasse nähert:

$$\lim_{M_{\text{rel}} \rightarrow \infty} m_{\text{eff,beam}} = \frac{m}{3}. \quad (3.36)$$

Die effektive Masse des Balkens liegt somit zwischen $1/3$ und $1/2$ der Balkenmasse.

3.2.2 Statische und dynamische Steifigkeit der Längsmoden

Wie bei den Biegemoden weichen auch bei den Längsmoden die dynamischen Steifigkeiten und die statische Steifigkeit voneinander ab. Im Folgenden soll die dynamische Steifigkeit hergeleitet werden.

Wirkt am freien Ende des Balkens eine Kraft in Richtung der Balkenhauptachse, so

3 Eigenschaften eines qPlus-Sensors

streckt (oder staucht) sich dieser. Die relative Längenänderung hängt dabei von dem Elastizitätsmodul und der Balkenquerschnittsfläche $A_Q = bh$ ab [63]:

$$E \frac{\Delta L}{L} = \frac{F}{A_Q} = \frac{F}{bh}. \quad (3.37)$$

Die statische Steifigkeit ist demnach gegeben durch:

$$k_{\text{statisch}} = \frac{F}{\Delta L} = \frac{EA_Q}{L}. \quad (3.38)$$

Im Fall der statischen Auslenkung wird die externe Kraft durch eine gleichmäßige Streckung des Balkens kompensiert. Die Streckfunktion nimmt also linear über die Balkenlänge zu. Im dynamischen Fall ist die Kraft entlang des Balkens nicht konstant. Anschaulich lässt sich das so erklären, dass die an jedem Balkensegment „ziehende“ (beziehungsweise „drückende“) Masse in Balkenrichtung (vom festen Ende ausgehend) abnimmt. In Abb. 3.4(b) sind die Strecklinien für $M_{\text{rel}} = 0$, $M_{\text{rel}} = 1$ sowie für den statischen Fall abgebildet. Zur Bestimmung der dynamischen Steifigkeit wird erneut (in Analogie zu Abschnitt 3.1.1) die gesamte im Federbalken gespeicherte Energie mit der Energie des harmonischen Oszillators $E = 1/2kA^2$ gleichgesetzt. Die Vibrationsenergie setzt sich aus der potentiellen und kinetischen Energie zusammen. Da jedoch die potentielle Energie der Spitze von der dynamischen Steifigkeit abhängt, soll hier nur der Maximalwert der kinetischen Energie betrachtet werden. Diese besteht aus den Beiträgen jedes Balkensegments und dem Beitrag der Spitze. Die Herleitung der kinetischen Energie und der daraus folgenden dynamischen Steifigkeit ist im Anhang A.2.2 beschrieben. Für die kinetische Energie gilt:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}\omega^2 A^2 \sin^2(\omega t) \left(M + \frac{m}{2\sin^2(\lambda)} \left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right] \right). \quad (3.39)$$

Aus der maximalen kinetischen Energie ($\sin^2(\omega t) = 1$) folgt für die dynamische Steifigkeit:

$$k_{\text{dynamisch}} = \lambda^2 k_{\text{statisch}} \left(M_{\text{rel}} + \frac{1}{2\sin^2(\lambda)} \left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right] \right). \quad (3.40)$$

Die dynamische Steifigkeit ist in Abb. 3.4(c) als Funktion der Spitzenmasse dargestellt. Für den Fall ohne Spitze ($M_{\text{rel}} = 0$ und $\lambda = \pi/2$) gilt:

$$k_{\text{dynamisch},0} = \frac{\lambda^2}{2} k_{\text{statisch}} = \frac{\pi^2}{8} k_{\text{statisch}}. \quad (3.41)$$

Die dynamische Steifigkeit ohne Spitze ist folglich etwa 23% höher als im statischen Fall.

Für den Grenzfall einer unendlichen Spitzenmasse ergibt sich für die Grundmode (mit $\lambda \rightarrow 0^+$ nach Gleichung (3.33)):

$$\lim_{M_{\text{rel}} \rightarrow \infty} k_{\text{dynamisch}} = k_{\text{statisch}}. \quad (3.42)$$

Die dynamische Steifigkeit nimmt mit steigender Spitzenmasse ab und nähert sich für große Spitzenmassen der statischen Steifigkeit.

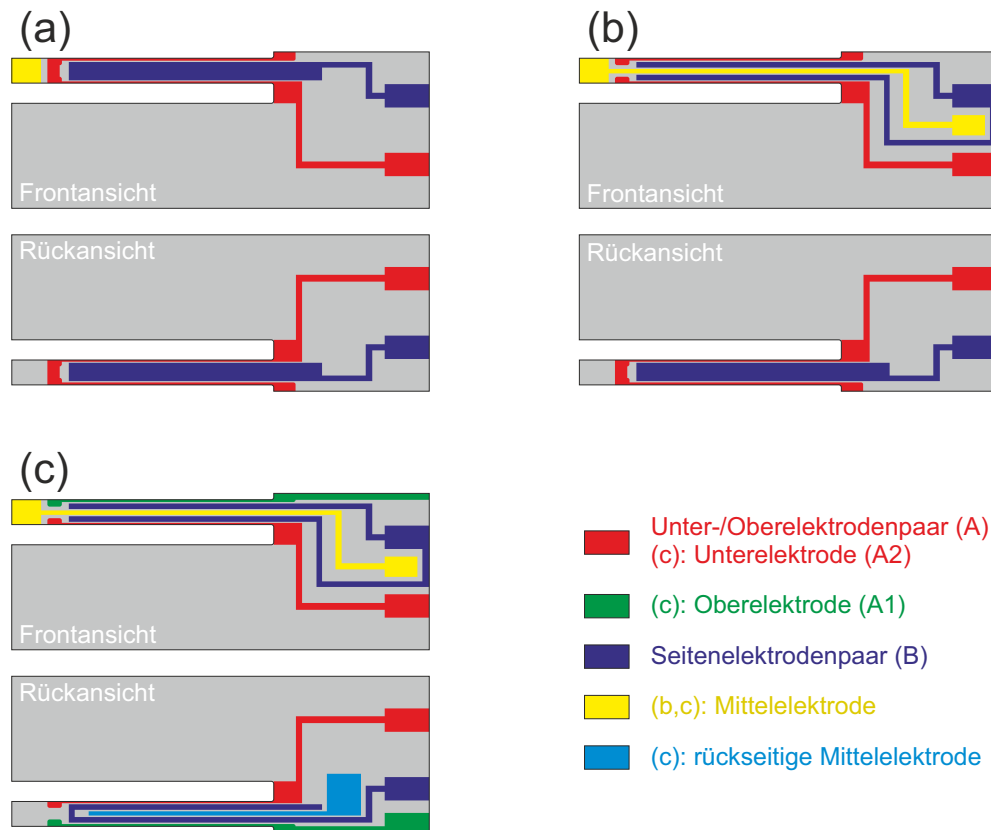


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Elektrodenkonfigurationen des qPlus-Sensors. Die 2-Kontakt-Variante (a) hat auf den jeweils gegenüberliegenden Seiten des Balkens miteinander verbundene Goldelektroden (Paare A (rot) und B (dunkelblau)). Diese können zur simultanen elektrischen Anregung und Detektion oder zur differentiellen Detektion verwendet werden. In der 3-Kontakt-Variante (b) ist eine zusätzliche Mittelelektrode (gelb) mit dem Balkenende verbunden. Diese kann zur Messung von Tunnelströmen sowie für die elektrische Anregung verwendet werden. Die 5-Kontakt-Variante (c) unterscheidet sich durch eine Trennung der Ober- und Unterelektroden (A zu A1 (grün) und A2 (rot)), um Längsschwingungen detektieren zu können. Auf der Rückseite befindet sich eine weitere Mittelelektrode, welche allerdings nicht mit dem Balkenende verbunden ist. Dies erlaubt die elektrische Anregung, unabhängig von der Verwendung der vorderen Mittelelektrode zur Tunnelstromdetektion.

3.3 Aufbau eines qPlus-Sensors

Der qPlus-Sensor [12, 64, 65] basiert auf dem Design einer Quarzstimmgabel. Das Auslesen der AFM-Signale kann hierbei elektrisch geschehen, da Quarz ein piezoelektrisches Material ist. Die mechanische Verformung des schwingenden Sensors generiert ein elektrisches Feld im Balkeninneren, welches durch Goldelektroden an den Balkenseiten detektiert wird³. In älteren Bauweisen wird eine solche Stimmgabel, wie sie beispielsweise in Uhren als Taktgeber verbaut wird, mit einer Zinke an einem Substrat befestigt, sodass nur noch einer der Balken frei schwingen kann. Am Ende des freien Balkens

³nähere Beschreibung zur piezoelektrischen Detektion in Abschnitt 3.4

Typ	L (μm)	L_e (μm)	h (μm)	b (μm)	f_{1F} (Hz)	k_{1F} (N/m)
S1.0, S1.0d, S1.0biax	2360	1600	214	127	32.768	1.800
S0.6	1420	700	214	127	93.500	9.400

Tabelle 3.1: Spezifikationen der verwendeten Sensoren. Auszug aus Ref. [12] TABLE I, ergänzt um den biaxialen Sensor S1.0biax.

wird eine Spitze aus dem gewünschten Material befestigt. Für STM-Messungen wird diese über einen feinen Golddraht kontaktiert. In neueren Designs ist die fixierte Zinke durch eine breitere Basis ersetzt, welche eine bessere Befestigung des Sensors auf dem Substrat ermöglicht. Zudem weisen verschiedene Modelle auch unterschiedliche Abmessungen und Konfigurationen der Elektroden auf. In Ref. [12] TABLE I. sind die Spezifikationen aktueller Modelle aufgelistet. Ein Auszug der dort angegebenen Daten für die in dieser Arbeit verwendeten Typen S1.0, S1.0d, S1.0biax und S0.6 ist in Tabelle 3.1 gegeben. In Abb. 3.5 ist ein qPlus-Sensor mit verschiedenen Elektrodenkonfigurationen schematisch dargestellt. Abb. 3.5(a) zeigt die 2-Kontakt-Variante S1.0d, welche der ursprünglichen Anordnung der Stimmgabel entspricht: Die jeweils gegenüberliegenden Seiten des Balkens sind mit einem verbundenen Elektrodenpaar (Paare A und B, Definition nach Abbildung) kontaktiert. Für STM-Messungen wird die Spitze über einen Golddraht elektrisch verbunden. Der in Abb. 3.5(b) dargestellte 3-Kontakt-Sensor S1.0 unterscheidet sich dadurch, dass auf einer Seite die Elektrode des Paares B geteilt ist und in der Mitte eine Elektrode zur Spitze verläuft. Diese kann als STM-Kontakt sowie zur elektrischen Anregung der Biegemoden genutzt werden. Abb. 3.5(c) zeigt einen neuen Sensortyp, den 5-Kontakt-Sensor S1.0biax. In diesem Design sind die Ober- und Unterelektroden (A1 und A2) nicht länger verbunden, um die Längsmode detektieren zu können. Zudem befindet sich auf der Hinterseite ebenfalls eine Mittelelektrode, sodass die elektrische Anregung und Tunnelstrommessung voneinander getrennt werden können. In der Vergangenheit fanden bei qPlus-Sensoren ausschließlich Biegemoden Anwendung. Die Elektrodenkonfiguration des 5-Kontakt-Sensors S1.0biax ist für die Detektion biaxialer Schwingungen optimiert. Bei den anderen verwendeten Sensoren muss die Elektrodenkonfiguration angepasst werden, um die Längsmode detektieren zu können.

3.4 Piezoelektrische Detektion und Elektrodenkonfiguration

Es gibt verschiedene Konzepte die Auslenkung oder Schwingung des Sensors zu detektieren, wobei sich jedoch vorrangig zwei Methoden durchgesetzt haben. Rasterkraftmikroskope mit Siliziumcantilevern nutzen oft eine optische Detektion mittels eines Lichtzeigers. Dazu wird die Rückseite des Cantilevers (von der Probe abgewandte Seite) verspiegelt und unter einem Winkel mit einem Laser bestrahlt. Der Reflex des Strahls wird von einer Photodiode detektiert [66].

Der in dieser Arbeit verwendete qPlus-Sensor sowie beispielsweise der KolibriSensor™⁴ sind selbst-detektierende Sensoren auf der Grundlage des piezoelektrischen Effekts. Piezoelektrische Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass die Atome in der Einheitszelle positive oder negative (Partial-)Ladungen, aber kein Inversionszentrum besitzen (d.h. die Einheitszelle kann nicht durch eine Punktspiegelung in sich selbst überführt werden). Im nicht-verzerrtem Zustand stimmen die Positionen der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte überein, bei mechanischer Verformung werden diese jedoch zueinander verschoben. Mikroskopisch entsteht ein Dipolmoment [5], makroskopisch ein elektrisches Feld.

Auf der Oberfläche des Sensors sind Goldelektroden aufgebracht. Bei Auslenkung entstehen auf den Elektroden Oberflächenladungen, welche mittels eines Vorverstärkers detektiert werden können. Hierbei ist es wichtig zu beachten, dass die verschiedenen Vibrationsmoden zu unterschiedlichen Verformungen im Balken führen. Im folgenden Abschnitt werden im Detail die Elektrodenkonfiguration und zudem die nötigen Änderung zur Detektion einer Längsausdehnung des qPlus-Sensors aufgezeigt.

3.4.1 Detektion der Biegemoden

Die ursprünglichen Quarzstimmgabeln sowie die älteren qPlus-Designs sind für die Schwingung der ersten Biegemode ausgelegt und die Elektroden entsprechend zur Detektion dieser Mode angeordnet. Die Elektrodenanordnung der neueren qPlus-Sensoren ist dabei nahezu unverändert und ist anhand des S1.0-Sensors in Abb. 3.6(a) schematisch dargestellt: Der Sensor besitzt zwei Elektroden-Paare, welche jeweils auf den gegenüberliegenden Seiten angebracht sind. Wird der Sensor ausgelenkt, verlaufen die Feldlinien im theoretischen Idealfall von der Sensormittelfläche (\hat{x} - \hat{y} -Ebene) zur Ober- und Unterseite (beziehungsweise umgekehrt). Zur Detektion ist ein Elektrodenpaar (A, später unterteilt in A1 und A2) auf der Ober- und Unterseite aufgebracht, wie in roter Farbe in Abb. 3.6(a) dargestellt. Als Gegenelektrode wäre eine parallele Elektrode im Balkeninneren entlang der Hauptachse ideal, was jedoch technisch nicht sinnvoll umsetzbar ist. In der Praxis wird statt einer Elektrode in der Balkenmitte ein weiteres Elektrodenpaar (B) auf dem Sensor aufgebracht. Dieses ist in blauer Farbe in Abb. 3.6(a) zu sehen. Der Feldlinienverlauf zeigt von den Ober- und Unterelektroden nach außen zu den Seitenelektroden, wie im Balkenquerschnitt in Abb. 3.6(b) dargestellt.

Um aus der generierten Ladung die Auslenkung des Sensors zu ermitteln, muss die Sensitivität bekannt sein. Die piezoelektrische Sensitivität beschreibt den Proportionalitätsfaktor zwischen Auslenkung (Amplitude A) und der in den Goldelektroden generierten Ladung q :

$$S = \frac{q}{A}. \quad (3.43)$$

Im Folgenden sollen die Zusammenhänge zwischen generierter Ladung und Verbiegung des Balkens nur grob zusammengefasst beschrieben werden, eine ausführlichere Herleitung ist in Ref. [69] gegeben.

Die piezoelektrisch generierte Ladungsträgerdichte $\sigma_{\text{Ladung}}(x)$ hängt von der material-

⁴Der KolibriSensor™ (Specs Surface Nano Analysis GmbH, 13355 Berlin) ist ein kommerziell erhältlicher Nadel-Sensor [67].

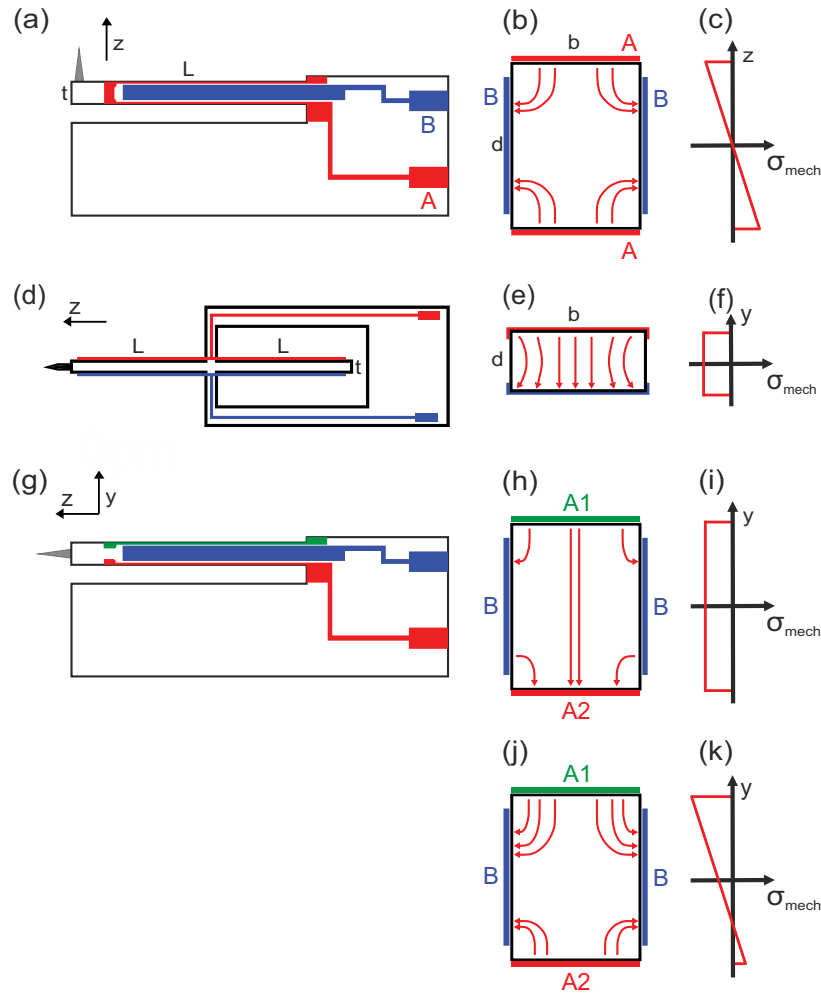


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Elektrodenkonfiguration, des Feldlinienverlaufs und der mechanischen Spannung des qPlus-Sensors. Die Auslenkungsrichtung der AFM-Mode ist als \hat{z} -Richtung definiert. (a) Elektrodenkonfiguration eines Zweikontaktsensors. (b) Feldlinienverlauf im Balkenquerschnitt bei Biegeauslenkung mit (c) zugehöriger mechanischer Spannung. (d) Elektrodenkonfiguration eines Nadelsensors. Dieser in der Längsmode betriebene Sensor wird als Referenz für den qPlus-Sensor dienen. (e) Feldlinienverlauf bei Längsauslenkung mit (f) zugehöriger mechanischer Spannung. (g) Angepasste Elektrodenkonfiguration eines Zweikontaktsensors mit getrenntem Elektrodenpaar A1/A2. (h) Feldlinienverlauf bei Längsauslenkung mit (i) zugehöriger mechanischer Spannung. (j) Feldlinienverlauf bei biaxialer Auslenkung mit (k) zugehöriger mechanischer Spannung. Die Original-Abbildung ist in Ref. [68] veröffentlicht, die Benennung der Seitenflächen wurde angepasst.

und richtungsabhängigen piezoelektrischen Kopplungskonstante, hier $d_{21} = 3,31 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ für Quarz [70], und der mechanischen Spannung $\sigma_{\text{mech}}(x)$ ab, welche wiederum von den Elastizitätseigenschaften des Materials (E -Modul) sowie der Dehnung des Balkens $\epsilon(x)$ bestimmt wird [5, 69]:

$$\sigma_{\text{Ladung}}(x) = d_{21}\sigma_{\text{mech}}(x) = Ed_{21}\epsilon(x). \quad (3.44)$$

Die Dehnung (oder Stauchung) des Balkens hängt von der Krümmung der Balkenhauptachse⁵ $d^2\Phi(x)/dx^2$ ab und nimmt in erster Näherung linear mit dem Abstand zur Mittelfläche des Balkens zu, wie in Abb. 3.6(c) dargestellt. An der Balkenoberfläche (Abstand zur Mittelfläche = $h/2$) sind Dehnung und Ladungsträgerdichte somit gegeben durch:

$$\epsilon(x) = \frac{h}{2} \frac{d^2 A\Phi(x)}{dx^2} \quad (3.45)$$

$$\sigma_{\text{Ladung}}(x) = AEd_{21} \frac{h}{2} \frac{d^2 \Phi(x)}{dx^2}. \quad (3.46)$$

Die in der Elektrode generierte Ladung berechnet sich durch die Integration der Ladungsträgerdichte über die Elektrodenfläche. Für Goldelektroden der Breite b_e und Länge L_e ergibt sich folgende Sensitivität:

$$S = \frac{q}{A} = Ed_{21} \frac{h}{2} \int_{-b_e/2}^{+b_e/2} dy \int_0^{L_e} \frac{d^2 \Phi(x)}{dx^2} dx. \quad (3.47)$$

Wird der Sensor zu einer höheren Biegemode angeregt, so ändert sich das Vorzeichen der generierten Ladung entlang des Balkens. Es hat sich jedoch gezeigt, dass mit der Elektrodenkonfiguration eines S1.0 Sensors sich auch die zweite und dritte Biegemode detektieren lassen [10, 52].

3.4.2 Detektion der Längsmode

Die Längsmode unterscheidet sich von den Biegemoden neben der Schwingungsrichtung, Eigenfrequenz und Federkonstante auch in der mechanischen Spannung im Balken, welche innerhalb jedes Balkenabschnitts konstant ist. Das daraus resultierende elektrische Feld (siehe Abb. 3.6(e)) verläuft von der Balkenoberseite zur Balkenunterseite beziehungsweise umgekehrt. Die an der jeweiligen Elektrode (A1 gegenüber A2) generierte Ladung ist dementsprechend entgegengesetzt zueinander. Folglich müssen Anpassungen an den bisherigen Sensortypen, wie beispielsweise dem S1.0 vorgenommen werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Verbindung zwischen den beiden Elektroden (A1 und A2) zu trennen, wodurch zwei unabhängige Elektroden verbleiben. Die praktische Umsetzung dieser Trennung wird in Abschnitt 3.4.4 behandelt. Im Verlauf der in Abschnitt 6.2 beschriebenen Versuchsreihe wurde von Prof. Dr. Franz J. Gießibl ein neuer Sensortyp, welcher mit S1.0biax bezeichnet ist, entworfen. Die Elektrodenanordnung dieses Modells ist in Abb. 3.5(c) in Abschnitt 3.3 dargestellt. Hierbei sind die obere und untere Elektrode (A1 und A2) bereits voneinander separiert.

⁵Die Balkenhauptachse entspricht im ausgelenkten Zustand der Biegelinie.

Die Sensitivität der Längsmode berechnet sich analog zur vertikalen Biegemode. Die Dehnung ist hierbei gegeben durch die Ableitung der Streckfunktion $\Theta(z)$:

$$\epsilon(z) = \frac{dA\Theta(z)}{dz}. \quad (3.48)$$

Für die Sensitivität ergibt sich:

$$S = \frac{q}{A} = Ed_{11} \int_{-b_e/2}^{+b_e/2} dx \int_0^{L_e} \frac{d}{dz} \sin\left(\frac{\lambda}{L}z\right) \cdot \frac{1}{\sin(\lambda)} dz. \quad (3.49)$$

Die Kopplungskonstante d_{11} beschreibt den Wert für eine andere Raumrichtung als bei der Biegemode, ist jedoch für Quarz in diesen beiden Raumrichtungen gleich ($d_{11} = d_{21} = 3,31 \cdot 10^{-12}$ C/N) [71]. Der Eigenwert λ ist durch Gleichung (3.32) gegeben.

3.4.3 Methoden zur Bestimmung der Sensitivität

Die Kenntnis der Sensitivität ist wichtig, um im dynamischen Betrieb aus dem vom Sensor und Verstärker generierten Signal die genaue Amplitude zu bestimmen. Die Sensitivität kann auf unterschiedliche Weisen bestimmt werden. In Ref. [70] werden drei Methoden vorgestellt, welche neben einer weiteren hier kurz beschrieben werden sollen:

Die erste Methode ist die theoretische Bestimmung. Die zuvor diskutierte piezoelektrische Sensitivität S beschreibt, wie viel Ladung pro Auslenkung generiert wird. Durch einen Vorverstärker wird diese in eine Spannung umgewandelt. Die Gesamtsensitivität ist gegeben durch:

$$S_V = 2\pi f R \cdot S. \quad (3.50)$$

R beschreibt den Rückkopplungswiderstand des Verstärkers.

Eine weitere Methode zur Bestimmung von S_V besteht darin, die thermisch angeregte Sensoroszillation auszuwerten. Nach dem Gleichverteilungssatz weist jede Mode eine thermische Energie $k_B T/2$ auf. Diese kann, wie auch bei der Berechnung der dynamischen Steifigkeit oder des thermischen Rauschens, mit der im Federbalken gespeicherten Energie gleichgesetzt werden:

$$\frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{2} k A_{\text{thermisch}}^2. \quad (3.51)$$

Das Signal der thermischen Amplitude wird hierbei aus der Leistungsdichte des thermischen Spektrums ermittelt. Eine Beschreibung hierfür ist in Ref. [72] gegeben. Diese Methode eignet sich bei qPlus-Sensoren jedoch nur für die erste Biegemode. Da höhere Biegemoden sowie die Längsmoden eine deutlich höhere Steifigkeit aufweisen, ist die thermische Amplitude und das resultierende Signal zu gering und heben sich nicht ausreichend vom Rauschen ab.

Die dritte vorgestellte Methode ist, den Sensor bei aktiver Δf -Rückkopplung mit großer Amplitude⁶ an einer Stelle auf der Oberfläche zu halten, die Frequenzverschiebung zu halbieren und die Amplitude um den Faktor $2^{2/3}$ zu erhöhen. In diesem Fall

⁶Hierunter versteht man, dass die Amplitude deutlich größer als der Bereich der kurzreichweitigen Wechselwirkung mit der Oberfläche ist [12].

sollte sich die Höhe des Sensors genau um die Änderung der Amplitude mitändern [19]. Jedoch konnten sowohl in früheren Messungen mit der zweiten Biegemode [10] auf KBr als auch in dieser Arbeit mit der Längsmode auf Muskovit unter Umgebungsbedingungen keine reproduzierbaren Ergebnisse mit dieser Methode erzielt werden. Eine mögliche Ursache hierfür ist der Einfluss der Wasserschicht auf Spitze und Probe.

Des Weiteren kann die Rastertunnelmikroskopie verwendet werden, um S_V zu bestimmen. Hierbei wird für die Abstandsregelung ein konstanter Tunnelstrom verwendet. Für größere Amplituden sollte in diesem Fall eine Amplitudenänderung zu einer gleichen Änderung der Sensorhöhe führen [73].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die erste Biegemode mittels eines thermischen Spektrums kalibriert und die Sensitivität der Längsmode unter der Zuhilfenahme von STM im Ultrahochvakuum bestimmt.

3.4.4 Änderung der Gold-Elektroden des qPlus-Sensors für die Detektion der biaxialen Schwingung

Wie zuvor beschrieben ist die ursprüngliche Elektrodenanordnung des qPlus-Sensors für die Detektion der ersten Biegemode ausgelegt, jedoch ist diese Elektrodenkonfiguration für die Längsmode zunächst ungeeignet. Für die Detektion der Längsmode müssen die Elektroden des Paares A1-A2 (Definition nach Abschnitt 3.3 Abb. 3.5) getrennt werden. Diese sind nahe des freien Balkenendes an den Nachbarseiten verbunden. Im Fall des Typs S1.0 sind die Elektroden nur auf der zur Mittelelektrode gegenüberliegenden Seite verbunden. Diese Verbindung muss mechanisch entfernt werden. Dafür wurde eine Punktschweißmethode angewandt. Hierzu muss die Sensorelektrode mit einem der beiden Pole einer Gleichspannungsquelle (hier maximal 15V und 2A) verbunden werden. Ein dünner Draht wird mit dem anderen Pol der Spannungsquelle verbunden, welche auf eine Ausgangsspannung im Bereich von 5-10 V eingestellt wurde. Wenn das Ende des Drahtes nun die Goldelektrode berührt, fließt der gesamte Strom durch die kleine Kontaktfläche, wodurch sich das Elektrodenmaterial an den Draht anheftet. Durch Wegziehen des Drahtes wird die Elektrode an der Kontaktfläche und der unmittelbaren Umgebung vom Balken weggerissen. In Abb. 3.7 ist eine vergrößerte Aufnahme eines Sensorbalkens zu sehen, bei dem die Elektrode durch Punktschweißen aufgetrennt wurde. Um sicherzustellen, dass der Prozess erfolgreich verlief, wurde stets mit einem Multimeter überprüft, dass kein messbarer Widerstand mehr vorliegt.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde, wie bereits zuvor erwähnt, ein neues Design eines qPlus-Sensors für biaxiale Messungen initiiert. Im S1.0biax-Design sind die Elektroden A1 und A2 bereits getrennt und müssen so nicht nachträglich bearbeitet werden.

3.5 Vorverstärker

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Vorverstärkeraufbauten wurden in Review of Scientific Instruments vorgestellt, weshalb Beschreibungen und Abbildungen identisch

3 Eigenschaften eines qPlus-Sensors

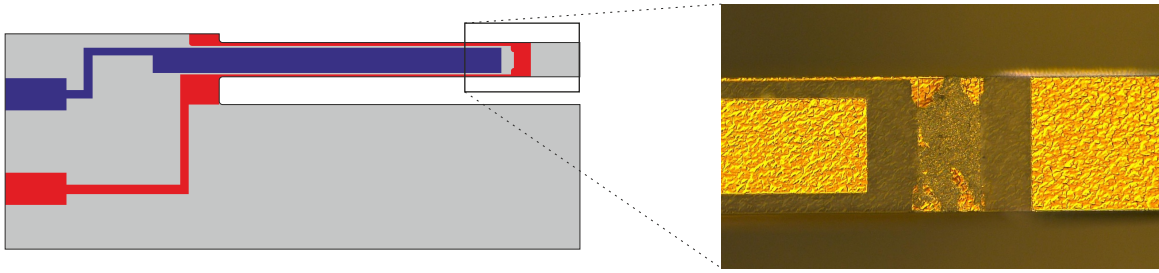


Abbildung 3.7: Links: Schematische Darstellung einer Mikroskopaufnahme eines S1.0-Sensors mit einem markierten Bereich, rechts eine vergrößerte Aufnahme des markierten Bereichs mit durchtrennter Elektrode. Bei der Punktschweißmethode verbleiben, wie hier zu sehen, häufig Reste der Goldbeschichtung, weshalb der Sensor abschließend auf eine hochohmige Verbindung getestet werden muss.

oder sehr ähnlich sein können [68].

In den vorherigen Abschnitten wurde bereits beschrieben, dass die Auslenkung eines qPlus-Sensors Oberflächenladungen auf dessen Elektroden erzeugt. Durch eine Oszillation des Sensors im dynamischen Betrieb wird folglich ein Wechselstrom generiert. Dieser wird durch den Vorverstärker (auch Strom-Spannungswandler oder Trans-Impedanz-Verstärker genannt) in eine Wechselspannung umgewandelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene AFM-Verstärkeraufbauten verwendet. Einer der Aufbauten basiert auf einer einzelnen Verstärkereinheit und wird als Typ-I Verstärker bezeichnet. Der andere Aufbau, basierend auf fünf Verstärkereinheiten, wird als Typ-V Verstärker bezeichnet.

Der Typ-I Vorverstärker ist ein differentieller Strom-Spannungswandler, basierend auf dem OPA657U [74], welcher in Anlehnung zu der Beschreibung in Ref. [49] aufgebaut ist. Dabei wird beschrieben, dass eine differentielle Messung stark dazu beiträgt, das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern [49, 75]. Dafür werden beide Verstärkereingänge genutzt. Die gegensätzlichen Ströme der entsprechenden Elektroden(-paare) werden so mit einem Phasenversatz von 180° addiert. Durch die unterschiedlichen Vorzeichen der generierten Ladungen entspricht dies einer konstruktiven Addition beider Signale. Für die Detektion der Biege- und Längsmoden sind wie zuvor erwähnt unterschiedliche Elektrodenkonfigurationen notwendig. Eine differentielle Messung mit einem Typ-I Vorverstärker ist für beide Moden einzeln möglich, jedoch nicht für beide Moden simultan. Aus diesem Grund wird der Typ-V-Verstärker eingeführt, um eine differentielle Detektion beider Moden bei biaxialer Schwingung zu ermöglichen. Für den Typ-V Verstärker werden neben einem OPA657U-Chip zusätzlich zwei AD8616-Chips [76] verwendet, da diese zwei Verstärkereinheiten pro Chip enthalten und so eine kompaktere Bauweise erlauben. Hierbei ist zu beachten, dass der OPA657U einen Ausgangswiderstand benötigt, da sonst die kapazitive Last des angeschlossenen Kabels zu einer Instabilität beziehungsweise zu einem Überschwingen des Verstärkers führen kann [49, 74]. Für sämtliche nicht biaxial durchgeführten Messungen sowie für die ersten kombinierten Längs- und Biegemoden-Messungen wurde der Typ-I Verstärker verwendet. Eine weitere Anforderung für ein geringes Rauschen ist eine rauscharme Spannungs-

versorgung des Verstärkers. Eine einfache Möglichkeit ist die Verwendung von Batterien, welche jedoch nach einiger Zeit erneuert werden müssen. Bei Verwendung einer Gleichspannungsquelle mit Netzanschluss, wie sie die in dieser Arbeit verwendete Steuerhardware von Nanonis™⁷ bietet, muss diese zunächst durch einen Spannungsteiler auf die gewünschte Versorgungsspannung angepasst werden. Anschließend kann ein Tiefpassfilter verwendet werden, welcher höherfrequente Rauschanteile verringert. Die in dieser Arbeit verwendeten Filter sind analog zu der Beschreibung in Ref. [34] Abschnitt 3.2.4. aufgebaut.

3.5.1 Typ-I Verstärkerschaltung

Als Typ-I Vorverstärker wird eine differentielle Signalmessung bezeichnet, wie sie in Ref. [49] beschrieben wird. Diese ist optimal für die vertikalen Biegemoden. Bei vertikaler Balkenauslenkung entsteht auf den gegenüberliegenden Elektroden eine Ladungsverschiebung mit gleichem Vorzeichen (Elektroden des Paares⁸, bestehend aus A1 und A2, sind gleich sowie beide Seiten von Paar B). Für die Längsmoden werden unter Vernachlässigung der Randeffekte nur Ladungen auf den Elektroden A1 und A2 mit unterschiedlichen Vorzeichen generiert (A1 entgegengesetzt zu A2). Beide Moden können unabhängig voneinander differentiell detektiert werden. In Abb. 3.8(a) ist das entsprechende Schaltbild für die Biegemode und in Abb. 3.8(b) für die Längsmode abgebildet. Hier wird jedoch eine Einschränkung für die simultane Detektion deutlich: Die speziell für die Längsmode getrennten Elektroden A1 und A2 sind für die differentielle Messung der Biegemode mit demselben Verstärkereingang verbunden, für die Längsmode mit den entgegengesetzten Eingängen. Um beide Moden mit dem Typ-I Verstärker simultan zu messen, wird eine der Elektroden A1/A2 gegenüber dem Paar B detektiert, wie in Abb. 3.8(c) dargestellt. Dies hat zur Folge, dass das Signal der Längsmode nicht optimal detektiert wird, da es nicht differentiell gemessen wird. Die vertikale Biegemode wird hingegen differentiell detektiert, jedoch mit verringerter Signalstärke, da eine der A-Elektroden geerdet wird. Der Verstärkerausgang ist mit je einem PLL für jede Mode verbunden. Der Typ-I Verstärker wurde für die anfänglichen biaxialen Messungen an Luft verwendet. In Abschnitt 6.2.2 wird sich zeigen, dass eine atomare Auflösung, trotz der beschriebenen Signalverluste, in beiden Moden erreicht werden kann.

3.5.2 Typ-V Verstärkerschaltung

Zur differentiellen Messung der biaxialen Moden wurde ein neues Verstärker-Konzept entwickelt. Dieser wird im Folgenden als Typ-V Verstärker betitelt. Der Aufbau ist in Abb. 3.8(d) illustriert: Zunächst werden die Wechselströme der Elektroden A1/2 und des Paares B jeweils nicht-differentiell verstärkt (in grün (A1), rot (A2) und dunkelblau (B) dargestellt). Für die Detektion der Längsmode werden die verstärkten Signale der A1 und A2 Elektroden über jeweils einen Eingangswiderstand R_2 sowie gleichem Rückkopplungs- und Massenwiderstand (R_2) voneinander subtrahiert (in schwarz dar-

⁷Specs Surface Nano Analysis GmbH, 13355 Berlin

⁸Definition der Elektrodenbezeichnung in Abschnitt 3.4.

3 Eigenschaften eines qPlus-Sensors

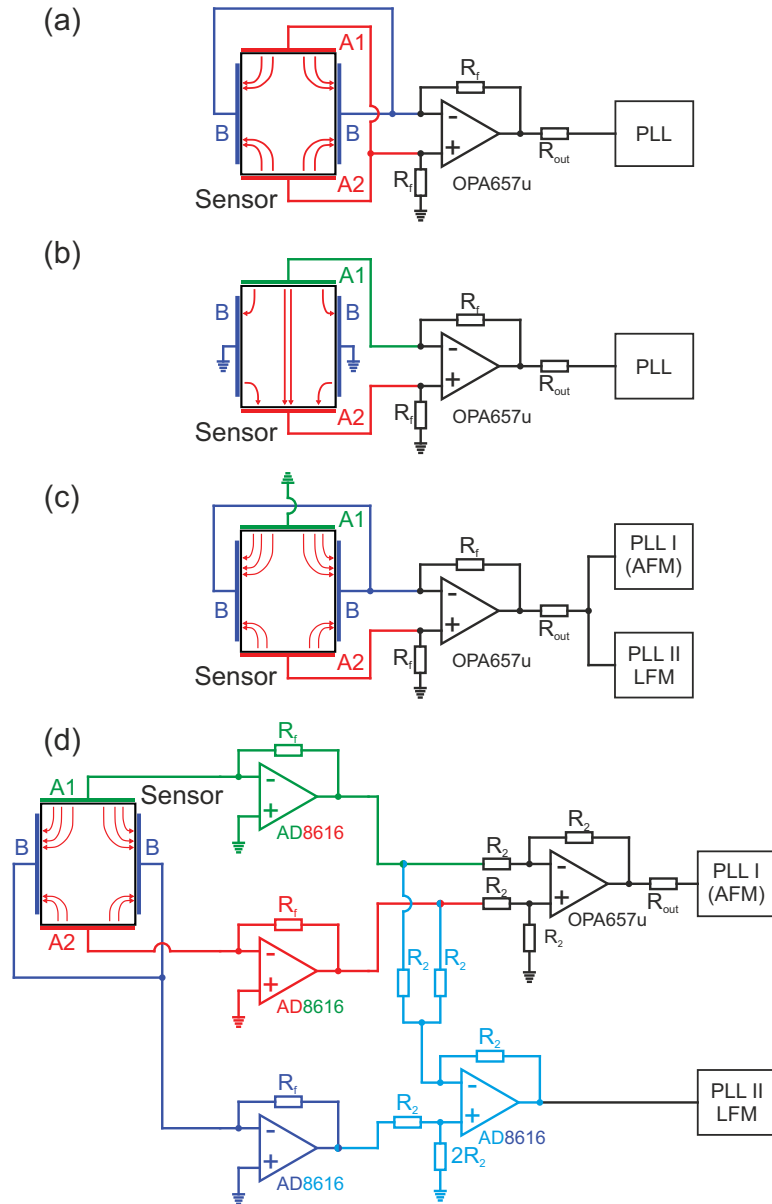


Abbildung 3.8: Schaltbilder des Typ-I und Typ-V Verstärkers für die Messung der (a) Biegemode, (b) Längsmode, (c) und (d) für die kombinierte Messung der Längs- und Biegemode. (a) Elektroden A1 und A2 werden differentiell zu Paar B gemessen. (b) Die Elektrode A1 wird differentiell zu A2 gemessen. Paar B ist mit Masse verbunden. (c) Für simultane Detektion der Längs- und Biegemoden mit dem Typ-I Verstärker wird eine der A1/A2 Elektroden differentiell zu Paar B gemessen. Das Ausgangssignal wird an beide Phasenregelschleifen (PLL I/II) weitergegeben. (d) Der Typ-V Verstärker ermöglicht simultan Längs- und Biegemoden differentiell zu messen. Dazu werden die piezoelektrischen Ströme von A1, A2 und B einzeln nicht-differentiell verstärkt (grün, rot, dunkelblau) und anschließend entsprechend der Mode differentiell zusammengeführt. Schwarz für Längsmode: A1 wird von A2 subtrahiert. Hellblau für Biegemode: A1 + A2 wird von B abgezogen. Die Ausgangssignale werden an die jeweiligen PLLs weitergeleitet. Für den Typ-I Vorverstärker wurde ein Rückkopplungs- und ein Massen-Widerstand von $R_f = 20 \text{ G}\Omega$ sowie ein Ausgangswiderstand von $R_{\text{out}} = 2.2 \text{ k}\Omega$ verwendet. Für den Typ-V Vorverstärker wurde ein Rückkopplungswiderstand von $R_f = 10 \text{ G}\Omega$, ein Rückkopplungs- und Vorwiderstand für die Signalzusammenführung von $R_2 = 20 \text{ k}\Omega$ sowie ein Ausgangswiderstand von $R_{\text{out}} = 2.2 \text{ k}\Omega$ verwendet.

gestellt). Dies entspricht einer differentiellen Verstärkerschaltung mit Verstärkungsfaktor 1. Das Ausgangssignal (A2-A1) wird an eine der Phasenregelschleifen (PLL I) übergeben.

Für die Detektion der Biegemode müssen die Signale der Elektroden A1 und A2 wieder zusammengeführt, also addiert und von dem Signal des Elektrodenpaars B subtrahiert werden. Dazu sind die Ausgänge der Verstärker von A1 und A2 jeweils mit einem Vorwiderstand R_2 mit dem invertierenden Eingang einer weiteren Verstärkereinheit (dargestellt in hellblau) verbunden. Rechnerisch ergibt sich eine Addition der A1 und A2 Signale und eine Subtraktion des B Signals für einen Rückkopplungswiderstand, ebenfalls R_2 , sowie dem doppelt so hohen Massenwiderstand $2R_2$. Das Ausgangssignal (B-A1-A2) wird an die zweite Phasenregelschleife (PLL II) übergeben.

3.5.3 STM-Verstärker

Für die Detektion des Tunnelstroms wurde ein nicht-differentieller Verstärker verwendet, basierend auf dem AD823-Chip [77] mit einem $119\text{ M}\Omega$ Rückkopplungswiderstand. Bei einer Versorgungsspannung von 10 V ergibt sich ein maximal detektierbarer Tunnelstrom von 84 nA.

3.6 Grundlagen zur elektrischen und mechanischen Anregung

Um den qPlus-Sensor zur Schwingung anzuregen, werden hauptsächlich zwei unterschiedliche Methoden verwendet: Zum einen kann der Sensor mechanisch mittels eines Aktuators angeregt werden, zum anderen durch den inversen piezoelektrischen Effekt (im Falle eines qPlus Sensors). Beide Methoden sollen im Folgenden genauer dargestellt und deren Vor- und Nachteile erläutert werden.

3.6.1 Mechanische Anregung

Für die mechanische Anregung wird ein Aktuator verwendet, also ein Bauteil, welches mit einer gewünschten Frequenz und Amplitude kontrolliert zur Schwingung gebracht werden kann. Durch eine mechanische Kopplung mit dem Sensor wird die Vibration an diesen übertragen. Das in dieser Arbeit verwendete Mikroskop, welches im Detail in Kap. 4 beschrieben wird, verwendet einen Röhrenpiezo als Rastereinheit des AFMs. Dieser Röhrenpiezo kann auch zur mechanischen Anregung verwendet werden, indem das Anregungssignal auf die Z-Elektrode aufmoduliert wird. Mikroskope wie das in Ref. [78] beschriebene *Orpheus II*, bei welchen die Probe bewegt wird, benötigen für die mechanische Anregung einen zusätzlichen Aktuator. Der in Abschnitt 4.1.2 beschriebene Sensorhalter nutzt ein eingebautes Dickenschwinger-Piezoplättchen zur mechanischen Anregung.

Grundsätzlich kann die Qualität der Anregung bzw. deren Übertragungsverluste durch eine sogenannte Transferfunktion beschrieben werden. Bei mechanischer Anregung ist dabei ersichtlich, dass beispielsweise eine schlechte mechanische Kopplung zwischen

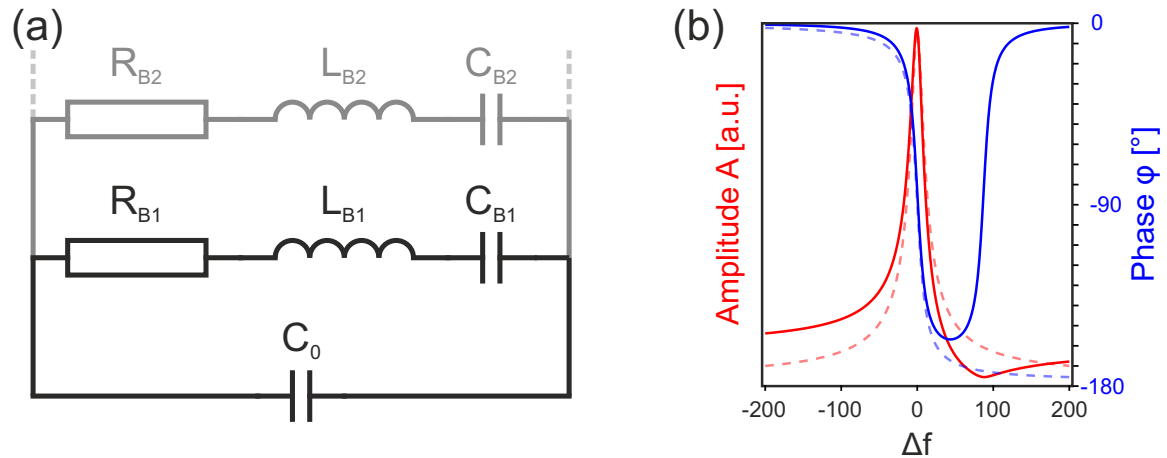


Abbildung 3.9: (a) Elektrischer Schaltplan des BvD-Modells. Der elektromechanische Schwingkreis wird durch eine Reihenschaltung aus Bewegungswiderstand $R_{B,i}$, Bewegungsinduktivität $L_{B,i}$ und Bewegungskapazität $C_{B,i}$ dargestellt. Jeder Schwingkreis beschreibt eine Schwingungsmoden des Sensors. Die elektrische Einkopplung der Anregung wird durch die parallel geschaltete parasitäre Kapazität C_0 beschrieben. (b) Berechnete Resonanzkurve (rot) und Phasenverlauf (blau) eines S1.0 Sensors für $L_{B,1} = 884,9$ H, $C_{B,1} = 26,7$ fF, $R_{B,1} = 91,1$ k Ω (entspricht $Q = 2000$) und $C_0 = 5$ pF. Die gestrichelten Kurven entsprechen dem Verlauf ohne parasitäre Kapazität. Die elektrischen Größen wurden nach Ref. [79] berechnet. Abbildung nach Ref. [10, 80].

Aktuator und Sensor, aber auch Resonanzen einiger Bauteile zu Problemen führen können. Ein Vorteil hingegen ist die einfache Implementierung. In dieser Arbeit wurde der in 4.1.2 beschriebene Sensorhalter mit integriertem Aktuator verwendet. Dieser bietet eine sehr gute mechanische Kopplung und eine effiziente Anregung.

3.6.2 Elektrische Anregung

Neben der zuvor erläuterten mechanischen Anregung können piezoelektrische Sensoren auch mittels des inversen-piezoelektrischen Effekts in Schwingung versetzt werden. Hierzu wird an eine Elektrode oder an ein Elektrodenpaar eine Wechselspannung angelegt. Diese Methode kommt also ohne weiteren Aktuator aus, was bei Mikroskopen mit Probenscanner, also fest fixiertem Sensor, vorteilhaft ist. Auch wird die Anregungsschwingung nicht mechanisch übertragen, wodurch die zuvor beschriebenen Probleme aufgrund der Transferfunktion wegfallen. Allerdings bilden Anregungs- und Messelektroden einen Kondensator, welcher einen Teil der Anregungswechselspannung direkt in das detektierte Schwingungssignal überträgt. Um die Auswirkung dadurch zu beschreiben, soll zunächst das *Butterworth-van-Dyke-Modell* erklärt werden. In diesem Modell wird der elektromechanische Schwingkreis eines qPlus-Sensors durch einen Schwingkreis aus rein elektrischen Komponenten simuliert.

Butterworth-van-Dyke-Modell

Im Butterworth-van-Dyke-Modell (kurz BvD-Modell) wird der Sensor als Reihenschwingkreise aus Bewegungswiderstand $R_{B,i}$, Bewegungsinduktivität $L_{B,i}$ und Bewegungskapazität $C_{B,i}$ dargestellt (siehe Abb. 3.9(a)) [10, 79–81]. Dabei hängen die elektrischen Größen von den mechanischen des Sensors ab. Der Bewegungswiderstand repräsentiert die Dämpfung des Sensors, die Bewegungsinduktivität skaliert mit der effektiven Masse und die inverse Bewegungskapazität mit der dynamischen Steifigkeit. Eine Reihenschaltung entspricht einer Eigenmode und die Leitfähigkeit der Resonanzkurve der mechanischen Oszillation. Zusätzlich besteht jedoch noch die parasitäre Kapazität C_0 zwischen den Bauteilen der elektrischen Anregung und denen der Signaldetektion. Bei optimaler Trennung der Signalleitungen im Mikroskop entspricht diese der Kapazität zwischen Anregungselektrode und Messelektrode beziehungsweise bei differentieller Messung der Differenz der Kapazitäten. Diese parasitäre Kapazität kann zu einer Verzerrung der Resonanzkurve führen. Dies lässt sich anhand des BvD-Modells erklären. Abseits der Resonanzfrequenz „sperrt“ der Schwingkreis. Die elektrische Leitfähigkeit wird dann von der parasitären Kapazität C_0 dominiert. Innerhalb des Frequenzbereichs um die Resonanz soll die Leitfähigkeit durch C_0 als konstant genähert werden. Die parasitäre Kapazität liefert also einen konstanten Beitrag zur Leitfähigkeit und überträgt einen Wechselstrom mit einer konstanten Phase. Je näher die Frequenz an der Resonanzfrequenz liegt, desto höher ist der Beitrag zur Leitfähigkeit, jedoch ändert sich auch die Phasenbeziehung, analog zu den Gleichungen (2.13) und (2.14) bei mechanischer Schwingung. Um nun die Gesamtleitfähigkeit zu berechnen, müssen beide phasenrichtig addiert werden. Dies kann über die komplexe Leitfähigkeit ausgedrückt werden:

$$\sigma(f) = i \cdot 2\pi f C_0 + \frac{1}{R_B + i \cdot 2\pi f L_B + 1/(i \cdot 2\pi f C_B)}. \quad (3.52)$$

Der erste Term ($i \cdot 2\pi f C_0$) beschreibt den Beitrag der parasitären Kapazität, der zweite Term ($1/R_B + i \cdot 2\pi f L_B + 1/(i \cdot 2\pi f C_B)$) den des Schwingkreises. Die Phasendifferenz zwischen Eingangsstrom (Anregung) und Ausgangsstrom (Schwingung) entspricht dem Arcustangens des Verhältnisses aus Imaginär- und Realteil:

$$\varphi(f) = \arctan \left(\frac{\operatorname{Im}(\sigma(f))}{\operatorname{Re}(\sigma(f))} \right). \quad (3.53)$$

So können sich die Ströme des Schwingkreises und der parasitären Kapazität, in Abhängigkeit von der Frequenz, sowohl verstärken als auch abschwächen, wodurch die Gesamtleitfähigkeit einer verzerrten Resonanzkurve folgt, wie in Abb. 3.9(b) dargestellt. Das Maximum der verzerrten Kurve liegt bei einer etwas geringeren Frequenz als der des Schwingkreises. Außerdem zeigt sich für Frequenzen oberhalb der Resonanzfrequenz⁹ ein Minimum, wie in Abb. 3.9(b) deutlich zu erkennen ist. Dies wird als Antiresonanz bezeichnet. Dies führt dazu, dass der Sensor mit einer von der Resonanzfrequenz abweichenden Frequenz angeregt wird. Auch die Phase weicht von dem

⁹Bei differentieller Messung kann, je nach Einkopplungsstärke beider Verstärkereingänge, die Antiresonanz auch unterhalb der Resonanzfrequenz auftreten. In diesem Fall verläuft die Phase mit umgekehrtem Vorzeichen.

ursprünglichen Verlauf ab: Abseits der Resonanz wird sie von der parasitären Kapazität dominiert und nähert sich für Frequenzen oberhalb der Resonanz wieder dem Ausgangswert an. Dies kann dazu führen, dass die Rückkopplungsschleife zwischen beiden Frequenzen der Referenzphase „springt“ und die Schwingung nicht mehr kontrollieren kann.

Die parasitäre Kapazität lässt sich nicht beliebig minimieren. Um die elektrische Anregung nutzen zu können, ist entweder eine sehr geringe Dämpfung oder eine Kompensation der Einkopplung notwendig. Bei schwacher Dämpfung ist eine geringe Anregung für eine gewünschte Amplitude nötig, wodurch das Verhältnis zwischen einkoppelndem Signal und Schwingungssignal und somit auch die Verzerrung der Resonanzkurve und des Phasenverlaufs sehr gering ist. Bei Messungen an Luft oder in Flüssigkeiten kann eine schwache Dämpfung jedoch nicht gewährleistet werden. In diesem Fall kann bei differentieller Detektion die Einkopplung durch Angleichen der Kapazitäten beider Eingänge kompensiert werden: Im Idealfall werden die Signale des invertierenden und nicht-invertierenden Verstärkereingangs um 180° phasenverschoben addiert. Wenn das Anregungssignal auf beide Eingänge kapazitiv einkoppelt, werden diese durch die 180° Verschiebung voneinander subtrahiert. Durch Einbringen einer zusätzlichen Kapazität zwischen Anregung und dem entsprechenden Verstärkereingang können die parasitären Kapazitäten beider Kanäle zueinander angeglichen und die Verzerrung von Resonanzkurve und Phasenverlauf ausgeglichen werden.

3.7 Verwendete Spitzenmaterialien

Ein großer Vorteil des qPlus-Sensors ist, dass das Spitzenmaterial relativ frei gewählt werden kann. In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Materialien verwendet: Saphir (Al_2O_3), Wolfram (W) und Platin-Iridium (Pt/Ir).

Saphir-Spitzen

Die Messungen an Luft wurden vorwiegend mit Saphir-Spitzen durchgeführt. Einige der Materialeigenschaften von Saphir sind für AFM-Anwendungen sehr interessant. Saphir (Al_2O_3) ist ein sehr hartes (Mohshärte 9), chemisch inertes, säurebeständiges und wasserunlösliches Material, wodurch Saphir-Spitzen sehr robust sind [82]. Die Hydrophobizität (Wasser-Kontaktwinkel über 80° [83]) verringert zudem die Bildung eines Wasser-Meniskus, was die Dämpfung des Sensors verringern kann und besonders für die in Kapitel 5 beschriebenen Messreihen bei verschiedenen Luftfeuchtigkeitswerten von Bedeutung ist. Zudem weist Saphir eine deutlich geringere Dichte ($\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,97\text{-}3,99\text{ g/cm}^3$) als Wolfram oder Platin-Iridium auf (Faktor 5-5,5), wodurch sehr leichte Spitzen möglich sind, welche die Schwingungseigenschaften des Sensors nur geringfügig beeinflussen.

Für die Herstellung von Saphir-Spitzen wird ein größerer Saphir-Kristall mit einem Hammer zerschlagen oder zerdrückt. Es entstehen dabei viele scharfe Splitter unterschiedlicher Größe und Länge, von denen sich einige als Spitze eignen. Ein passender Splitter wird ausgewählt und am Ende des Sensorbalkens aufgeklebt. Die Kriterien

für eine geeignete Spitzenform können je nach Experiment variieren. Sinnvoll ist ein nadelförmiger oder pyramidaler Splitter mit einem spitzen Ende, welches unter einem optischen Mikroskop mit dem Auge nicht mehr zu erkennen ist (hier eine bis zu 40-fache Vergrößerung). Sofern keine besonderen Anforderungen vorherrschen, sind dünne Spitzen im Bereich von 50 μm - 500 μm sinnvoll, um unnötige zusätzliche Masse zu vermeiden. Für Messungen in Flüssigkeiten sollte der Sensor nicht in diese eintauchen, um einen Kurzschluss der Goldelektroden zu vermeiden, weshalb Spitzenlängen über 1 mm Verwendung finden [34].

Nachteilig bei Saphir-Spitzen ist, dass die Form nicht reproduzierbar ist und keine Tunnelstrommessungen mit Spitzen aus reinem Saphir (Isolator) möglich sind.

Wolfram-Spitzen

Ein häufig verwendetes Spitzenmaterial bei AFM/STM-Messungen ist Wolfram (W). Wolfram ist ein relativ hartes (Mohshärte 7,5) Übergangsmetall und aufgrund seiner Leitfähigkeit auch für STM-Messungen geeignet. Die Spitzen werden in der Regel durch ein elektrochemisches Ätzverfahren hergestellt. Beschreibungen elektrochemischer Ätzverfahren sind in den Referenzen [84–87] zu finden. Bei der in dieser Arbeitsgruppe üblichen Vorgehensweise wird ein dünner Wolframdraht (Durchmesser 50 μm) mit elektrisch leitfähigem Kleber am Sensorbalken befestigt. Der Draht wird in eine Kaliumhydroxid-Lösung getaucht, ohne dass der Balken mit der Lösung in Kontakt kommt. Es wird eine negative Spannung zwischen dem zu ätzenden Wolframdraht und einer Gegenelektrode aus Eisen in der Lösung angelegt, wodurch der Draht nahe der Eintauchstelle geätzt wird und ein spitzes Ende bildet. Während des Ätzprozesses oxidiert der Draht an der entstehenden Spitze, wodurch eine isolierende Oxidschicht entsteht, zudem verbleiben auch Lösungsrückstände. Daher ist es bei STM-Anwendungen notwendig, die Spitze vor der Messung aufzubereiten. Die Oxidschicht lässt sich durch Feldemission/Feldevaporation entfernen oder kann durch Einstechen der Spitze in ein leitfähiges Material (beispielsweise Kupfer) aufgebrochen und mit dem Probenmaterial überlagert werden. Die Form der Spitze lässt sich durch Anpassen der Ätz-Parameter beeinflussen und ist deutlich reproduzierbarer als bei Saphir-Splittern, jedoch kann die Gesamtlänge der Spitze nicht beliebig klein gewählt werden. Zudem ist aufgrund der größeren Dichte ($\rho_{\text{W}} = 19.3 \text{ g/cm}^3$) der Einfluss auf die Sensorschwingungseigenschaften signifikanter (Siehe Abschnitte 3.1.2).

Platin-Iridium-Spitzen

Spitzen aus Platin-Iridium werden meist durch Schneiden eines Drahts (Verhältnis Pt/Ir = 90/10) mit einem Skalpell oder Abreißen mit einem Seitenschneider hergestellt. Durch dieses Verfahren erhält man eine nicht oxidierte oder chemisch kontaminierte Spitze, jedoch ist die dabei entstehende Spitzenform zufällig und nicht reproduzierbar. Die Spitzen werden nach dem Schneiden an den Sensorbalken mit leitfähigem Klebstoff festgeklebt. Die geschnittenen Spitzen haben den Vorteil, dass sie ohne weitere Präparation elektrisch leitfähig sind. Ein Ätzprozess, ähnlich wie bei Wolfram, ist ebenfalls möglich, wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht verwendet.

Spitzen aus reinem Platin (Dichte $\rho_{\text{Pt}} = 21,5 \text{ g/cm}^3$ [88]) werden hingegen eher sel-

3 Eigenschaften eines qPlus-Sensors

ten verwendet, da es relativ weich ist (Mohshärte 3,5). Aus diesem Grund hat sich die Legierung aus dem härteren (Mohshärte 6,5), aber spröderen Iridium (Dichte $\rho_{\text{Ir}} = 22,6 \text{ g/cm}^3$ [88]) und Platin als vorteilhafter erwiesen.

4 Mikroskopaufbau und Proben

In diesem Kapitel werden die verwendeten Instrumente und Materialien vorgestellt. Zunächst sollen hierbei das verwendete Rasterkraftmikroskop beschrieben und die durchgeführten Änderungen diskutiert werden. Anschließend werden die verwendeten Messumgebungen vorgestellt und die untersuchten Proben und deren Eigenschaften erläutert.

4.1 Schematischer Aufbau des verwendeten Mikroskops

Das verwendete Mikroskop ist eine modifizierte Version eines Ultrahochvakuum-Rastertunnelmikroskops von Park-Systems¹. Der ursprüngliche Park-Systems-Mikroskopkopf wurde angepasst, um einen qPlus-Sensor aufnehmen zu können. In Abbildung 4.1 ist eine Front- (a) und Seitenansicht (b) des Mikroskopkopfs dargestellt, welcher durch ein Federsystem (A, rot umrandet) doppelt schwingungsentkoppelt [89] und durch Wirbelstrombremsen (B) gedämpft wird. Der Sensor, festgeschraubt am Sensorhalter (C), ist am Röhrenpiezo² (siehe Abschnitt 4.1.1) zur Feinpositionierung (D) magnetisch befestigt. Gegenüber befindet sich der Probenschlitten (E), welcher mittels eines piezoelektrischen Trägheitsmotors die Probe in Richtung Sensor weg- oder hinbewegen sowie horizontal verfahren kann. An der Seite der Plattform befindet sich der Vorverstärker („F“) (siehe Abschnitt 3.5).

In Abb. 4.1(b) ist ein Spiegel (G) erkennbar. Der Sensor kann durch ein Teleskop (siehe Abb. 4.1(c)) über diesen Spiegel betrachtet werden. Während der Grobannäherung kann so mit dem Auge beobachtet werden (siehe Abb. 4.1(d)), wie die Probe mit dem Probenschlitten (siehe Abb. 4.1(a) E) an den Sensor herangefahren wird.

4.1.1 Feinpositionierung des Sensors

Bei der Rastersondenmikroskopie wird die Spitze relativ zur Probe gerastert. Um Proben atomar auflösen zu können, muss die Feinpositioniereinheit auf ebenso kleinen Skalen im Pikometerbereich genau bewegt werden. Der in Abschnitt 3.4 kurz beschriebene piezoelektrische Effekt lässt sich nicht nur zur Detektion oder Anregung kleiner Sensorschwingungen nutzen, sondern auch, um derart kleine Verformungen und somit Bewegungen zu realisieren. Das in Abb. 4.2 schematisch dargestellte piezoelektrische Röhrenchen ist dazu ausgelegt, derartige Bewegungen in alle drei Raumrichtungen

¹Park-Systems, Hauptsitze: 16229 Suwon, Südkorea und Santa Clara, CA 95054 Californien, USA

²Der Röhrenpiezo selbst ist nicht sichtbar, da er in dem metallischen Quader eingesetzt und so nicht direkt zugänglich ist.

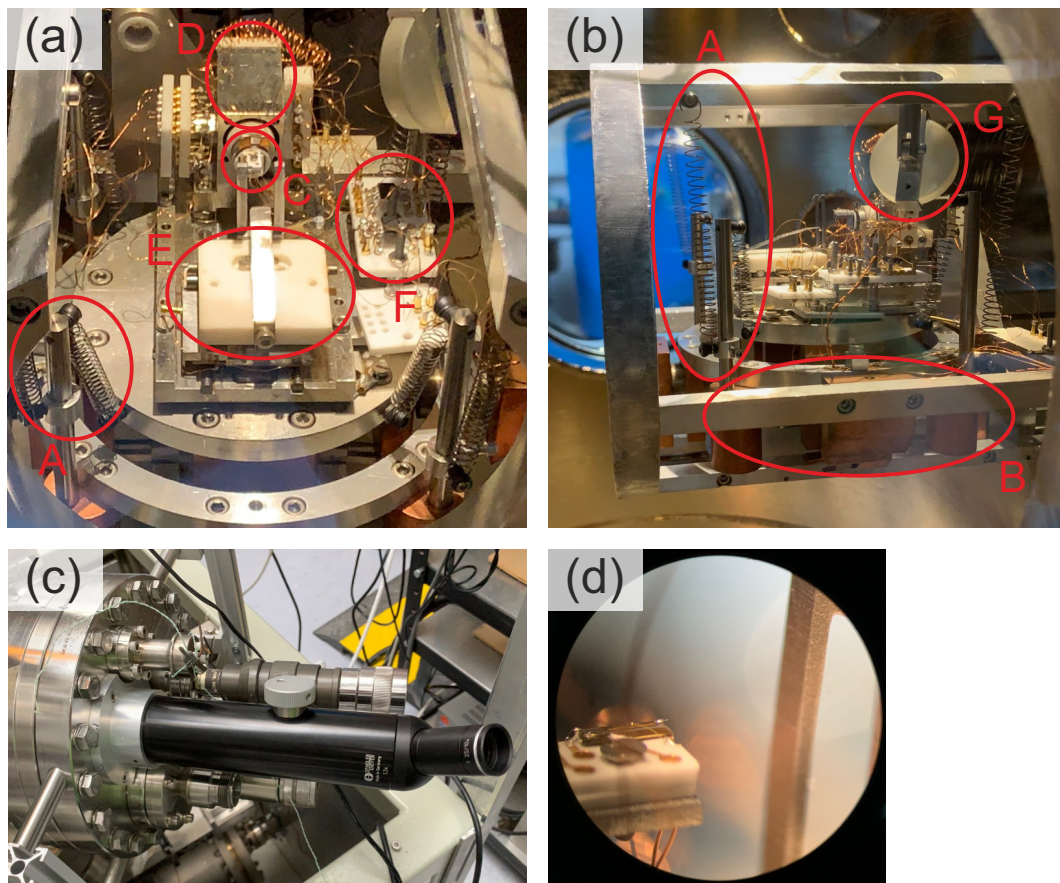


Abbildung 4.1: Fotografien des Ultrahochvakuum-AFM/STMs aus verschiedenen Blickwinkeln: (a) Frontansicht und (b) Seitenansicht des Mikroskopkopfs: doppelte Schwingungsentkopplung A, Wirbelstromdämpfung B, Sensor C, Gehäuse des Röhrenpiezo zur Feinpositionierung D, Probenschlitten E, Vorverstärker F und Spiegel G. Durch das Teleskop (c) kann der Sensor zur Grobannäherung vergrößert betrachtet werden (d).

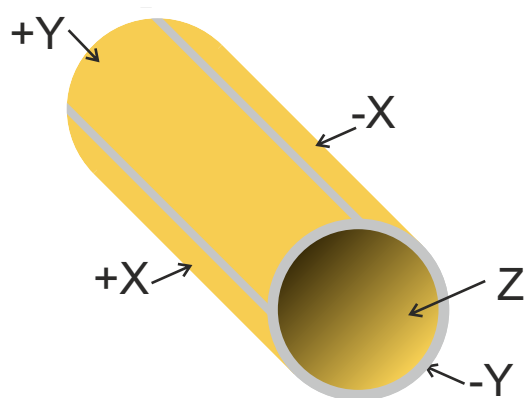


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung eines Röhrenpiezo zur Feinpositionierung des Sensors. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an die äußeren Elektroden verbiegt sich das Röhrrchen zur Seite, durch eine Spannung an der inneren Seite wird es gestaucht oder gestreckt.

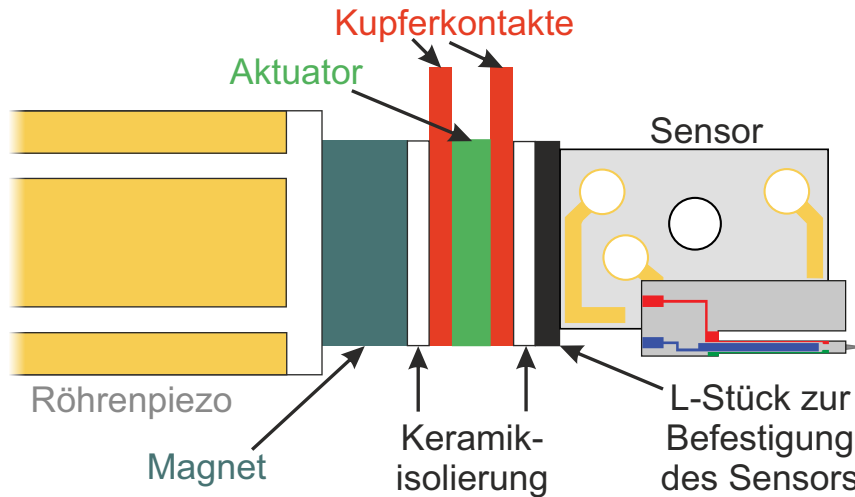


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung eines Sensorhalters mit integriertem Aktuator. Der Sensor wird auf einem Kontaktsubstrat festgeschraubt, welches mit einem L-förmigen Metallstück am Aktuator befestigt ist. Zwei Kupferplättchen dienen der Kontaktierung der Elektroden des Dickenschwinger-Piezos. Sie sind durch dünne Keramikplättchen von den anderen Bauteilen isoliert. Aktuator und Sensor werden durch einen Magneten am Röhrenpiezo befestigt.

auszuführen. Es ist dazu auf der Außenseite mit vier Goldelektroden (+X, -X, +Y, -Y) und einer Goldelektrode auf der Innenseite (Z) beschichtet. An die Elektroden kann mit der verwendeten Hardware (Nanonis™³) bis zu ± 400 V Spannung angelegt werden. In der Praxis werden für die X/Y-Elektroden maximal ± 150 V und für die Z-Elektrode 0-150 V verwendet. Dies erlaubt einen lateralen Bewegungsbereich von bis zu $4,1 \mu\text{m} \times 4,1 \mu\text{m}$ und einen vertikalen Bereich von bis zu $1,7 \mu\text{m}$. Ferner existieren auch Röhrenpiezos mit einer abgetrennten Ringelektrode (an einem Ende des Röhrenpiezos), um den Sensor mit dieser anzuregen.

4.1.2 Sensorhalter mit integriertem Aktuator

In diesem Abschnitt wird nun der Sensorhalter im Detail beschrieben. Dieser umfasst neben dem Sensor oder dessen Halterung auch einen piezoelektrischen Dickenschwinger zur mechanischen Anregung. Die zuvor und in Abschnitt 3.6.1 diskutierte Anregung über den Röhrenpiezo hat sich als nicht optimal herausgestellt (ineffizient, ungewollte Frequenzverschiebung). Aus diesem Grund wurde ein Sensorhalter mit eingebautem Aktuator verwendet, schematisch dargestellt in Abb. 4.3. Dieses Bauteil wird, ähnlich dem ursprünglich verwendeten Sensorhalter, magnetisch am Röhrenpiezo befestigt. Der Sensor wird auf einem Kontakt-Substrat, welches auf einem L-förmigen Metallstück verklebt ist, festgeschraubt. Die elektrischen Kontakte sind über Kupferdrähte mit dem Vorverstärker (siehe Abschnitt 3.5) verbunden. Zwischen Magnet und dem „L-Stück“ befindet sich, isoliert durch dünne Keramikplättchen, ein Dickenschwinger-Piezoplättchen (Aktuator-Piezo), welches über zwei Kupferplättchen elektrisch kon-

³Specs Surface Nano Analysis GmbH, 13355 Berlin, Deutschland

taktiert ist. Ziel ist für eine effiziente mechanische Anregung eine möglichst gute mechanische Anbindung zwischen Aktuator und Sensor zu erreichen. In der Abbildung 4.3 zeigt der Sensorbalken in die Schwingungsrichtung des Dickenschwinger-Piezos, was optimal für die Anregung der Längsmode ist. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Anordnung auch die erste Biegemode anregen kann. Für Messungen ohne Verwendung der Längsmode wurde ein Halter verwendet, bei dem der Sensor parallel zum Aktuator ausgerichtet ist (Drehung um 90° gegen den Uhrzeigersinn im Vergleich zur schematischen Darstellung in Abb. 4.3).

Der Nachteil der kompakten und mechanisch möglichst stabilen Halterung ist jedoch, dass dieses Design derzeit keinen Sensorwechsel in der Ultra-Hochvakuum-Kammer erlaubt. Bei Umgebungsbedingungen ist diese Einschränkung aufgrund der einfachen Zugänglichkeit der Komponenten jedoch nicht gravierend.

Im nachfolgenden Teil der Arbeit wird das hier beschriebene (gesamte) Bauteil als Sensorhalter bezeichnet.

4.2 Messumgebungen

Eine Stärke der Rasterkraftmikroskopie ist die Möglichkeit Oberflächen in verschiedenen Umgebungen untersuchen zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen unter Umgebungsbedingungen, an Luft mit kontrollierter Luftfeuchtigkeit sowie im Ultrahochvakuum durchgeführt. Diese Messumgebungen sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

4.2.1 Ultrahochvakuum

Unter Ultrahochvakuum (UHV) versteht man üblicherweise den Druckbereich von $10^{-8} - 10^{-11}$ mbar. Der Vorteil einer UHV-Umgebung ist eine wohl-definierte Messumgebung. So werden beispielsweise Kontaminationen von Oberflächen verhindert. Notwendig ist dies besonders bei sehr reaktiven Oberflächen wie bei Si(111), um eine 7×7 -Oberflächen-Rekonstruktion zu ermöglichen (siehe Abschnitt 4.3.3). Der Mikroskopkopf wird dazu in eine Ultrahochvakuumkammer (siehe Abb. 4.4(a)) eingebaut. Der Druck darin wird mit einer Reihe von Pumpen (Turbopumpe, Ionenpumpe, Titan-Sublimationspumpe) und zeitweisem Aufheizen der Kammer auf UHV-Niveau gesenkt. Die für die UHV-Versuche dieser Arbeit verwendete Vakuumkammer ist in Abb. 4.4 dargestellt. Es wurde hierbei ein Druck im Bereich von $10^{-10} - 10^{-11}$ mbar erzielt. Im Inneren der UHV-Kammer können mehrere Proben auf einem Halter (Abb. 4.4(d)) aufbewahrt oder in einer abgetrennten Vorkammer (siehe Abb. 4.4(b)) eingesetzt und mit Hilfe eines Transferarms in die Kammer geschoben/transferiert werden. Im Inneren der Kammer werden die Proben mit dem z-Manipulator zwischen Mikroskop und Aufbewahrungshalterung gewechselt. Der z-Manipulator (siehe Abb. 4.4(a): außen auf der Edelstahlkammer sowie (c): innerhalb der Kammer) hat dazu zwei Klemmen, um die Proben festzuhalten, und kann in z-Richtung sowie bedingt in die anderen beiden Raumrichtungen bewegt und um die Mittelachse der Kammer gedreht werden. Um Proben vor der Messung zu reinigen, werden sie häufig aufgeheizt mit dem Ziel

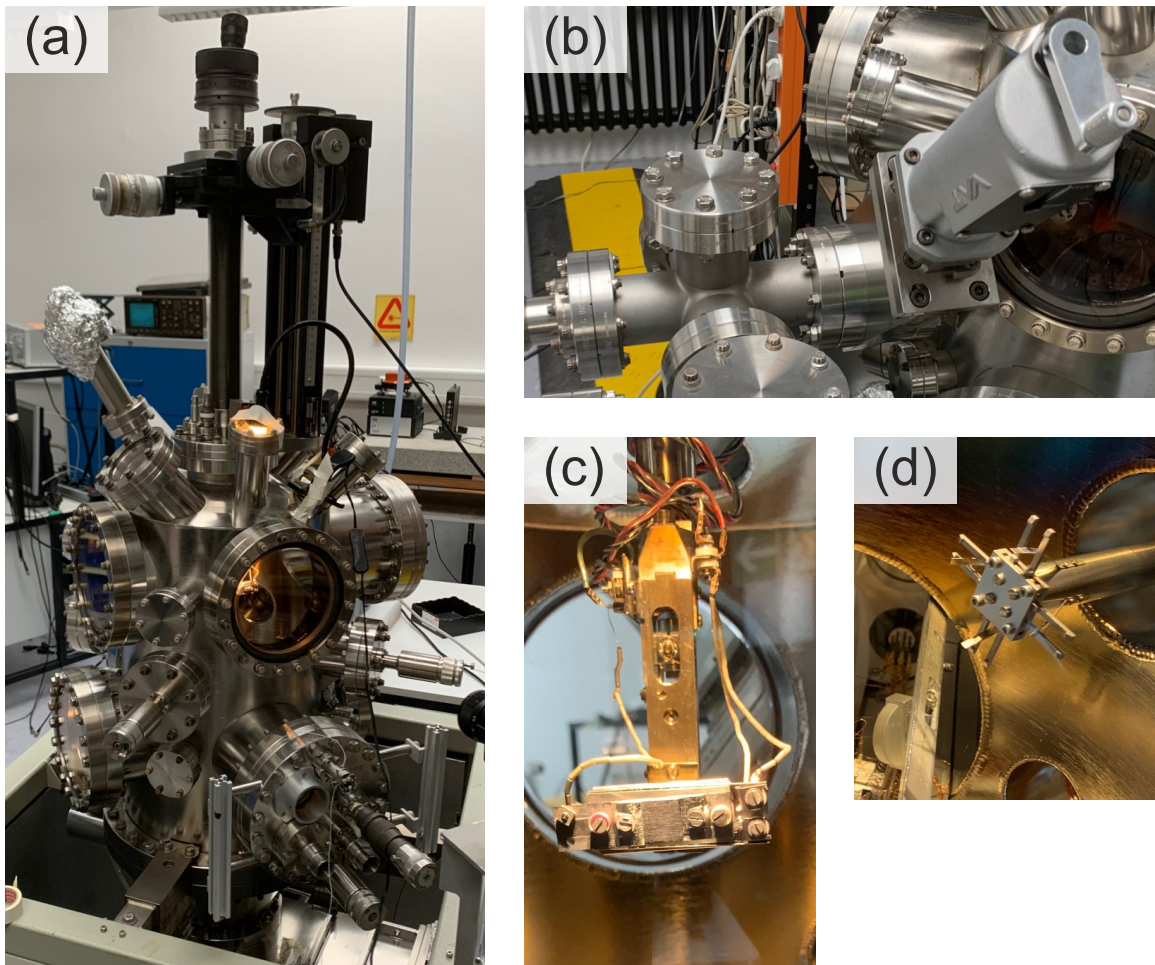


Abbildung 4.4: (a) Abbildung der UHV-Kammer, (b) der Probentransferschleuse, (c) des Transferarms des z-Manipulators und (d) des Aufbewahrungshalter für bis zu vier Proben innerhalb der Kammer.

Adsorbate auf der Oberfläche zu desorbieren. Hierzu kann in der Kammer ein Elektronenstrahl von einem Filament im z-Manipulator zur Rückseite der Probe oder des Probenhalters angelegt werden.

4.2.2 Umgebungsbedingungen und Messung an Luft

Insbesondere durch die zuvor beschriebenen Erkenntnisse von AFM-Messungen in UHV-Kammern haben in den jüngsten Jahren auch die Messungen an Luft profitiert und deren Auflösungslimit stark verbessert. Ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag deshalb auf der Untersuchung der Auswirkung von Luft und Luftfeuchtigkeiten auf Oberflächeneigenschaften. Generell ist Luft im Vergleich zu UHV keine wohl-definierte Messumgebung. Hierbei können viele Faktoren, wie die Zusammensetzung der Luft oder die Temperatur, einen Einfluss auf die Probenoberfläche oder Messung haben. Bei der zuvor erwähnten Adsorption von Fremdpartikeln spielt die relative Luftfeuch-

tigkeit (RH, engl. relative humidity) eine besondere Rolle. Im Labor schwankt diese, je nach Wetter und Jahreszeit, meist zwischen ca. 25 % im Winter und über 60 % im Sommer. Wenn eine Probe einer Gasatmosphäre mit ausreichender Feuchtigkeit ausgesetzt wird, adsorbiert ein dünner Film an Wassermolekülen auf der Oberfläche [25, 26, 29, 90]. Die Dicke dieses Wasserfilms hängt neben der Luftfeuchtigkeit auch von weiteren Faktoren ab, wie der Oberflächenrauigkeit, der Hydrophobizität, Meniskuseffekten (siehe Abschnitt 2.2.4) oder dem Luftdruck [25, 27, 28], aber auch, wie lange die Oberfläche dieser Umgebung ausgesetzt ist. Die Dicke der Wasserschicht reicht hierbei von einer teilweisen Bedeckung bei sehr niedrigen Werten ($RH < 10\%$) bis hin zu einigen Nanometern bei Sättigung. Arima et al. haben mit XPS-Messungen (X-ray photoelectron spectroscopy) die Dicke des Wasserfilms auf dünnen KBr-Schichten bestimmt [91]. Dabei machten sie die Beobachtung, dass sich die Dicke des Hydratfilms in vier Luftfeuchtigkeitsbereiche aufteilen lässt. Im ersten Bereich $RH < 30\%$ ist die Probe nur zum Teil mit Wassermolekülen bedeckt, wobei der Bedeckungsgrad mit der Luftfeuchtigkeit bis hin zu einer Monolage ansteigt. Im zweiten Bereich $30\% < RH < 60\%$ ist keine Veränderung des Wasserfilms zu beobachten. Im Bereich $60\% < RH < 80\%$ wurde ein leichter Anstieg der Bedeckung gemessen und ein stärkerer bei $RH > 80\%$, bis hin zu einer Filmdicke von 2 nm. Ähnliche Beobachtungen von Asay et al. auf Siliziumoxid-Oberflächen an Luft bestätigen dies [26]. Dabei bildeten sich im ersten Bereich bis zu drei molekulare Wasserlagen aus, eine weitere im zweiten Bereich. Für höhere Luftfeuchtigkeit stieg die Filmdicke auf bis zu 2,7 nm, was grob 10 molekularen Lagen entspricht.

Eine Einteilung in Monolagen ist jedoch nur bei sehr wenigen Lagen sinnvoll: Auf atomarer/molekularer Ebene ordnen sich auf Ionenkristallen die adsorbierten Wassermoleküle entsprechend der Oberflächenstruktur an. Diese geordnete Schicht wird dabei oft als Eis-ähnlich („ice-like“) beschrieben [26, 37, 92–95]. In Abb.4.5 ist eine schematische Darstellung der regelmäßigen Anordnung von Wassermolekülen auf einer KBr-Oberfläche abgebildet. Die Moleküle der untersten molekularen H_2O -Schicht lagern sich gemäß der Struktur des Ionenkristalls an. Hierbei handelt es sich um eine rein schematische Darstellung, die Orientierung der Moleküle wird in Ref. [25] diskutiert.

FM-AFM-Messungen auf KBr haben gezeigt, dass diese geordneten Wasserschichten zu einer starken Amplitudenabhängigkeit des Signal-Rausch-Verhältnisses führen können [37]. Überdies konnte in Ref. [94] eine mobile Struktur auf Wolframdisulfid abgebildet werden, welche als eine geordnete Wasserschicht beschrieben wurde. Diese Schicht zeigte die gleiche Struktur wie die Atomstruktur des Probenmaterials. Eine WS_2 -Stufe konnte in der Studie aufgrund der Höhe der Schicht (etwa 0,25 nm) ausgeschlossen werden.

Außerdem spielt bei der Rastersondenmikroskopie die Ausbildung eines Wassermeniskus zwischen Probe und der Sonde ebenfalls eine Rolle. Wird bei einem AFM oder STM die Spitze in die Nähe der Probe gebracht, so kann das Volumen um den Spalt zwischen Spitze und Oberfläche als eine Art Mikrokapillar betrachtet werden. Dies führt zu einer erhöhten Kondensation von Wassermolekülen und somit zu einer lokal verstärkten Wasserschicht (siehe Abschnitt 2.2.4).

In früheren Untersuchungen wurde auf Ionen-Kristallen wie KBr beobachtet, dass sich der Verlauf von Stufen auf der Oberfläche mit der Zeit ändert, wobei ein direkter Zu-

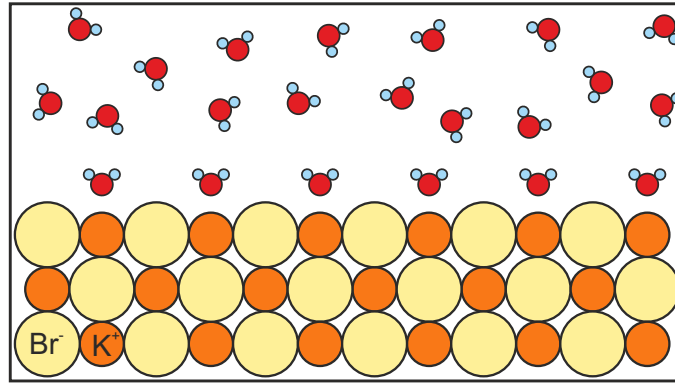


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Übergangsbereichs zwischen einem KBr-Ionenkristall und dem Flüssigkeitsfilm. An der Grenzfläche ordnen sich die H_2O -Moleküle gemäß der Oberflächen-Ionen an. Die dreidimensionale Orientierung wird hier vernachlässigt. Diese wird in Ref. [25] diskutiert.

sammenhang zwischen Luftfeuchtigkeit und der Änderungsrate beobachtet wurde. Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Messreihen an Luft mit kontrollierter Luftfeuchtigkeit durchgeführt, um die Änderung künstlich erzeugter Strukturen zu beobachten.

Messung an Luft mit kontrollierter Luftfeuchtigkeit

Die in Abschnitt 5 beschriebenen Messreihen sollen gezielt untersuchen, wie die Luftfeuchtigkeit und der damit verbundene Wasserfilm auf einer Kaliumbromid-Probe die Ionen-Mobilität an der Oberfläche beeinflusst. Dazu ist es notwendig, die Luftfeuchtigkeit über einen längeren Messzeitraum innerhalb eines gewünschten Bereiches zu halten. Umgesetzt wurde dies mithilfe eines Handschuhkastens (im Folgenden als Klima-Kammer bezeichnet, siehe Abb. 4.6(a)), in welchen das Mikroskop eingebaut wurde (siehe Abb. 4.6(b)). Die Klima-Kammer ist dabei hinreichend abgedichtet, so dass im Rahmen der Messgenauigkeit kein Luftaustausch nach außen festgestellt wurde. Im Inneren kann die Luftfeuchtigkeit gesenkt werden, indem Silica-Gel der Luft ausgesetzt wird (siehe Abb. 4.6(c)). Dieses Material weist eine äußerst poröse Struktur auf, wodurch Wasser an den Kapillaren kondensiert und somit die Feuchtigkeit aus der Luft entzogen wird. Dadurch kann eine Luftfeuchtigkeit unter 2% erreicht werden. Um die Luftfeuchtigkeit zu erhöhen, wird ein Gefäß geöffnet, woraufhin Wasser verdunsten kann (siehe Abb. 4.6(d)). Die relative Luftfeuchtigkeit (sowie die Temperatur) wird mit einem Hygrometer fortlaufend erfasst und am Computer aufgezeichnet.

Für alle Messreihen wurden Saphir-Spitzen verwendet. Wie in Abschnitt 3.7 diskutiert, zeichnet sich Saphir als hydrophobes Material aus. Dies soll den Einfluss eines Wassermeniskus zwischen Spitze und Probe verringern.

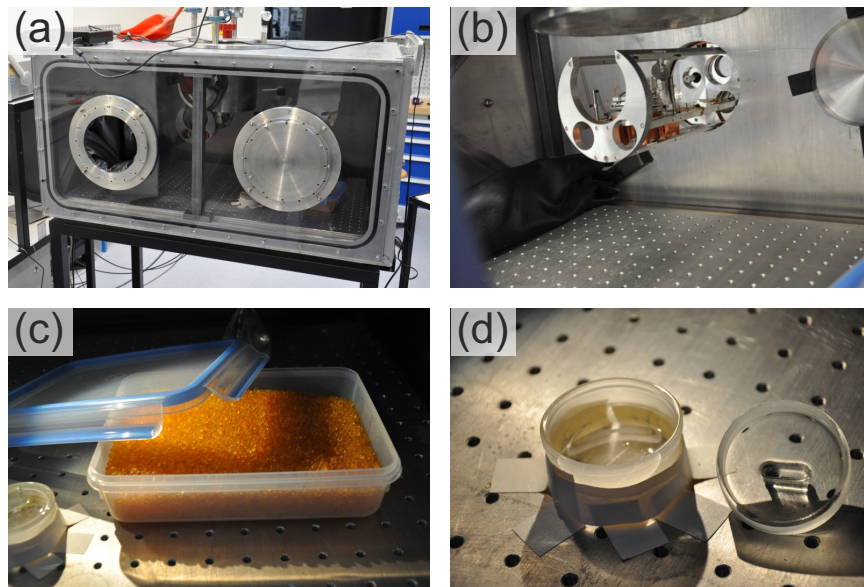


Abbildung 4.6: Klimakammer zur Kontrolle der relativen Luftfeuchtigkeit. (a) Frontansicht der Kammer. Durch einen Handschuh (befestigt am linken Metallring) kann in die Kammer gegriffen werden, ohne sie zu öffnen. (b) Das Mikroskop wird von der Rückseite in die Kammer eingebaut. (c) Durch Silica-Gel kann die Luftfeuchtigkeit verringert oder (d) durch Verdunstung von Wasser erhöht werden.

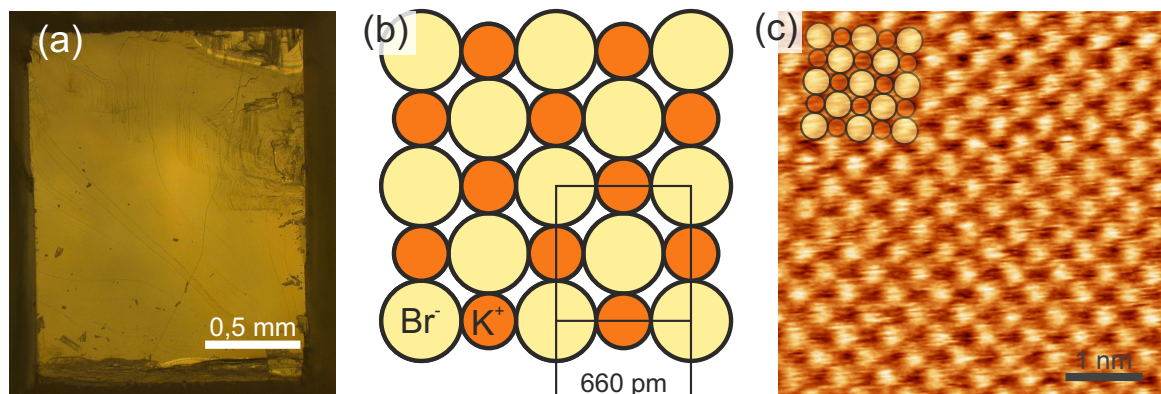


Abbildung 4.7: (a) Optische Mikroskopaufnahme einer frisch gespaltenen KBr-Oberfläche, etwa 2 mm Kantenlänge. Für die AFM-Messung wird die Sensorspitze auf eine Stelle mit möglichst wenig Splintern und Reflexen von Stufenkanten angelehert. (b) Schematische Darstellung der atomaren Anordnung der KBr(111)-Ebene. Die hellen, größeren Kreise repräsentieren Bromidionen mit $r_{\text{Br}} = 195 \text{ pm}$, die dunkleren, kleineren Kreise stehen für Kaliumionen mit $r_{\text{K}} = 133 \text{ pm}$. Der minimale Abstand zweier gleicher Ionen beträgt 660 pm . (c) Δf -FM-AFM Aufnahme einer KBr(111) Oberfläche mit überlagerter Atomanordnung (oben links). Bei AFM-Abbildungen ist immer nur eine Atomsorte sichtbar. Abbildung nach Ref. [37].

4.3 Probensysteme und Probenpräparation

Im Folgenden sollen die für diese Arbeit drei wichtigsten Probensysteme kurz vorgestellt werden.

4.3.1 Kaliumbromid

Das Salz Kaliumbromid (KBr) kristallisiert in der Kochsalzstruktur mit einem Gitterabstand von 660 pm. Die Atomradien betragen $r_K = 133$ pm und $r_{Br} = 195$ pm [96]. Bei 20 °C besitzt es eine hohe Wasserlöslichkeit von 650 g/L [97]. Vor jeder Messreihe wurde der Probenkristall neu gespalten, um einer möglichen Kontamination durch die Luftexposition entgegenzuwirken. Der Kristall wird dazu mittels einer Rasierklinge entlang der (001)-Ebene gespalten. Die dadurch entstandene Oberfläche weist zu meist große flache Terrassen sowie Stufenkanten auf. Diese Stufen sind meist eine bis mehrere Atomlagen hoch. Abb. 4.7(a) zeigt eine Fotografie einer frisch gespaltenen KBr-Oberfläche. Sichtbar sind makroskopische Stufen, zwischen denen sich hinreichend flache Terrassen befinden. Die schematische Darstellung der Atomanordnung ist in Abb. 4.7(b) abgebildet.

Bei atomar aufgelöster Abbildung der Oberfläche mit einem AFM ist ein Element als Erhöhung zu sehen, das andere Element nur indirekt als Vertiefung. Dabei wird angenommen, dass durch die Spitzenterminierung bestimmt ist, welche Atomsorte sichtbar wird [98]. Einzelne Fehlotope konnten bei Umgebungsbedingungen bisher nicht abgebildet werden. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die mittlere Lebensdauer dieser Defekte weitaus geringer ist als die Aufnahmedauer [37]. Eine FM-AFM-Beispielaufnahme einer atomar aufgelösten KBr-Oberfläche ist in Abb. 4.7(c) dargestellt.

4.3.2 Muskovit

Muskovit $KAl_2(OH,F)_2(AlSi_3O_{10})$ [99, 100] gehört zur Glimmergruppe und ist ein Schichtsilikat. In dieser Arbeit wurde die Probe als Testsubstrat verwendet, um das Auflösungsvermögen (beispielsweise der LE-Mode) zu untersuchen. Deshalb soll hier für eine detailliertere Beschreibung auf Ref. [34] verwiesen werden. Um die Probe zu präparieren, werden die obersten Schichten mittels eines Klebestreifens abgezogen, wodurch eine atomar flache Oberfläche zurückbleibt. Abb. 4.8 (entnommen aus Ref. [34]) zeigt die Struktur von Muskovit (a,b), eine Fotografie einer auf einen Probenhalter geklebten Muskovit-Probe (c) und eine AFM-Aufnahme (d), bei welcher die Honigwabenstruktur zu erkennen und die Atomanordnung mit den Silizium- und Aluminiumatomen an den Ecken und den Sauerstoffatomen dazwischen eingezeichnet ist [34]. Die Gitterperiodizität beträgt 0,52 nm.

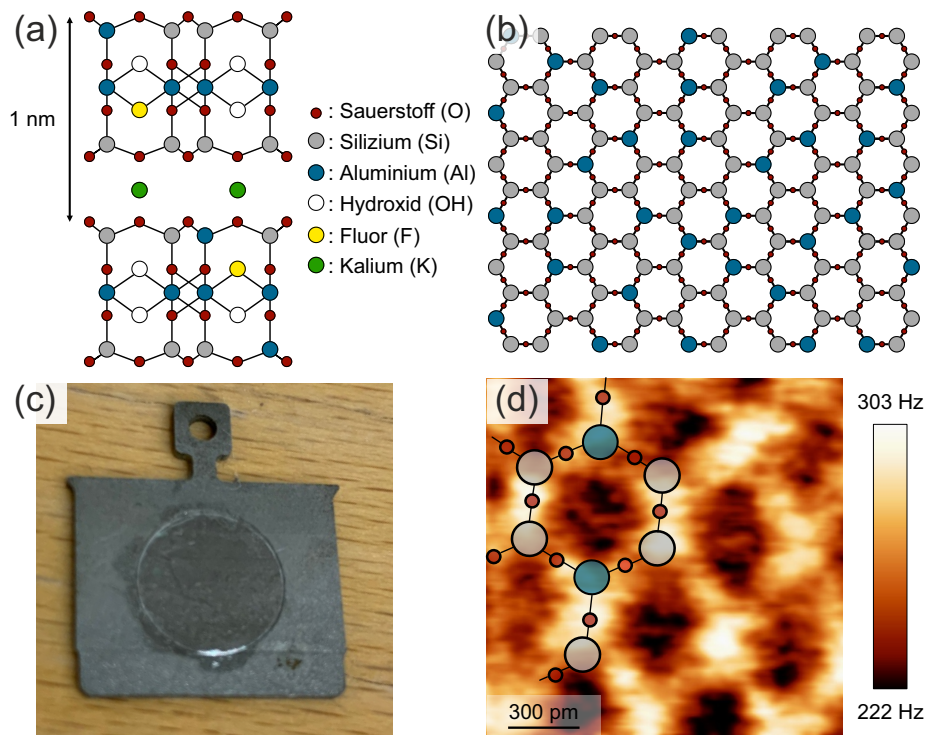


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung, Foto und AFM-Abbildung von Muskovit, (a) Seitenansicht zweier Schichten. (b) Draufsicht auf eine Schicht. (c) Foto einer auf den Probenhalter geklebten Muskovit-Probe. (d) FM-AFM Abbildung mit atomarer Auflösung der Sechseckstruktur. Teilbilder (a,b,d) entnommen aus Ref. [34], lizenziert unter CC BY 4.0.

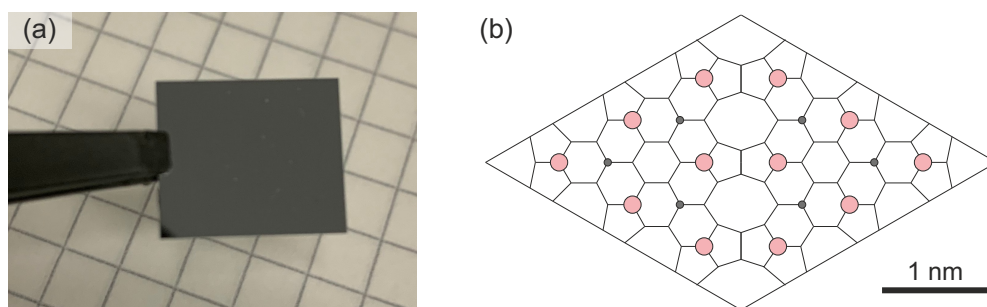


Abbildung 4.9: (a) Bild einer Silizium-Probe. (b) Schematische Darstellung einer 7×7-Superzelle. Die roten Punkte stellen dabei die Adatome dar, welche in der topographischen Messung als Erhöhungen deutlich werden. Abbildung (b) nach Ref. [101].

4.3.3 Si(111)7×7

Für die im Vakuum durchgeführten Messungen (zur Charakterisierung der Längsmode) wurde der Halbleiter Silizium in der (111)-Orientierung gewählt. Vor der Messung wird die Oberfläche durch starkes Aufheizen gereinigt. In der Vakuumkammer (siehe Abschnitt 4.2.1) wird die Probe, eine dünne Siliziumscheibe, wie in Abb. 4.9(a) dargestellt, von der Rückseite mit einem Elektronenstrahl bestrahlt, wodurch die Probe an dieser Stelle erhitzt wird. Die Probe wird wenige Sekunden lang erhitzt, wodurch Fremdpartikel von der Oberfläche desorbieren. Der Druck in der UHV-Kammer steigt dabei an, weshalb die Stromstärke des Elektronenstrahls wieder reduziert wird, sobald sich der Druck 10^{-9} mbar nähert. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt, wobei die Temperatur schrittweise erhöht wird, bis 1300-1350 °C, nahe dem Schmelzpunkt erreicht werden. Neben der Desorption von Fremdstoffen sorgt dieser Vorgang dafür, dass die Oberfläche sich durch die thermische Energie in der 7×7 -Anordnung [102, 103] rekonstruieren kann. In Abb. 4.9(b) ist eine solche 7×7 -Superzelle dargestellt. Die roten Punkte stellen dabei die Adatome dar. Der Aufheizvorgang muss nach wenigen Tagen wiederholt werden, da die Probe auch in einer UHV-Umgebung mit der Zeit unerwünschte Adsorbate bindet.

5 Material-Transport und Wasserschichten auf KBr in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit

Ein Großteil der im Folgenden präsentierten Arbeit wurde bereits in Ref. [56] Beilstein Journal of Nanotechnology veröffentlicht. Folglich sind einige Textausschnitte, Bilder und Schlussfolgerungen identisch.

Wie in Abschnitt 4.2.2 angesprochen, ist auf allen Oberflächen, die für eine gewisse Zeit der Umgebungsluft ausgesetzt sind, ein dünner Film aus Wassermolekülen zu erwarten. Die Stärke dieses Films hängt von verschiedenen Faktoren ab, wobei die genaue Dicke (in der Regel) keine einfach messbare/zugängliche Größe darstellt. Die Wasserschicht beeinflusst nicht nur die Messung mit einem Kraftmikroskop [34, 36, 37, 104], sondern kann auch einen Einfluss auf die Oberfläche selbst haben, insbesondere auf wasserlösliche Proben. Untersuchungen auf KBr haben gezeigt, dass sich die Oberflächenstruktur mit der Zeit ändert. Der Wasserfilm auf der Probe ist mit Probenmaterial gesättigt, was zu einer hohen Rate an Materialbewegung führt. Deshalb sind Veränderungen der Verläufe von Stufenkanten und das Verschwinden oder Ausheilen von Defekten zu beobachten [29, 37, 105]. Im Rahmen der in diesem Kapitel präsentierten Messungen wurde das Verhalten des Materialtransports als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit untersucht. Alle Messungen in diesem Kapitel wurden in der in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Klimakammer durchgeführt, welche es erlaubt die relative Luftfeuchtigkeit zu steuern.

Als Probenmaterial wurde KBr gewählt, da das Material, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, gut wasserlöslich und relativ weich ist. Um den Einfluss eines Wasser-Meniskus zwischen Spitzen und Probe möglichst gering zu halten, wurden die in Abschnitt 3.7 diskutierten hydrophoben Saphir-Spitzen für die gesamte Messreihe verwendet. Zudem ist die hohe Mohs-Härte nochmals hervorzuheben, welche es erlaubt künstliche Defekte mit der AFM-Spitze zu erzeugen, ohne diese zu deformieren. Es wurden in dieser Versuchsreihe zwei verschiedene Arten von künstlichen Defekten erzeugt: Einstech-Löcher und durch Kratzen mit der Spitze in der Probenoberfläche entstandene Flächendefekte. Durch Einstechen mit der Spitze in die Probe können tiefe und dünne Löcher¹ erzeugt werden, deren Form von der Spitzenform beeinflusst wird. Das verdrängte Material lagert sich zu einem Großteil um die Vertiefung herum an, bleibt jedoch zum Teil auch an der Spitze hängen. Bei den gekratzten Defekten handelt es sich um größere Strukturen, die erzeugt werden, indem die Spitze einige

¹Die Einstechtiefe wurde in der Größenordnung einiger Nanometer gewählt, der resultierende Durchmesser lag im Bereich von einigen zehn bis wenigen hundert Nanometern.

Nanometer tief in die Oberfläche eingestochen und anschließend, ohne Änderung der Sensorhöhe, ein einige 10×10 Nanometer großer Bereich in wenigen Sekunden gerastert wird. Die so entstandenen Defekte sind zunächst fast rechteckig, das entfernte Material lagert sich größtenteils um das Loch herum an. Dabei sammelt sich das meiste Material rechts (in der schnellen Raster-Richtung²) und oberhalb (entgegen der langsamen Raster-Richtung) des Defekts an. Ein Vorteil der großflächig frei gekratzten Defekte ist die vergleichsweise hohe Reproduzierbarkeit der Form. Wird die Spitze hingegen nur in die Probe gestochen, um ein Loch zu erzeugen, ist die Geometrie des Lochs deutlich weniger reproduzierbar. Auch im Hinblick auf die Auswertung sind die rechteckigen Flächendefekte von Vorteil. Nichtsdestotrotz wurde beobachtet, dass die entstehende Form, insbesondere die Tiefe der Defekte, auch bei gleichen Parametern zur Erzeugung voneinander abweichen können.

In Abschnitt 5.1 wird qualitativ das Verhalten von Einstech-Löchern sowie natürlicher Stufen in verschiedenen Luftfeuchtigkeitsbereichen beobachtet. In den darauffolgenden Abschnitten 5.2, 5.3 und 5.4 wurden Defekte durch Kratzen erzeugt und jeweils innerhalb eines enger gefassten Luftfeuchtigkeitsbereichs ausgewertet. In Abschnitt 5.5 werden die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst. Im letzten Abschnitt 5.6 des Kapitels wird auf weitere Beobachtungen eingegangen, welche während der verschiedenen Messreihen gemacht wurden. So konnten Flächen mit unterschiedlicher Dissipation festgestellt werden, welche jedoch nur in einem Teil der Messungen auch in der Topographie sichtbar wurden. Für einen Erklärungsansatz wird die Ausbildung unterschiedlicher molekularer Wasserschichten diskutiert. Des Weiteren wurden mobile, sich ausbreitende Strukturen festgestellt, deren Verhalten von den bisherigen Beobachtungen abweicht. Über einen Zeitraum von wenigen Wochen wurden diese beobachtet und daraus mögliche Schlussfolgerungen abgeleitet.

5.1 Verhalten künstlicher Defekte bei Veränderung der relativen Luftfeuchtigkeit

In einem ersten Experiment wurde qualitativ beobachtet, wie sich die Transportrate des Probenmaterials innerhalb eines Luftfeuchtigkeitsbereichs von $18,8\% < RH < 35,1\%$ verhält. Dazu wurden mehrere Einstechlöcher und folglich auch Materialanhäufungen in verschiedener Form und Größe erzeugt. Diese sind in Abbildung 5.1 (a) abgebildet, der ersten AFM-Aufnahme nach der Erzeugung der Defekte, wobei die Löcher mit den Buchstaben A - F gekennzeichnet sind. Die Defekte haben anfangs eine Tiefe zwischen 1 - 18 nm und einen Durchmesser im Bereich von 100 - 200 nm. Die Tiefe der Löcher wird dabei als der Höhenunterschied zwischen dem tiefsten Punkt und der umliegenden Oberflächenterrasse definiert. Das verdrängte Material lagert sich um den Einstechbereich an. Die Asymmetrie lässt sich dabei durch die Spitzenform oder einen von 90° abweichenden Winkel zwischen Spitze und Probe erklären.

Während der Messung wurde die Luftfeuchtigkeit verändert, wobei sich das Experiment in drei Abschnitte unterteilen lässt. Im ersten Abschnitt innerhalb der ersten

²Die langsame Raster-Richtung zeigt hier von oben nach unten, die schnelle Richtung von links nach rechts.

5.1 Verhalten künstlicher Defekte bei Veränderung der relativen Luftfeuchtigkeit

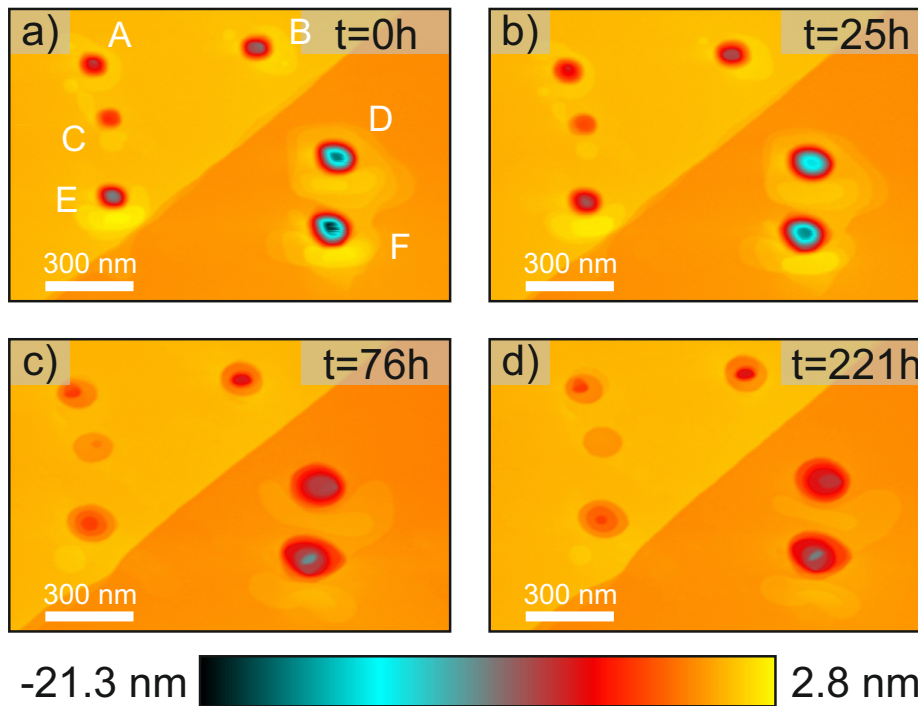


Abbildung 5.1: $1,5\ \mu\text{m} \times 1,0\ \mu\text{m}$ große Oberflächenausschnitte, welche die zeitliche Veränderung künstlich erzeugter Löcher und Anhäufungen in den drei Luftfeuchtigkeitsbereichen aufzeigen. Erster Bereich: $20.5\% < RH < 25.0\%$, $t = 0\ \text{h} - 27\ \text{h}$, Teilbild (a) wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ gestartet. Teilbild (b) zeigt die letzte Aufnahme des ersten Bereichs, gestartet zum Zeitpunkt $t = 25\ \text{h}$. Zweiter Bereich: $25.0\% < RH < 35.1\%$, $t = 27\ \text{h} - 73\ \text{h}$. Zum Zeitpunkt $t = 72\ \text{h}$ wurde die relative Luftfeuchtigkeit verringert. Dritter Bereich: $18.5\% < RH < 23.0\%$, $t > 73\ \text{h}$. Teilbild (c) zeigt die erste Aufnahme des dritten Bereichs gestartet zum Zeitpunkt $t = 76\ \text{h}$, Teilbild (d) zeigt eine Aufnahme im dritten Abschnitt zum Zeitpunkt $t = 221\ \text{h}$. Eine Kennzeichnung der erzeugten Löcher mit den Buchstaben A-F ist (a) zu entnehmen. Messparameter: $f_0 = 23893\ \text{Hz}$, $A = 500\ \text{pm}$, $\Delta f = 20\ \text{Hz}$. Weitere Zwischenbilder sind im Anhang A.4, Abb. A.2 und Abb. A.3.

27 Stunden liegt die Luftfeuchtigkeit unterhalb von 25 %, im zweiten Bereich (27-73 Stunden) oberhalb von 25 % und im dritten Bereich wiederum unterhalb von 23 %. Dabei zeigen die Bilder in Abb. 5.1 die Veränderungen innerhalb dieser Zeitabschnitte: Teilbild (a) wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ gestartet. Mit dem Start von Teilbild (b) lag die Luftfeuchtigkeit bei etwa 25 %. Ab dieser AFM-Aufnahme werden die Aufnahmen dem zweiten Luftfeuchtigkeitsbereich ($25.0\% < RH < 35.1\%$) zugeordnet. Zu dem Zeitpunkt $t = 72\ \text{h}$ wurde die relative Luftfeuchtigkeit verringert. Teilbild (c) zeigt die erste Aufnahme des darauffolgenden dritten Abschnitts ($18.5\% < RH < 23.0\%$). Teilbild (d) zeigt eine Aufnahme im dritten Abschnitt zum Zeitpunkt $t = 221\ \text{h}$. In Abbildung 5.2 ist die Tiefe des kleinsten (C) beziehungsweise des größten Lochs (F) und eines der mittleren Löcher (B) im zeitlichen Verlauf aufgezeichnet sowie der Verlauf der relativen Luftfeuchtigkeit gezeigt. Die fortlaufend aufgenommenen Messungen von $t = 0\ \text{h}$ bis $t = 220,8\ \text{h}$ sind in den Abbildungen A.2 und A.3 und die Entwicklung

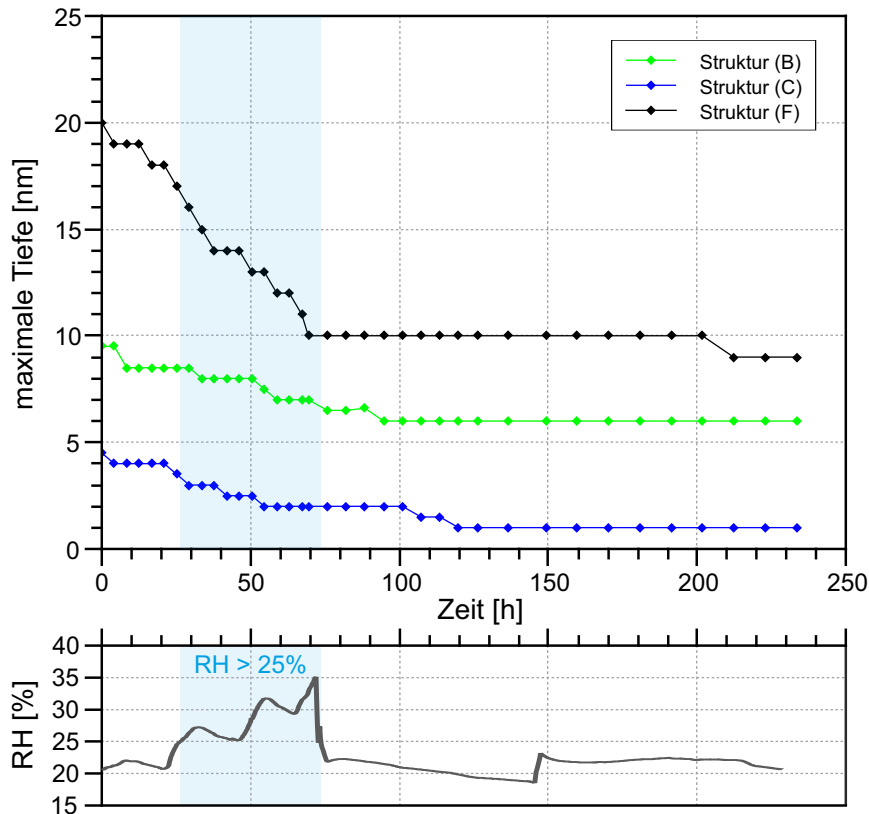


Abbildung 5.2: Zeitlicher Verlauf der maximalen Tiefe der Einstechlöcher. Die Zuweisung der Löcher findet sich in Abb. 5.1(a). Der hellblau hinterlegte Abschnitt kennzeichnet den mittleren Zeitabschnitt mit erhöhter Luftfeuchtigkeit $RH > 25\%$. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind nur die Löcher (B,C,F) abgebildet, die weiteren 3 Löcher sind in Abb. A.4 im Anhang A.4 dargestellt.

der maximalen Lochtiefe aller abgebildeten Löcher in Abbildung A.4 im Anhang dargestellt.

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Größe und Form der in Abb. 5.1 gezeigten Löcher, so können folgende Beobachtungen gemacht werden: Bei Teilbild (b) sind im Vergleich zu (a) eine langsame Abtragung der Materialanhäufungen sowie eine laterale Ausbreitung der größeren Materialanhäufungen (D, E, F) erkennbar. Bei den kleineren Strukturen (A, B, C) konnte eine derartige Ausbreitung der Anhäufung nicht beobachtet werden, was mit der deutlich geringeren Höhe von nur wenigen Atomlagen der Anhäufungen um diese Defekte im Vergleich zu den Defekten D, E und F begründet werden kann. Außerdem ist sichtbar, dass sich die Löcher mit Probenmaterial füllen und so deren Tiefe abnimmt. Exemplarisch hat sich die Tiefe des Lochs (F) nach 25 h von 20 nm auf 17 nm verringert ($\approx -15\%$), wie aus dem Verlauf der schwarzen Kurve in Abb. 5.2 entnommen werden kann.

Im zweiten Messabschnitt mit erhöhter Luftfeuchtigkeit kann durch Vergleich der Teilbilder (b) bei $t = 25$ h und (c) bei $t = 76$ h ein deutlicher Rückgang der Materialanhäufungen beobachtet werden, bei den Defekten A, B und C werden die Anhäufungen sogar nahezu vollständig abgetragen. Die Tiefe der Löcher hat in diesem Zeitraum

deutlich abgenommen, allerdings hat der Durchmesser zugenommen. Es ist also anzunehmen, dass sich Material aus den oberen Rändern der Vertiefungen abgetragen hat und dieses zum Füllen der unteren Schichten beiträgt. Der somit entstandene verbreiterte, aber flachere Defekt ist energetisch günstiger, wie sich aus dem im Anhang A.3 beschriebenen *Terrace-Step-Kink*-Modell und der Rechnung in Abschnitt 5.3 ableiten lässt.

Beginnend mit Teilbild 5.1(c) zum Zeitpunkt $t = 76$ h wurde die Luftfeuchtigkeit auf Werte kleiner als 23 % reduziert. Dieser RH-Wertebereich wurde über einen längeren Zeitraum gehalten. Die Änderung der Strukturen fiel vergleichsweise gering aus. Die verbliebenen Materialanhäufungen werden geringfügig abgetragen und die untersten Ebenen der Löcher gefüllt. Die maximale Tiefe der Defekte (siehe Abb. 5.2 und Anhang A.4 Abb. 5.2) nahm demnach während der ersten beiden Abschnitte deutlich ab, zeigte allerdings im dritten Abschnitt deutlich geringere Änderungen. Die Form der Löcher veränderte sich dabei von der anfänglich tiefen Form zu einer energetisch günstigeren flachen Form (höheres Volumen/Oberflächen-Verhältnis). Somit kann der stattfindende Materialtransport, zumindest teilweise, auf die Form und Größe der Anhäufungen und Löcher zurückgeführt und deshalb ein direkter Einfluss der Luftfeuchtigkeit hieraus noch nicht abgeleitet werden.

5.2 Verhalten künstlicher Defekte bei sehr geringer Luftfeuchtigkeit unter 6 %

In den nachfolgenden Untersuchungen werden gekratzte Defekte betrachtet, da zum einen die Form dieser Defekte besser reproduzierbar ist als die Form der Einstechlöcher und zum anderen der in Abschnitt 2.3.6 beschriebene Einfluss der Spitzengeometrie eine geringere Auswirkung hat.

Im vorherigen Abschnitt wurde festgestellt, dass die Materialbewegung und Änderung der Löcher bei $RH < 23\%$ deutlich verringert war. Um das Verhalten der Defekte bei äußerst geringer Luftfeuchtigkeit genauer zu untersuchen, wurde deshalb eine weitere Messung bei $RH < 6\%$ durchgeführt. Zu erwarten ist hierbei eine nur geringfügige Bedeckung der Oberfläche mit Wassermolekülen und folglich nur eine sehr geringe bis keine Materialbewegung. Zu beachten ist, dass durch den Meniskuseffekt (siehe Abschnitt 2.2.4) zwischen Spitze und Probe lokal eine erhöhte Menge an Wassermolekülen vorherrschen könnte, was effektiv einer höheren Luftfeuchtigkeit gleichkommt. Um diesen Einfluss weitestgehend zu minimieren, wurde der in diesem Abschnitt beschriebene Oberflächendefekt nur maximal einmal am Tag abgebildet.

In Abb. 5.3 ist eine dreidimensionale Darstellung der Topographie eines durch Kratzen generierten Defekts zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Die Vertiefung hat eine rechteckige Form mit einer Kantenlänge von ca. $80 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ und einer Tiefe von $4,3 \text{ nm}$. Das verdrängte Probenmaterial hat sich als eine mehrere Nanometer breite und bis zu $7,0 \text{ nm}$ hohe Wand um das Loch angehäuft. Während des sieben Tage langen Beobachtungszeitraums wurde die relative Luftfeuchtigkeit innerhalb eines Bereiches

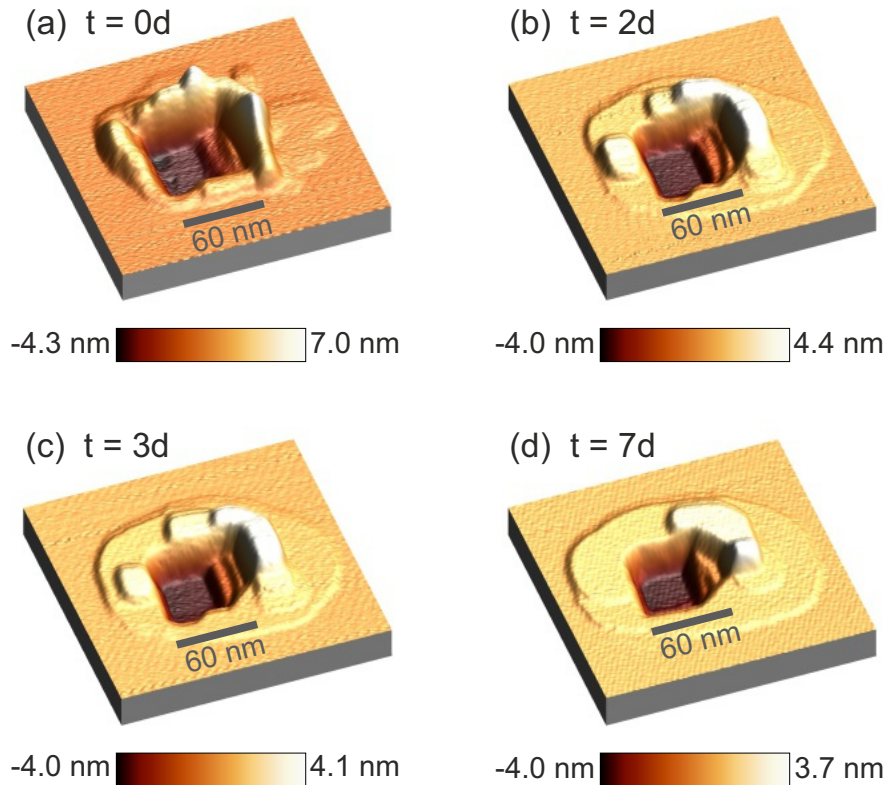


Abbildung 5.3: $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ große 3D-Darstellung der Topographie eines durch Kratzen erzeugten Defekts. Die AFM-Aufnahmen sind direkt nach dem Erzeugen der Defekte (a), nach 2 Tagen (b), nach 3 Tagen (c) und nach 7 Tagen (d) entstanden. Zwischen der ersten und zweiten Messung hat sich die unterste Ebene der Vertiefung aufgefüllt, die maximale Tiefe bleibt anschließend unverändert. Die entstandene Materialanhäufung „zerfließt“ um die Vertiefung herum, wobei höhere Schichten deutlich schneller abgetragen werden als tiefere. Messparameter $f_0 = 31785 \text{ Hz}$, $A = 500 \text{ pm}$, $\Delta f = 25 \text{ Hz}$. Anmerkung: Die 3D-Darstellungen haben unterschiedliche z-Skalierungen, weshalb optisch der Eindruck entsteht, die Anhäufung der ersten Messung sei kleiner, obwohl sie deutlich höher als bei den darauffolgenden Messungen ist.

von $3,0\% < RH < 5,5\%$ gehalten.

Innerhalb des Sieben-Tage-Zeitraums sind deutliche Veränderungen zu beobachten. Die Höhe der Anhäufung verringert sich von etwa $7,0 \text{ nm}$ auf etwa $4,4 \text{ nm}$ innerhalb der ersten zwei Tage und verbreitert sich dabei deutlich (siehe Änderung zwischen Abb. 5.3(a) und (b)). Eine atomar hohe Materialschicht breitet sich um die Struktur herum aus. Diese Veränderung setzt sich weiter fort: Nach drei Tagen (siehe Abb. 5.3(c)) verringert sich die maximale Höhe der Anhäufung auf etwa $4,1 \text{ nm}$ und auf bis zu $3,7 \text{ nm}$ nach 7 Tagen (siehe Abb. 5.3(d)). Auch ist eine zunehmende Verbreiterung der untersten Schichten der Akkumulation zu beobachten. Weiterhin hat sich nach bis zu zwei Tagen die unterste Schicht der Vertiefung (welche in der initialen Aufnahme (a) nur einen kleinen Teil der Fläche des Defekts einnimmt) gefüllt, woraufhin sich die maximale Tiefe anschließend jedoch nicht mehr veränderte. Eine Abrundung

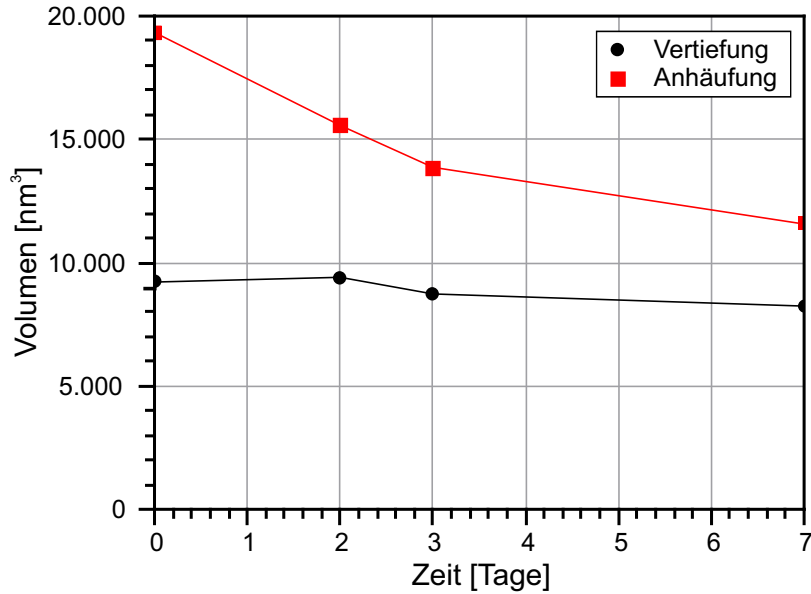


Abbildung 5.4: Gemessene Volumina der Anhäufung und Vertiefung zu der in Abb. 5.3 gezeigten Messung.

der Ecken kann ebenfalls beobachtet werden.

Um das Volumen der Vertiefung sowie der Akkumulation zu bestimmen, wird die Höhe der umgebenden Ebene als Null definiert ($z=0$). Jeder Messpunkt mit einer Höhe/Tiefe größer als die Hälfte einer atomaren Stufe ($d/2 = 165 \text{ pm}$) wird als Teil der Anhäufung beziehungsweise des Lochs gezählt. Die Volumina ergeben sich aus der Fläche jedes Messpunktes (Fläche des Messbereichs $A_{\text{Messbereich}}$ geteilt durch Pixelanzahl N_{Pixel}), multipliziert mit der Höhe ($\pm z$):

$$V_{\text{Def/An}} = \frac{A_{\text{Messbereich}}}{N_{\text{Pixel}}} \sum_{i_{\pm z} > 165 \text{ pm}} z_i. \quad (5.1)$$

Die Volumina nach Gleichung 5.1 sind in Abb. 5.4 dargestellt. Es fällt auf, dass die Änderungen der Anhäufung deutlich größer sind als bei der Vertiefung. Da die Änderungen nicht übereinstimmen, würde dies einen Verlust an Probenmaterial bedeuten. Dies lässt sich jedoch auf den in Abschnitt 2.3.6 beschriebenen Faltungs-Effekt zwischen der Oberflächentopographie und der Spitzenform zurückführen. Auch ein direkter Einfluss der Spitze (beispielsweise eine Anlagerung von Probenmaterial an der Spitze) kann nicht ausgeschlossen werden. Es lässt sich hier trotzdem eine wichtige Beobachtung machen: Auch bei sehr niedriger Luftfeuchtigkeit findet Materialtransport statt. Hierbei ist die Änderung bei der Materialanhäufung deutlich dominanter. Der aus den Messdaten hervorgehende „Materialverlust“, aber besonders das „Zerfließen“ der Anhäufung können anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig auf ein Messartefakt (eine durch die Messung induziert erhöhte Mobilität) oder auf einen echten physikalischen Effekt zurückgeführt werden. Jedoch zeigt sich auch in den nachfolgend beschriebenen Experimenten das Verhalten, dass die Materialanhäufungen stärker abgetragen werden als sich Löcher auffüllen, was auf einen echten physi-

kalischen Effekt hindeutet. Weiterhin sind im Anhang A.5 Abb. A.5 parallel zu dieser Messung aufgenommene Oberflächendefekte dargestellt. Die Defekte wurden auf die gleiche Weise generiert, jedoch fortlaufend gemessen. Es ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Dies zeigt, dass die Spitzen-Proben-Wechselwirkung keinen signifikanten Einfluss auf die Materialbewegung bei sehr geringer Luftfeuchtigkeit haben sollte.

5.3 Verhalten künstlicher Defekte in einem Luftfeuchtigkeitsbereich von 12 % bis 20 %

In dieser Messung wird die Materialbewegung zunächst bei einer relativen Luftfeuchtigkeit im Bereich von $12\% < RH < 16\%$ über einen Zeitraum von 15 Tagen beobachtet. Anschließend wird die Luftfeuchtigkeit linear um ca. einen Prozentpunkt pro 19 h erhöht, um einen etwaigen Einfluss auf die Materialtransportrate zu untersuchen. Die Temperatur lag während der Messung nahezu konstant bei 20 ± 1 °C. Es wurde ein Loch mit den initialen Abmessungen von ungefähr $95 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$ und einer maximalen Tiefe von 7,0 nm erzeugt. Die gemessenen Volumina der Materialanhäufung und des Defekts liegen anfänglich bei rund 136.000 nm^2 und 72.000 nm^2 . Die Veränderung der Struktur ist in 100 h-Schritten in Abbildung 5.5 sowie die Volumina in Abb. 5.6 dargestellt. Nach einer initialen Zeitspanne zeigen die Volumen-Verläufe eine lineare Abnahme auf der logarithmischen Skala, also eine gleichbleibend exponentielle zeitliche Verringerung des Volumens über Zeit, bis eine bestimmte Größe unterschritten wird.

Das Phänomen, dass der Materialtransport anfänglich deutlich erhöht ist, kann dadurch erklärt werden, wie die Struktur erzeugt wurde. Es wird Material aus dem Kristall durch die Spitzenbewegung herausgerissen. Die entstehende Materialanhäufung weist zunächst keine monokristalline Struktur auf, weshalb die Anhäufung weniger stabil ist und folglich eine höhere Mobilität aufweist. Diese Hypothese kann den anfänglich erhöhten Materialtransport der Anhäufung erklären und als Folge ist auch mehr Material zum Wiederauffüllen der Vertiefung vorhanden, was die erhöhte Füllrate erklärt. Auch kann die energetisch ungünstige Form der Struktur direkt nach dem Kratzen zu den erhöhten Änderungsraten beitragen.

Des Weiteren kann beobachtet werden, dass die Anhäufung schneller abgetragen wird als sich die Vertiefung füllt. Das angehäuften Material ist nach 12,5 Tagen vollständig abgetragen. Zu diesem Zeitpunkt hat sich das Volumen der Vertiefung auf 17 % des Ursprungswerts verringert.

Nach weiteren 2,5 Tagen wird die Luftfeuchtigkeit linear erhöht³. Dennoch bleibt die Rate der Volumenabnahme zunächst gleich, bis nach etwa insgesamt 510 h (21d 6h) eine bestimmte Größe unterschritten wird. Zu diesem Zeitpunkt liegt die relative Luftfeuchtigkeit bei $RH = 17,9\%$. Zum Zeitpunkt, an dem das Loch vollständig gefüllt ist, hat die Luftfeuchtigkeit einen Wert von $RH = 19,9\%$ erreicht. Gegen die Erklärung, dass die beschleunigte Transportrate durch die Erhöhung der Luftfeuchtigkeit verursacht wird, sprechen das gleiche Verhalten der Anhäufung bei niedriger Luftfeuch-

³Der Zeitpunkt ab welchen die Luftfeuchtigkeit ansteigt ist durch die vertikale graue gestrichelte Linie in Abb. 5.6 markiert.

5.3 Verhalten künstlicher Defekte in einem Luftfeuchtigkeitsbereich von 12 % bis 20 %

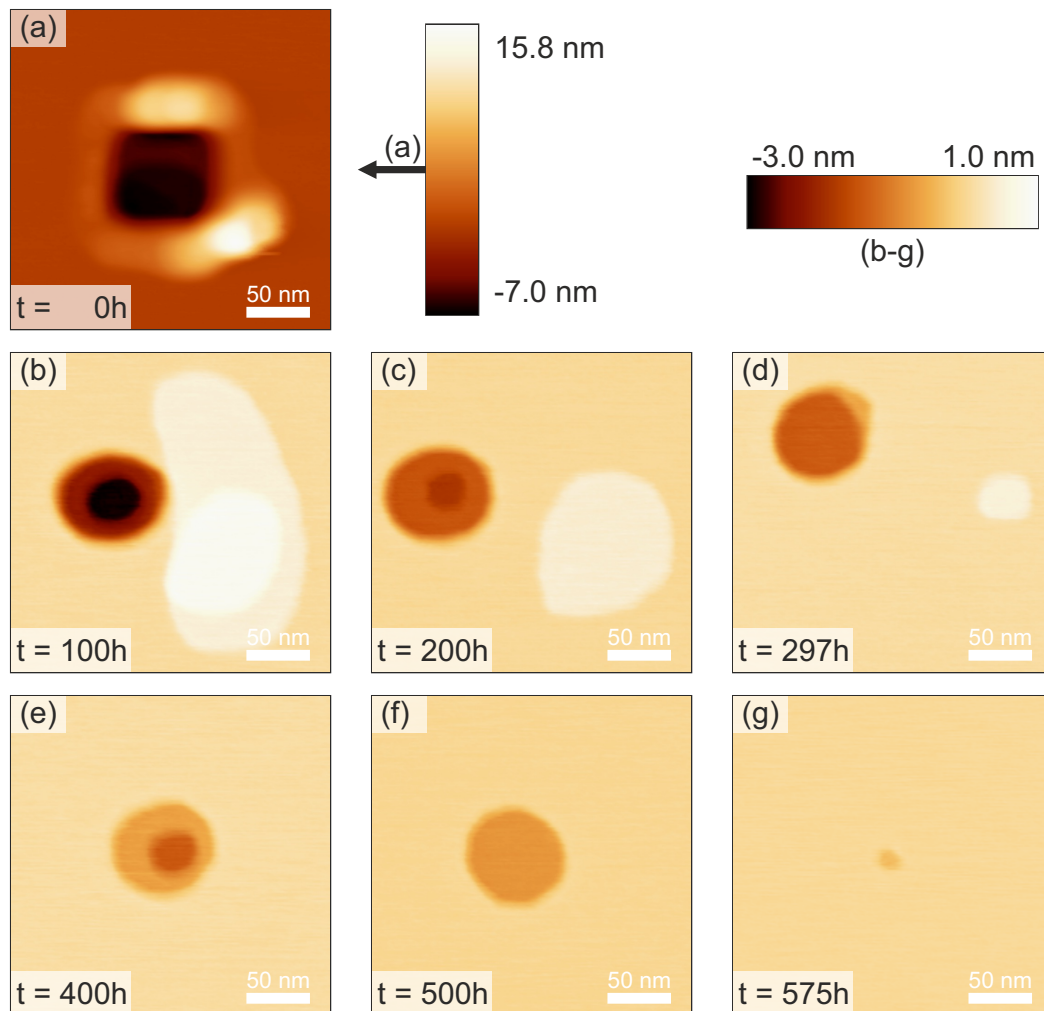


Abbildung 5.5: $250\text{ nm} \times 250\text{ nm}$ Abbildungen eines Flächendefekts im zeitlichen Abstand von 100 h im Luftfeuchtigkeitsbereich von $12,0\% < RH < 19,9\%$. Eine Abrundung sowohl der Vertiefung als auch der Anhäufung kann beobachtet werden. Die Anhäufung wird deutlich schneller abgetragen als sich das Loch füllt. Für eine bessere Sichtbarkeit wurde für die erste Aufnahme eine abweichende Farbskala gewählt. Messparameter: $f_0 = 29302\text{ Hz}$, $A = 500\text{ pm}$, $\Delta f = 10\text{ Hz}$.

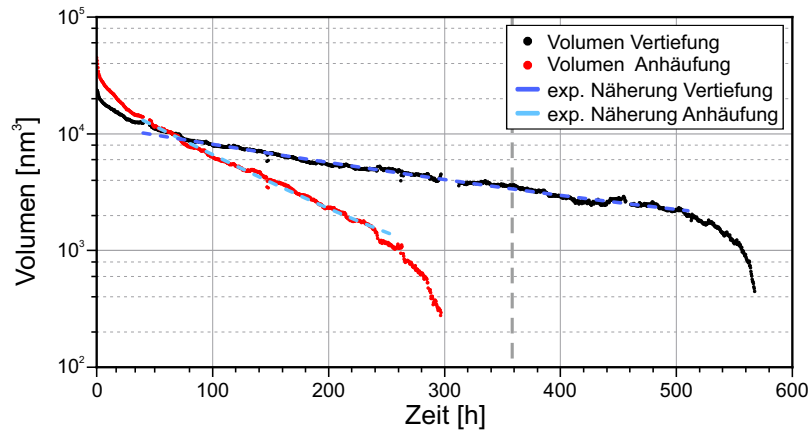


Abbildung 5.6: Zeitliche Änderung der Volumina der Vertiefung und Anhäufung. Nach der initialen Zeitspanne nehmen die Volumina auf logarithmischer Skala linear ab (entspricht exponentieller Abnahme, siehe Lösung der DGL 5.2). Die vertikale graue gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt, ab dem die Luftfeuchtigkeit linear von anfänglich $RH = 12,9\%$ auf $19,9\%$ bei $t = 570$ h erhöht wird. Sobald die Strukturen eine bestimmte Größe unterschreiten, nimmt die Materialbewegungsrate zu.

tigkeit (rote Kurve in Abb. 5.6) und dass auch bei anderen Luftfeuchtigkeitswerten beschleunigte Transportraten beobachtet werden konnten, sobald die Strukturen zu klein wurden.

Für eine quantitative Beschreibung dieses Verhaltens wird zunächst davon ausgegangen, dass das Probenmaterial in zwei verschiedenen Zuständen vorliegt: (1) gebunden, die K^+/Br^- -Ionen sind unbeweglich an der Oberfläche adsorbiert. Dieser Zustand kann im topographischen AFM-Bild erfasst werden. (2) gelöst/physiosorbiert, die Ionen sind in der Wasserschicht gelöst oder in einem nur schwach gebundenem Zustand (eine Art Vorstufe zur Chemisorption, wie in Ref. [106] beschrieben, ist denkbar), welcher eine zu hohe Beweglichkeit aufweist, um mit einem Rasterkraftmikroskop direkt abgebildet werden zu können. Die Ionen der Materialanhäufungen wechseln mit der Zeit aus dem ersten in den zweiten Zustand und adsorbieren aus dem zweiten Zustand in der Vertiefung wieder in den ersten. Beim Übergang zwischen den Zuständen müssen die Ionen eine Energiebarriere E_b überwinden. Die Übergangsrates kann beschrieben werden durch

$$\frac{dN}{dt} = -\nu N \cdot \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right), \quad (5.2)$$

wobei N die Größe der betrachteten Struktur ist. Die Übergangsfrequenz ν beschreibt die Anzahl an Versuchen pro Sekunde, mit welcher die Ionen versuchen die Energiebarriere zu überwinden. k_B ist die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Für die Übergangsfrequenz wird für beide Übergänge $\nu = 10^{13}$ Hz angenommen, was der Größenordnung eines KBr-Phonons entspricht [107]. Die Differentialgleichung 5.2 kann mit einer exponentiell abnehmenden Funktion mit der Form $N(t) = N_0 \exp(-t/\tau)$ gelöst werden, mit N_0 als Größe der Struktur zum Zeitpunkt $t = 0$, welcher innerhalb des exponentiell abnehmenden Bereichs (linearer Bereich auf der logarithmischen Skala)

5.3 Verhalten künstlicher Defekte in einem Luftfeuchtigkeitsbereich von 12 % bis 20 %

liegt. $1/\tau$ beschreibt die Abklingkonstante des Volumens. Damit lässt sich die Größe der Energiebarriere E_b aus den Messdaten bestimmen:

$$E_b = k_B T \ln(\tau \nu). \quad (5.3)$$

τ wird hierbei aus den Steigungen im linearen Bereich in Abbildung 5.6 bestimmt, wodurch sich für die Anhäufung $E_{b,\text{Anh}} = 875 \text{ meV}$ und den Defekt $E_{b,\text{Def}} = 895 \text{ meV}$ ergeben. Eine Änderung der Übergangsfrequenz ν um eine Größenordnung würde hierbei zu einer Schwankung der Ergebnisse von unter 6,8 % führen. Die berechneten Werte stellen einen Durchschnittswert für beide Elemente des Probenmaterials dar. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die verschiedenen Ionen eines Salzkristalls unterschiedlich leicht lösen lassen [108, 109].

Um die beschleunigte Änderung zu erklären, wenn Vertiefung und Anhäufung kleiner werden, muss ein weiterer Effekt betrachtet werden. Bisher wurde angenommen, dass die Ionen an jeder Stelle der Oberfläche ad- oder desorbieren und die Struktur sich dabei zu der energetisch günstigeren runden Form anpasst. Bei kleinen Strukturen wird jedoch der Einfluss der Stufenkanten dominant. Diese tragen am meisten zur Oberflächenenergie bei und sind deshalb besonders reaktiv. An der Stufenkante ist die Übergangsenergiebarriere geringer und bei einem großen Verhältnis zwischen Kantenlänge und Volumen findet der Materialtransport hauptsächlich an den Rändern statt. Für eine Abschätzung dieses Verhältnisses nehmen wir zunächst eine kreisförmige Anhäufung (oder Vertiefung) an, welche die Größe von N (fehlenden) Atomen hat. Bei einem Atomabstand a und einem Radius r der Struktur ergibt sich:

$$N = \pi \frac{r^2}{a^2} \iff r = \sqrt{N} \frac{a}{\sqrt{\pi}}. \quad (5.4)$$

Die Anzahl der Randatome N_R ist hierbei

$$N_R \approx \frac{2\pi r}{a} = 2\sqrt{\pi} \sqrt{N}. \quad (5.5)$$

Wird die Materialbewegung durch die Randatome dominiert, ergibt sich nach Gleichung (5.2)

$$\frac{dN}{dt} = -\nu N_R \exp\left(\frac{-E_{b,R}}{k_B T}\right) = -2\nu \sqrt{\pi} \sqrt{N} \exp\left(\frac{-E_{b,R}}{k_B T}\right), \quad (5.6)$$

mit der Übergangsenergiebarriere $E_{b,e}$ für die Stufenkante. Die Lösung der DGL hat die Form

$$N(t) = (\sqrt{N_0} - c_R t)^2, \quad (5.7)$$

mit $c_R = \nu \sqrt{\pi} \exp(-E_{b,R}/k_B T)$.

Hierbei ist anzumerken, dass wir nun keine exponentielle Abnahme, sondern eine quadratische Abhängigkeit haben und den „linken Arm“ der Parabelfunktion betrachten. Aus dem im Anhang A.3 beschriebenen TSK-Modell wird deutlich, dass die Übergangsenergiebarriere an den Stufenkanten geringer ist als bei einem Ion in der planaren Oberfläche. Folglich ist das Verhältnis $E_{b,R}/k_B T$ geringer und somit der Faktor $c_R \sim \exp(-E_{b,R}/k_B T)$ größer, wodurch die höhere Materialbewegung erklärt wird.

Vergleichsmessung bei 14,5%-18,5% relative Luftfeuchtigkeit

Analog zu obiger Untersuchung wurden weitere Strukturen verschiedener Größen in einem ähnlichen Luftfeuchtigkeitsbereich ($14,5\% < RH < 18,5\%$) über einen Zeitraum von zehn Tagen beobachtet. Die Messung ist im Anhang A.6 in Abb. A.6 dargestellt. Es konnte dabei ein ähnliches Verhalten beobachtet werden: Die Materialanhäufungen sind nach einigen Stunden abgetragen, wohingegen die Löcher, abgesehen von der kleinsten Struktur, über den Beobachtungszeitraum stabil blieben. Hierbei muss angemerkt werden, dass die beobachteten Strukturen durch Einstechen und nicht durch Kratzen erzeugt wurden.

5.4 Verhalten künstlicher Defekte bei 28,2% relativer Luftfeuchtigkeit

In diesem Experiment soll die Transportrate bei einer im Vergleich zum vorhergehenden Abschnitt 5.3 höheren relativen Luftfeuchtigkeit betrachtet werden. Dazu wird ein Flächendefekt bei $RH = 28,2\%$ und $T = 22\text{ °C}$ betrachtet. Aus den Beobachtungen verwandter Probensysteme lässt sich hierbei die Bedeckung der Oberfläche mit etwa 1-3 molekularen Wasserlagen abschätzen [25, 26, 29, 91]. Direkt nach Erzeugung des Defekts wurde eine schnelle Übersichtsaufnahme aufgezeichnet (siehe Anhang Abb. A.7). Schon in der ersten Aufnahme in Abb. 5.7(a) lässt sich eine deutliche Abrundung der Ecken des Defekts erkennen. Die Probe wurde fortlaufend mit $t = 1050\text{ s} = 17,5\text{ min}$ pro Bild aufgezeichnet. Da die Strukturen sehr flach sind, wurde für die Auswertung jeder Messpunkt (Fläche 1 nm^2) einer Atomlage zugeordnet, wie an der Farbskala in Abb. 5.7 erkennbar ist. Im Übergang von 5.7(e) zu (f) (also etwa bei $t = 85 - 100\text{ min}$) kann beobachtet werden, dass sich die untere Atomlage des Lochs auffüllt und der Defekt nur noch eine Atomlage tief ist. Gleichzeitig ist jedoch der Defektdurchmesser beziehungsweise die Fläche etwas größer geworden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass sich das untere Level beschleunigt aufgefüllt hat und dadurch die Sättigung der in der Wasserschicht gelösten Ionen verringert wurde. Wenn wie angenommen ein steter Austausch zwischen beiden Zuständen stattfindet, ist an der Stufenkante des oberen Levels des Defekts die eigentlich bevorzugte Adsorption zwischenzeitlich unterdrückt und wird folglich von der Desorption überragt. Der Verlauf der Strukturgrößen ist in Abb. 5.8 dargestellt (genaue Messwerte im Anhang A.6 Tabelle A.2). Auch hier kann ein exponentieller Verlauf der Größen innerhalb der ersten ca. 100 min beobachtet werden, woraus sich für die Höhe der Übergangsenergiebarriere für Anhäufung $E_{b,\text{Anh}} = 867\text{ meV}$ und Defekt $E_{b,\text{Def}} = 874\text{ meV}$ ergibt. Es fällt auf, dass diese Werte geringer sind als die im vorhergehenden Abschnitt 5.3 bestimmten Werte bei $12\% < RH < 20\%$ (niedrigere Luftfeuchtigkeit).

Im vorherigen Abschnitt wurde erwähnt, dass in dem deutlich trockeneren Luftfeuchtigkeitsintervall $14,5\% < RH < 18,5\%$ mehrere Strukturen verschiedener Größen (größer, vergleichbar und auch kleiner als hier) beobachtet wurden (Messdaten siehe Anhang A.6 Abb. A.6). Auch nach einem Vielfachen der Zeit haben sich die Defekte noch nicht vollständig gefüllt. Im Gegensatz dazu zeigen die in diesem Abschnitt gezeigten Messungen bei einer erhöhten Luftfeuchtigkeit von 28.2% ein deutlich beschleunigtes

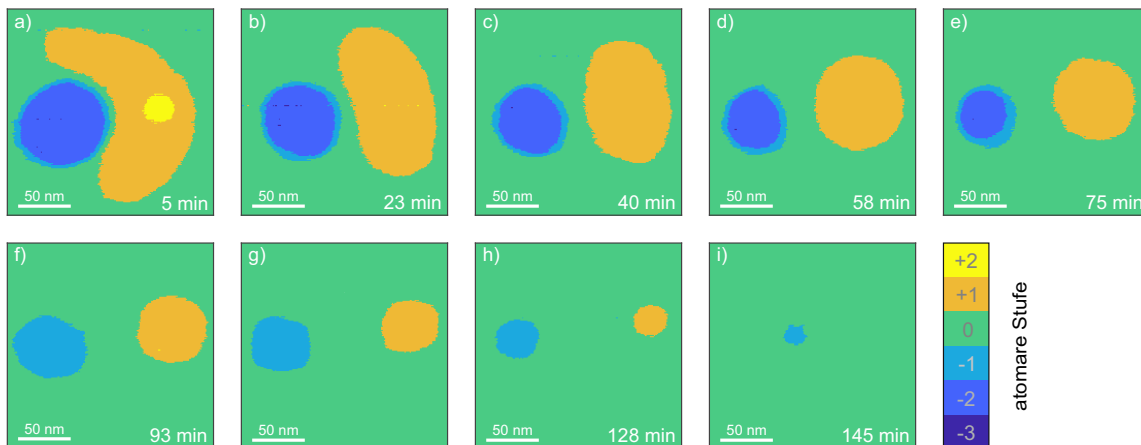


Abbildung 5.7: $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ große Abbildung eines durch Kratzen generierten Lochs und der zugehörigen Materialanhäufung im zeitlichen Verlauf bei einer Luftfeuchtigkeit von $RH = 28,2\%$. Messparameter: $f_0 = 32873 \text{ Hz}$, $A = 500 \text{ pm}$, $\Delta f = 20 \text{ Hz}$.

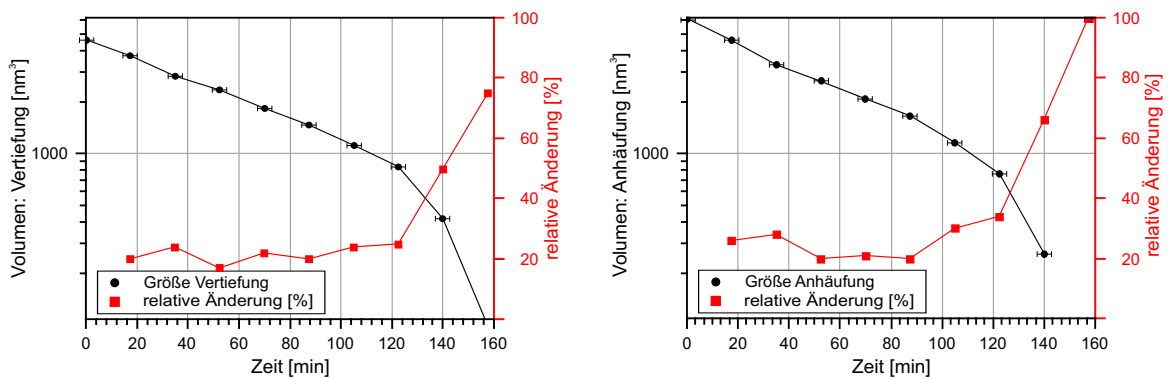


Abbildung 5.8: Zeitlicher Verlauf der Strukturgrößen bei $RH = 28,2\%$. Die initiale Zeitspanne mit erhöhter Materialbewegung war bei dieser Messung vermutlich zu kurz, um in der Messung erfasst zu werden. Für größere Strukturen zeigt sich der erwartete exponentielle Verlauf. Die relative Änderung je Zeitschritt ($\Delta t = 1050 \text{ s}$) bleibt ebenfalls relativ konstant. (Messwerte im Anhang Tabelle A.2.)

Abtragen der Materialanhäufung und ein schnelleres Ausheilen der Defekte. Aus diesen Beobachtungen kann deshalb gefolgert werden, dass die Ionenbeweglichkeit maßgeblich von der Luftfeuchtigkeit abhängt.

5.5 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Die in den Abschnitten 5.1 bis 5.4 präsentierten Messungen haben gezeigt, dass die Bewegungsrate des Probenmaterials von verschiedenen Faktoren abhängt, wie der Luftfeuchtigkeit, aber auch Größe und Form einer Anhäufung oder eines Defekts. Direkt nach Erzeugung eines Lochs und der dazugehörigen Anhäufung ist eine deutlich verstärkte Materialbewegung zu beobachten. Dies lässt sich zum einen mit der initial energetisch ungünstigen Form der Strukturen erklären, zum anderen liegt das verdrängte Material zunächst ungeordnet und somit schwächer gebunden vor, wodurch die Anhäufungen schneller abgetragen werden und die Vertiefungen durch eine höhere Verfügbarkeit an Probenmaterial schneller aufgefüllt werden.

Die Luftfeuchtigkeit ist einer der wichtigsten Faktoren für die Geschwindigkeit des Materialtransports, wirkt sich jedoch nur indirekt aus. Auch bei sehr niedriger relativer Luftfeuchtigkeit wurde eine Materialbewegung beobachtet. Die Experimente bei verschiedenen Luftfeuchtigkeitswerten haben gezeigt, dass bei künstlich generierten Strukturen die Vertiefungen stabiler als die Anhäufungen sind. Materialanhäufungen wurden schneller abgetragen und die Vertiefungen haben sich auch nach dem Verschwinden der Anhäufungen ohne merkliche Veränderung der Geschwindigkeit aufgefüllt, was darauf schließen lässt, dass ein stetiger dynamischer Austausch an Probenmaterial zwischen einem gebundenem und nicht-gebundenen Zustand stattfindet. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass ein möglichst kleines Verhältnis zwischen Rand und Fläche einer Struktur angestrebt wird, was sich in der Abrundung der zunächst rechteckigen Flächendefekte sowie in der beschleunigten Größenverringerung kleiner Strukturen zeigt. Innerhalb eines Luftfeuchtigkeitsintervalls kann beobachtet werden, dass kleine Strukturen innerhalb weniger Stunden verschwinden, wohingegen deutlich größere über Wochen bestehen bleiben können.

5.6 Beobachtung mobiler geordneter Strukturen auf der Probenoberfläche

In Abschnitt 4.2.2 wurden geordnete Wasserschichten beschrieben, welche in früheren Messungen an Luft bereits als Stufen auf der Oberfläche beobachtet wurden und in Flüssigkeit als Änderung der Kraftwechselwirkung abgebildet werden konnten [37, 93, 94, 110]. Die Ausprägung von geordneten Wasserschichten bei den im Rahmen dieser Arbeit getätigten Messungen auf KBr soll nun in diesem Abschnitt diskutiert werden. In Abb. 5.9 ist die Abbildung einer KBr-Oberfläche bei $RH = 2,7\% (\pm 0,1\%)$ zu sehen. Es fällt auf, dass Flächen veränderter Dissipation (Abb. 5.9(b)) beobachtet werden können, welche in der Topographie (Abb. 5.9(a)) nicht sichtbar sind. In Ref. [37] beschreiben Wastl et. al., dass molekulare Wasserschichten einen signifikanten Beitrag zur Dissipation liefern. Dieser entsteht durch die Energie, welche nötig ist, mit der

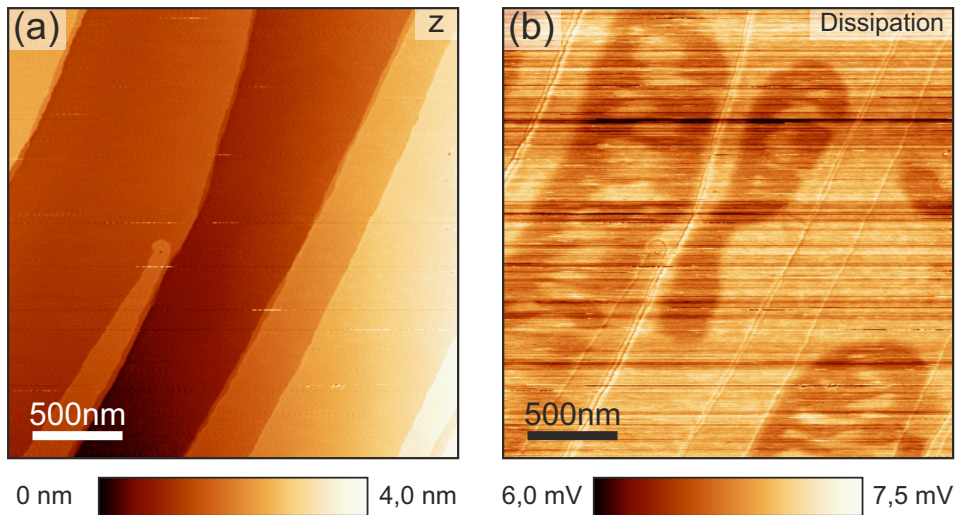


Abbildung 5.9: (a) Oberflächen-Topographie und (b) Dissipationsaufnahme einer KBr-Oberfläche bei $RH = 2,7\%$ ($\pm 0,1\%$). In der Topographie sind deutlich die typischen Stufen zu sehen. In der Dissipation sind die Stufenkanten als dünne Linien zu erkennen, daneben noch weitere Strukturen, welche sich als Flächen mit verändertem Energieverlust des Sensors pro Oszillationszyklus auswirken. In der Topographie sind diese Strukturen nicht zu erkennen. Helle Bereiche bezeichnen Erhöhungen der Topographie oder erhöhte Dissipation, dunkle Bereiche Vertiefungen oder verringerte Dissipation.

Spitze eine solche molekulare Wasserschicht zu durchbrechen. Darauf aufbauend bieten sich zwei Interpretationen für den in Abb. 5.9(b) beobachteten Kontrast in der Dissipationsmessung: Aufgrund der sehr geringen Luftfeuchtigkeit ($RH = 2,7\%$) wird eine Teilbedeckung der Oberfläche mit Wassermolekülen angenommen. Die Flächen verringerter Dissipation deuten auf keine oder eine verringerte Bedeckung hin, sodass keine oder weniger Energie zum Eindringen der Spitze in die molekulare Wasserschicht notwendig ist. Eine weitere Möglichkeit ist, dass lokal eine dichtere Bedeckung mit Wassermolekülen vorliegt, welche so eine stärker geordnete Struktur ausbilden können. Diese ist damit stabiler und wird deshalb nicht von der Spitze durchstoßen.

Eine eindeutige Antwort, inwiefern die beobachteten Unterschiede den geordneten Wasserschichten zuzuordnen sind, kann in dieser Stelle nicht gegeben werden. Die nachfolgend gezeigten Daten zeigen zudem Erhöhungen in der Topographie, die sowohl mit erhöhter als auch mit verringerter Dissipation einhergehen. Aus diesem Grund wird nachfolgend von „Strukturen“ gesprochen.

Die Luftfeuchtigkeit wurde über einige Tage langsam erhöht auf $RH = 15,0\%$ - $16,0\%$. In Abb. 5.10 sind sowohl in der Dissipation (b+d) als auch in der Topographie (a+c) Erhöhungen zu erkennen. Diese Strukturen heben sich nur schwach vom Rauschen ab, was vermutlich auf eine abgenutzte⁴ Sensorspitze zurückgeht.

In Abb. 5.11 ist die Dissipation von drei aufeinanderfolgenden Messungen bei $RH = 23,0\%$ ($\pm 0,2\%$) abgebildet. Es können deutlich Formänderungen der Flächen mit veränderter Dissipation erkannt werden. Zudem sind in der Dissipation mehr als

⁴Trotz der hohen Härte von Saphir, kann sich, insbesondere durch längere Nutzung und durch die Erzeugung künstlicher Defekte, die Form der Spitze verändern und abstumpfen.

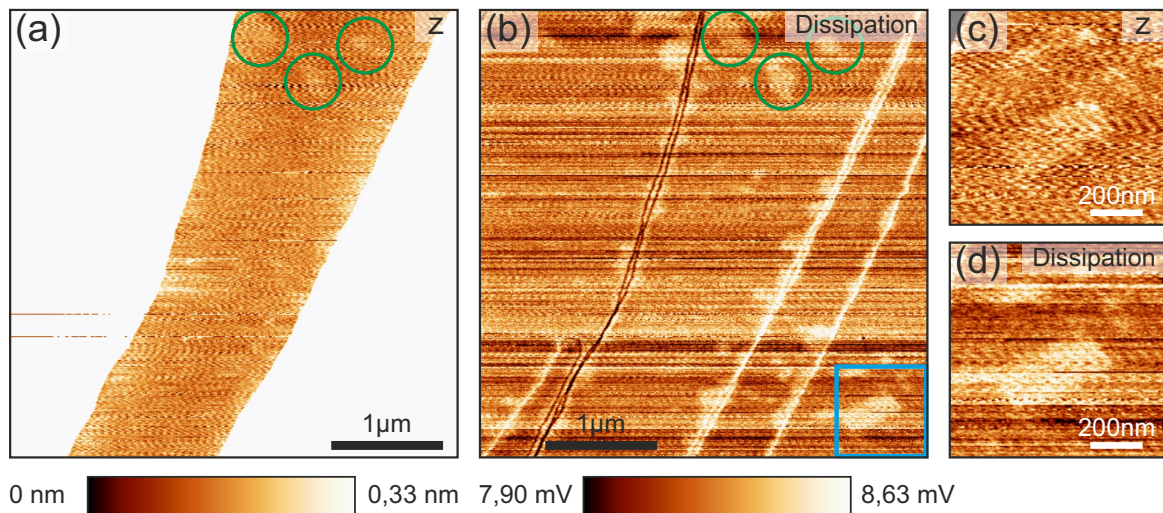


Abbildung 5.10: (a) Topographie einer KBr-Terrasse, (b) zugehörige Dissipation, (c+d) vergrößerte Darstellung der Topographie und Dissipation des in (b) blau umrandeten Bereichs. Es sind in beiden Kanälen Strukturen in Form von Erhöhungen zu sehen. Helle Bereiche bezeichnen Erhöhungen der Topographie oder erhöhte Dissipation, dunkle Bereiche Vertiefungen oder verringerte Dissipation. Die grünen Kreise heben Stellen hervor, welche sowohl in der Topographie (a) und der Dissipation (b) sichtbar sind. Um einen erkennbaren Kontrast zu ermöglichen, ist in (a) nur eine KBr-Terrasse gezeigt. $RH = 15,0\% - 16,0\%$.

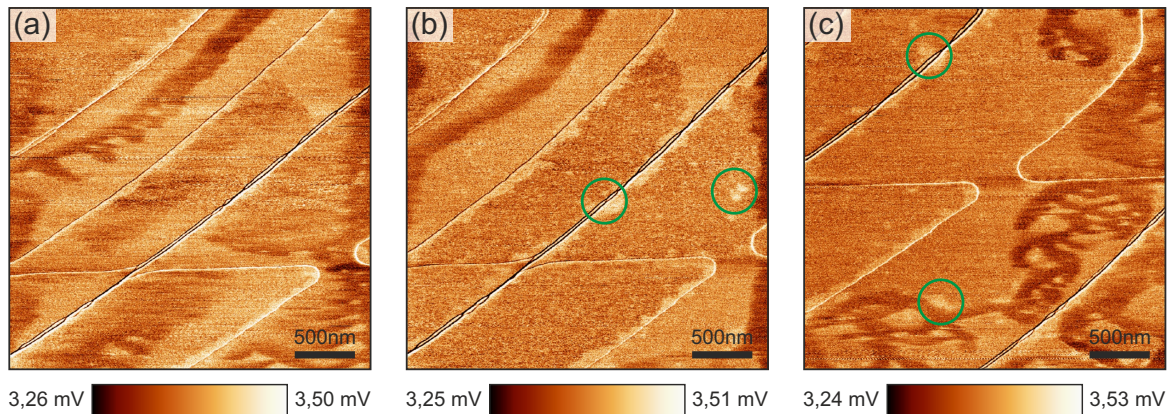


Abbildung 5.11: Dissipation von drei aufeinanderfolgenden Messungen ($\Delta t = 53 \text{ min/Bild}$) bei $RH = 23,0\% (\pm 0,2\%)$. Formänderungen sowie Stellen erhöhter Dissipation können beobachtet werden. Einzelne solcher Stellen sind durch grüne Kreise markiert. Helle Bereiche bezeichnen erhöhte Dissipation, dunkle Bereiche verringerte Dissipation.

5.6 Beobachtung mobiler geordneter Strukturen auf der Probenoberfläche

	RH	Q	A	E	U	ΔU	$\delta\Delta E$
(a)	$2,7 \pm 0,2 \%$	2602	600 pm	2022 eV	6,93 mV	$-0,49 \mp 0,13$ mV	-345 ∓ 92 meV
(b)	$15,5 \pm 0,5 \%$	2808	700 pm	2750 eV	8,48 mV	$+0,30 \pm 0,20$ mV	$+22 \pm 15$ meV
(c)	$33,8 \pm 1,1 \%$	2737	500 pm	1404 eV	4,52 mV	$-0,32 \mp 0,25$ mV	-23 ∓ 18 meV

Tabelle 5.1: Verwendete und berechnete Werte der Dissipationsänderung aus den Linienprofilen in Abb. 5.12.

zwei „Level“ zu erkennen. In Abb. 5.11(b+c) sind die Bereiche mit lokal erhöhter Dissipation durch grüne Kreise hervorgehoben. Im Anschluss an die Aufnahmen wurden in der Oberfläche mehrere Einstechlöcher erzeugt und bei verschiedenen Luftfeuchtigkeitswerten untersucht, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben.

In dem Zeitintervall erhöhter Luftfeuchtigkeit ($25\% < RH < 35\%$) konnten ebenfalls derartige Strukturen in der Dissipation aufgenommen werden (siehe Anhang A.7 Abb. A.8). Um abzuschätzen, wie stark die Unterschiede in der Dissipation sind, wurde die Änderung der Anregungsstärke anhand von Linienprofilen bei verschiedenen Luftfeuchtigkeitswerten ermittelt. In Abb. 5.12 wurden die Änderungen sowohl bei „Vertiefungen“ als auch bei „Erhöhungen“ in den Dissipationsbildern betrachtet. Die Änderung der Dissipation lässt sich aus der elektrischen Spannung berechnen, welche zur Anregung des Sensors notwendig ist [37]. Die gespeicherte Energie im Sensor lässt sich mit $E = 1/2kA^2$ berechnen. Der Energieverlust pro Oszillationszyklus lässt sich aus der Güte berechnen $\Delta E = 2\pi E/Q$. Die relative Änderung der Anregungsspannung zwischen den Bereichen erhöhter und geringerer Dissipation entspricht der relativen Änderung der abgegebenen Energie $\delta\Delta E = \Delta E \cdot \Delta U/U$. Am Beispiel der in Abb. 5.12 dargestellten Dissipationsänderung ergibt sich für $k = 1800$ N/m, $A = 600$ pm und $Q = 2602$ eine Energie von $E = 2022$ eV und mit $\Delta U/U = -7,07 \mp 1,88\%$ eine Änderung der abgegebenen Energie von $\delta\Delta E = -345 \mp 92$ meV pro Oszillationszyklus.

In Abb. 5.13 sind Flächen unterschiedlicher Höhe in der Topographie (Abb. 5.13(a)) und in der Dissipation (Abb. 5.13(b)) dargestellt. Die betrachteten Bereiche befinden sich alle auf einer atomaren Terrasse der KBr-Oberfläche, demnach können die Höhenunterschiede⁵ in der Topographie nicht durch Stufenkanten des Salzkristalls erklärt werden. Dabei lassen sich drei Bereiche definieren (Abb. 5.13(c+d)): Die als (i) gekennzeichneten Flächen erscheinen in der Topographie als niedrigste Ebene, weisen jedoch eine erhöhte Dissipation auf. Die (ii)-Fläche zeigt eine leichte Erhöhung der Topographie und die geringste Dissipation. Die (iii)-Bereiche grenzen sowohl an die (i)- als auch (ii)-Flächen und erscheinen als die höchste Ebene in der Topographie und als höchste Dissipation.

Aus den bisher gezeigten Daten lässt sich ableiten, dass auf der Oberfläche der KBr-Probe diese Strukturen in einem weiten Luftfeuchtigkeitsbereich von $RH < 3\%$ bis hin zu Luftfeuchtigkeitswerten um $RH \approx 35\%$ auftreten. Für höhere Werte liegen an dieser Stelle keine Daten vor. Aus den aufgenommenen Daten (Änderungen in der

⁵Der Kontrast in der Topographie ist sehr schwach ausgeprägt. Ein Linienprofil über eine Flächen-grenze zeigt keine deutliche Änderung.

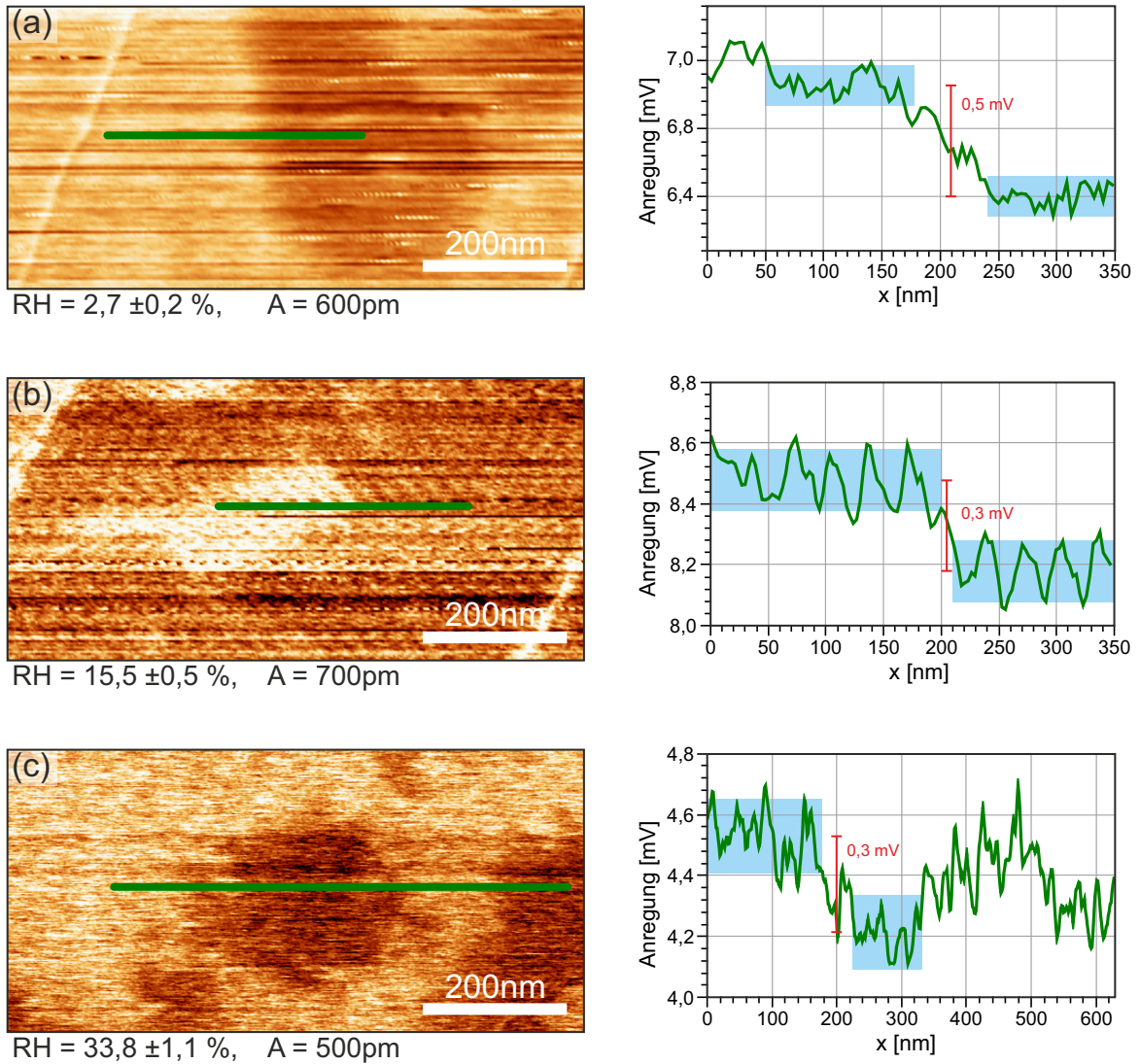


Abbildung 5.12: Linienprofile über der Dissipationsmessung bei verschiedenen Luftfeuchtigkeitswerten. Helle Bereiche bezeichnen höhere, dunkle Bereiche geringere Dissipation. Die Änderung der in jedem Oszillationszyklus abgegebene Energie ΔE lässt sich aus der relativen Änderung der Anregungsstärke $\Delta U/U$, der Güte Q und der in einem Federbalken mit Steifigkeit $k = 1,8 \text{ kN/m}$ gespeicherten Energie $E = 1/2 k A^2$ berechnen. Für die Bestimmung der Dissipationsänderung wurden die Werte U und ΔU aus den hellblau markierten Bereichen in den Linienprofilen entnommen. U entspricht dem Mittelwert der linken markierten Fläche, ΔU dem Unterschied zum Mittelwert der rechten markierten Fläche. Die Höhe der markierten Bereiche bezeichnet den Fehler in der Bestimmung von ΔU . Die berechneten Werte sind in Tabelle 5.1 gegeben.

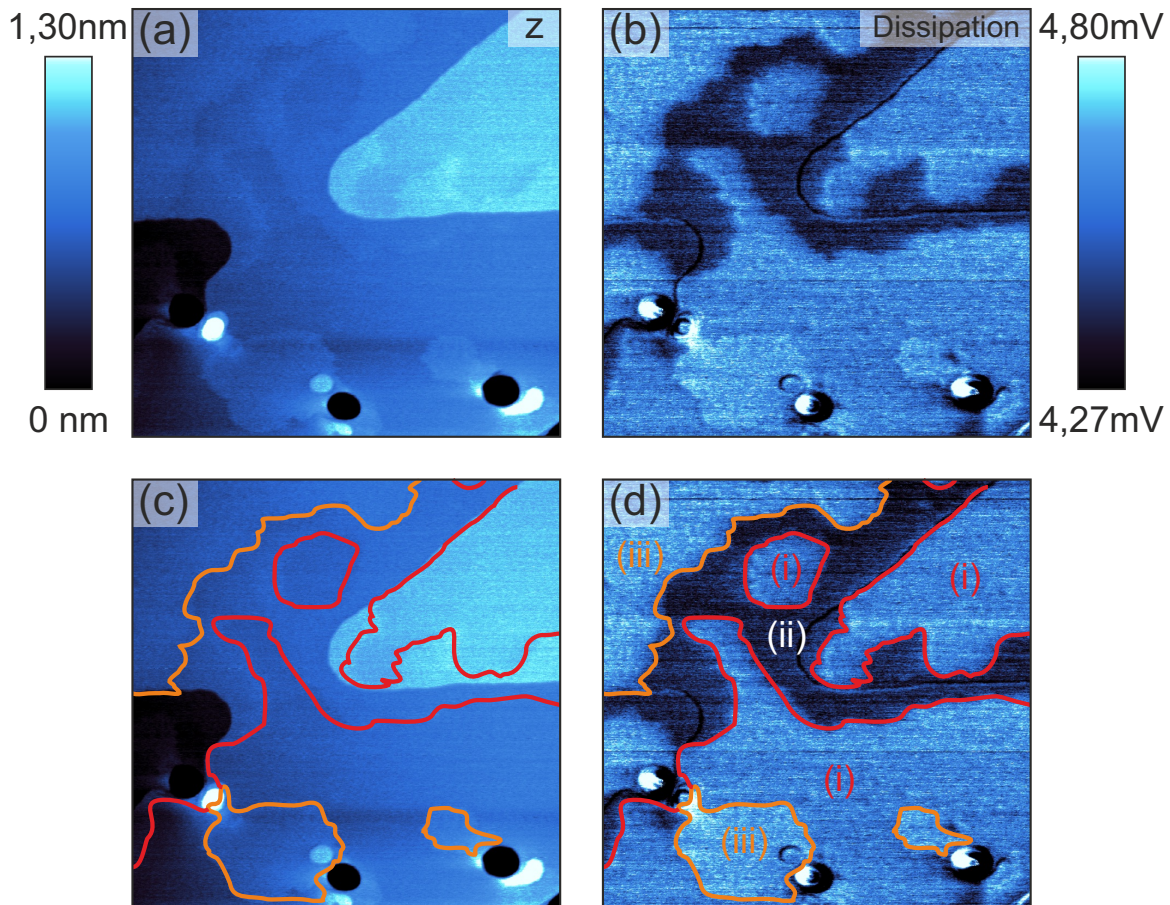


Abbildung 5.13: Topographie (a+c) und Dissipation (b+d) bei $RH = 25,3 \pm 0,2\%$. Es lassen sich auf einer KBr-Terrasse drei verschiedene Bereiche (Einteilung und Definition in (c+d)) beobachten, welche sich in Dissipation und Topographie unterscheiden. Helle Bereiche bezeichnen Erhöhungen der Topographie oder erhöhte Dissipation, dunkle Bereiche Vertiefungen oder verringerte Dissipation.

Dissipation und Höhe) lässt sich schlussfolgern, dass die beobachteten Strukturen auf Wasserschichten zurückzuführen sind. Unklar ist jedoch, ob eine erhöhte oder eine verringerte Dissipation einer ausgeprägten molekularen Wasserschicht entspricht oder ob dies durch eine unterschiedliche Beschaffenheit dieser Schichten erklärt werden kann: Eine Möglichkeit besteht darin, dass erhöhte Dissipation einer schwächer oder nicht geordneten Wasserschicht entspricht, welche während der Oszillation durchbrochen wird. Geordnete, stabilere Wasserschichten werden von der Spitze nicht durchbrochen und führen somit zu geringerer Dissipation. Die drei in Abb. 5.13 markierten Bereiche können nach dieser Interpretation so erklärt werden: Bereich (i) entspricht einer ungeordneten Wasserschicht, in welche die Spitze eindringt. Somit wird diese als niedrige Topographie und erhöhte Dissipation aufgenommen. Bereich (ii) entspricht einer geordneten Wasserschicht, in welche die Spitze nicht eindringt. Dadurch erscheint diese als topographische Erhöhung relativ zu Bereich (i), wobei die Dissipation verringert ist. Der dritte Bereich (iii) würde einer weiteren, höheren und ungeordneten molekularen Wasserschicht entsprechen. Dadurch, dass diese Schicht eine höhere Lage bildet,

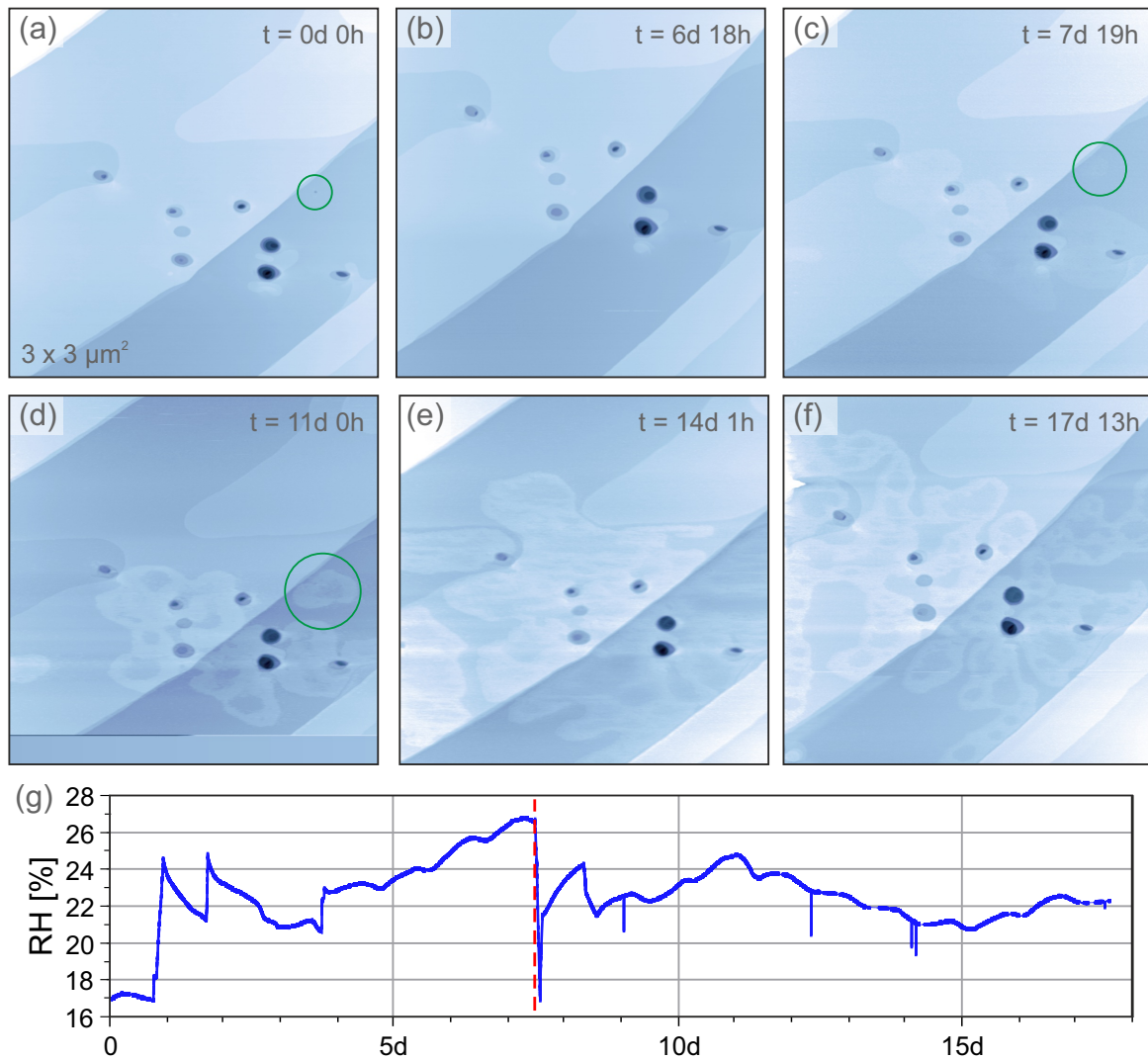


Abbildung 5.14: Oberflächentopographie (a-f) und Luftfeuchtigkeit (g) im zeitlichen Verlauf. Die gestrichelte rote Linie in (g) markiert den Zeitpunkt, an dem die Luftfeuchtigkeit innerhalb kurzer Zeit deutlich gesenkt wurde. Die Bildung der mobilen Struktur konnte erstmals nach diesem Zeitpunkt beobachtet werden. Die Ausbreitung geht dabei anscheinend von Oberflächendefekten aus. Der grüne Kreis in (a) markiert einen Defekt, welcher in (b) nicht mehr zu erkennen ist. Dennoch bildet sich, von dieser Stelle ausgehend, eine solche Struktur aus, wie mit den Kreisen in den Teilbildern (d) und (d) hervorgehoben. Helle Bereiche bezeichnen Erhöhungen der Topographie, dunkle Bereiche Vertiefungen.

erscheint sie als topographische Erhöhung gegenüber den Bereichen (i) und (ii) und zeigt erneut eine erhöhte Dissipation. Grundsätzlich ist anzumerken, dass die Beschaffenheit der Spitze hier einen großen Einfluss haben kann, inwiefern Wasserschichten durchbrochen, beziehungsweise ob diese topographisch abgebildet werden können. Im Laufe der Langzeitmessung bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeitswerten (siehe Abschnitt 5.1) konnte noch eine weitere Besonderheit beobachtet werden: Die Entstehung mobiler Strukturen, die sich in Zeiträumen von Stunden bis Tagen auf der

Probenoberfläche ausbreiten. In Abb. 5.14 ist die Oberflächentopographie zu verschiedenen Zeitpunkten abgebildet. Der Beginn der ersten gezeigten Messung (Abb. 5.14(a)) wird hier als Referenzwert $t = 0$ verwendet (dies entspricht 7 d 4 h nach der Erzeugung der in Abb. 5.1 dargestellten Defekte). Von der Messung bei $t = 6$ d 18 h Abb. 5.14(b) auf $t = 7$ d 19 h (c) kann in der Topographie die Entstehung einer als Erhöhung auftretenden Struktur beobachtet werden. In den darauffolgenden Messungen (Abb. 5.14(d-f)) zeigt sich die zeitliche Entwicklung dieser Strukturen. Eine Besonderheit gegenüber den zuvor gezeigten Daten ist, dass diese Strukturen in der Topographie deutlich ausgeprägter sind. Anhand der Messdaten können folgende Aussagen getroffen werden:

- Die Strukturen sind mobiler als die Stufen der KBr-Oberfläche.
 - Sie verändern sich in Zeiträumen von Stunden bis Tagen.
- Die Strukturen breiten sich mit der Zeit aus.
 - Sie scheinen von den Defekten in der Oberfläche auszugehen.
 - Sie bilden sich auf verschiedenen KBr-Terrassen, scheinen sich jedoch nicht über Stufenkanten auszubreiten.
- Die Strukturen haben keine einheitliche Höhe.
 - An den Rändern konnten Höhenänderungen bis hin zur Höhe einer Atomlage der KBr-Probe gemessen werden. Die gemessene Höhe unterliegt jedoch starken Schwankungen.
- Die Dissipation über den Strukturen ist verringert (Siehe Anhang A.7 Abb. A.9).

Hier sollte erwähnt werden, dass der in Abb. 5.14(a) mit einem grünen Kreis markierte Defekt im Laufe der Messreihe in der topographischen Abbildung nicht mehr detektiert wird. In Abb. 5.14(c+d) kann eine Entstehung einer Struktur an dieser Stelle ohne erkennbaren Oberflächendefekt beobachtet werden. Möglicherweise ist an dieser Stelle ein Defekt verblieben, der sich aufgrund der Größe des Messbereichs nicht in der Topographie abhebt. Eine weitere Beobachtung ist, dass, wie in Abb. 5.14(d+e) zu erkennen, sich eine Struktur von außerhalb des Messbereiches (links unten) ausbreitet. Aus früheren Messungen geht hervor, dass sich einige Nanometer außerhalb des Messbereichs ein Oberflächendefekt befindet. Dies ist ein Indiz dafür, dass das Wachstum der Strukturen nicht durch den Messvorgang bedingt ist.

In Abb. 5.14(g) ist der Verlauf der relativen Luftfeuchtigkeit während der Messung abgebildet. Eine rot gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt, in dem die Luftfeuchtigkeit deutlich verringert wurde. Diese Änderung wurde zwischen den in Abb. 5.14(b) und (c) gezeigten Messungen durchgeführt. In der ersten darauffolgenden Messung (Abb. 5.14(c)) konnte die Bildung der Struktur beobachtet werden. Ein möglicher Erklärungsansatz des Ursprungs dieser Strukturen ist, dass die Verringerung der Luftfeuchtigkeit eine Übersättigung des Wasserfilms mit K^+ - und Br^- -Ionen verursacht hat. Diese Übersättigung könnte zu einer teil-gelösten Ionen-Wasser-Schicht führen. Jedoch ist unklar, warum sich die Ionen nicht in den Oberflächendefekten oder an den Stufenkanten anlagern. Es stellt sich ebenfalls die Frage, warum sich solche Strukturen nicht schon zu einem früheren Zeitpunkt gebildet haben, da während dieser Messreihe

bereits zuvor die Luftfeuchtigkeit in kurzer Zeit deutlich reduziert wurde.

Die diesem Abschnitt 5.6 beschriebenen Messungen haben gezeigt, dass auch bei sehr niedriger Luftfeuchtigkeit Wasser auf der Oberfläche eines Kaliumbromidkristalls adsorbiert und sich dadurch geordnete Wasserschichten ausbilden können. Diese Wasserschichten sind dabei nur teilweise in der Oberflächentopographie sichtbar, was mit der Form der verwendeten Spitze zusammenhängen kann. Sie liefern zudem einen messbaren Beitrag zur Dissipation. So konnten in dieser Messreihe Änderungen der nötigen Anregungsspannung von bis zu 9% beobachtet werden. Auch deuten die Messergebnisse darauf hin, dass sich die Wasserschichten lokal unterscheiden können, sodass die Spitze diese an manchen Stellen durchbricht und an anderen Stellen nicht. Des Weiteren konnten mobile, sich ausbreitende Strukturen beobachtet werden, welche möglicherweise auf eine Mischphase aus Wassermolekülen und Probenmaterial zurückgehen. Um die Natur dieser Strukturen detaillierter zu analysieren, sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

6 Unterschiedliche Oszillationsmoden und deren Kombination

In der dynamischen Rasterkraftmikroskopie hängt die Sensitivität gegenüber einzelnen Wechselwirkungsbeiträgen von den Messparametern wie der Amplitude oder Oszillationsrichtung ab [8, 9]. Die Verwendung von unterschiedlichen Oszillationsmoden und deren Kombination soll dabei helfen, das Abbildungsvermögen eines Rasterkraftmikroskops zu erweitern oder auch zu verbessern. So können zusätzlich zur AFM- oder STM-Messung laterale Moden genutzt werden, um die lateralen Kräfte zu detektieren oder es können mehrere Biegemoden kombiniert werden, um mit einer Mode die Oberflächentopographie und unabhängig davon weitere Wechselwirkungen wie elektrostatische oder magnetische Kräfte zu messen [9, 51]. Bei weichen Silizium-Sensoren hat sich in der Vergangenheit ein bimodaler Betrieb der ersten beiden Schwingungsmoden als vorteilhaft herausgestellt. Die größere dynamische Steifigkeit der höheren Mode erlaubt die Verwendung kleiner Amplituden und kann so das Auflösungsvermögen verbessern [111].

Quarz-basierte Sensoren wie der qPlus-Sensor haben auch in der Grundmode eine hohe Steifigkeit. Dies erlaubt die Verwendung kleiner Amplituden sowohl in der Grundmode als auch in höheren Biegemoden. Um eine Oszillation des Sensors in zwei Raumrichtungen zu ermöglichen, bietet sich zudem die Verwendung einer Biegemode und der ersten Längsmode an. In diesem Kapitel soll demonstriert werden, dass die Kombination mehrerer Moden dazu geeignet ist, unterschiedliche Spitzen-Proben-Wechselwirkungen (simultan) zu messen und darauf eingegangen werden, wie sich die Moden bei der Messung gegenseitig beeinflussen. Die im folgenden Abschnitt 6.1 präsentierten Messungen sollen den gegenseitigen Einfluss der ersten und zweiten Biegemode bei kleinen Amplituden zeigen. In Abschnitt 6.2 wird gezeigt dass die erste Längsmode des qPlus-Sensors für FM-AFM-Messungen geeignet ist und eine Kombination mit LFM bei Verwendung der ersten Biegemode sowie mit STM möglich ist.

6.1 Bimodale Verwendung der ersten und zweiten Biegemode unter Umgebungsbedingungen

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen sind in Zusammenarbeit mit Hiroaki Ooe (Universität Kanazawa, Japan) durchgeführt worden und in Applied Physics Letters veröffentlicht (siehe Ref. [52]) sowie in Ref. [10] behandelt. Folglich sind einige Textausschnitte, Bilder und Schlussfolgerungen identisch.

In diesem Abschnitt geht es darum zu zeigen, dass die erste und zweite Biegemode

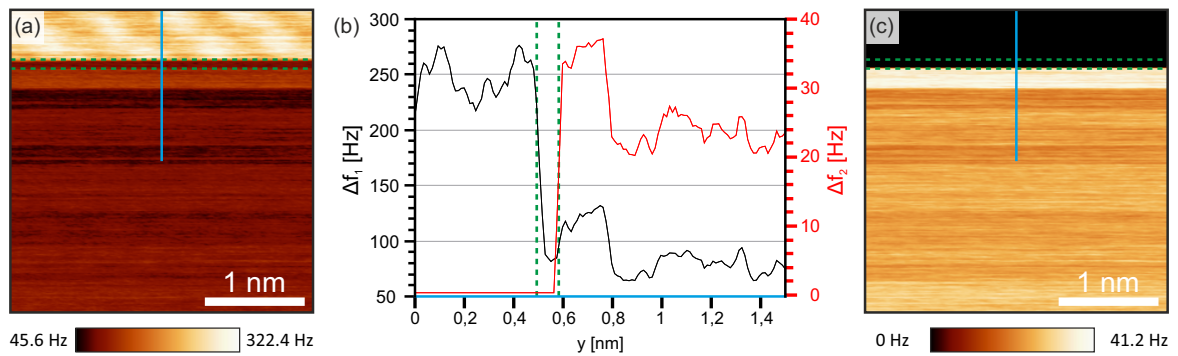


Abbildung 6.1: Einfluss der zweiten Biegemode auf die Messung der Grundmode ohne Anpassung der Messparameter. (a) zeigt das Δf_1 -Bild der ersten Biegemode, (b) die Linienprofile entlang der hellblauen Linien und (c) das Δf_2 -Bild der zweiten Biegemode. Oberhalb der ersten gestrichelten grünen Linie in den Δf -Bildern (a) und (b) beziehungsweise im Linienprofil (b) links davon wird die zweite Biegemode zusätzlich angeregt und nach der zweiten Linie die Amplitudenregelschleife eingeschaltet. Vor Anregung der zweiten Mode ist in der ersten Biegemode die atomare Struktur der Oberfläche zu erkennen, bei Anregung der weiteren Mode fällt die durchschnittliche Frequenzverschiebung stark ab und die atomare Oberflächenstruktur ist nicht länger erkennbar. Beide Amplituden (A_1 , A_2) wurden konstant bei 75 pm gehalten. Abbildung veröffentlicht in [52].

simultan angeregt und detektiert werden können und es wird auf deren gegenseitigen Einfluss auf die Messung eingegangen. Treten Spitze und Probe in Wechselwirkung so können die Moden nicht mehr gänzlich als unabhängig voneinander betrachtet werden, da die Spitzenbewegung eine Superposition beider Oszillationen darstellt. Deshalb soll unter Umgebungsbedingungen auf einer KBr-Probe der gegenseitige Einfluss der Amplituden untersucht werden.

Alle Messungen in diesem Abschnitt wurden, wenn nicht anderweitig gekennzeichnet, mit demselben Sensor abgebildet. Spezifikationen des Sensors¹: $f_1 = 32.596$ Hz, $Q_1 = 2885$, $k_1 = 1,8 \frac{\text{kN}}{\text{m}}$ und $f_2 = 194.852$ Hz, $Q_2 = 1794$, $k_2 = 70,7 \frac{\text{kN}}{\text{m}}$. Der Sensor ist mit einer sehr kleinen Saphir-Spitze versehen, um die Form der Biegelinie und damit einhergehend auch die Steifigkeit und Sensitivität möglichst wenig zu beeinflussen.

6.1.1 Anregung der zweiten Biegemode simultan zur Grundmode

In einem ersten Experiment wird die KBr-Oberfläche in der Grundmode mit einer atomaren Auflösung abgebildet. In Ref. [37] wird gezeigt, dass bei Messungen mit Saphir-Spitzen auf KBr das Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Amplitude um 75 pm maximal ist. Es kann deshalb von einer optimalen Amplitude gesprochen werden. Abb. 6.1 (a) zeigt die Frequenzverschiebung der ersten Biegemode bei Messung auf einer KBr-Oberfläche. Die Amplitude beträgt $A_1 = 75$ pm und liegt somit im optimalen Bereich. Im oberen Abschnitt (oberhalb der grünen gestrichelten Linien) lässt sich die

¹Die dynamische Steifigkeit wurde hier aus der Steifigkeit der Grundmode sowie den Eigenwerten der Biegemoden berechnet.

Atomstruktur der Oberfläche erkennen. Die Messung wurde in konstanter Höhe, also ohne Nachregeln der Sensorhöhe durchgeführt, die langsame Rasterrichtung zeigt von oben nach unten. Während der Messung wurde nun zusätzlich die zweite Biegemode angeregt, was durch die erste grüne gestrichelte Linie markiert wird. Im Messbereich ab der zweiten gestrichelten Linie ist zusätzlich die Amplitudenregelung der zweiten Biegemode aktiv. Die Amplitude beträgt ebenfalls $A_2 = 75$ pm. Die Frequenzverschiebung höheren Mode ist in Abb. 6.1 (c) dargestellt, Abb. 6.1 (b) zeigt die Linienprofile entlang der blauen Linien für beide Moden. Es fällt auf, dass die Frequenzverschiebung der Grundmode mit der Anregung der zweiten Mode sofort stark abfällt (sichtbar im Farbkontrast der Frequenzverschiebung sowie im Linienprofil, schwarze Kurve) und die atomare Oberflächenstruktur in der Frequenzverschiebung nicht länger erkennbar ist. Auch die zweite Biegemode zeigt keine atomare Auflösung.

Die Auswirkung der zusätzlich angeregten zweiten Mode auf die Messung der ersten Mode bestätigen die Annahme, dass bei Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe die Moden nicht mehr gänzlich als unabhängig voneinander betrachtet werden dürfen. Die Spitzenbewegung entspricht einer Superposition beider Moden und folglich ist die maximale Spitzenauslenkung die Summe aus beiden Amplituden $A_{\text{Sum}} = A_1 + A_2$. Dieser Wert weicht nun deutlich von der optimalen Amplitude ab. Im anschließenden Abschnitt wurden beide Moden simultan mit gleicher Amplitude $A_1 = A_2$ angeregt und die Aufnahmen für unterschiedliche Gesamtamplituden verglichen.

6.1.2 Einfluss der Amplitudensumme auf die bimodale Abbildungsqualität bei gleichen Einzelamplituden

Wie sich die Abbildungsqualität in Abhängigkeit von der Gesamtamplitude verhält, kann mittels einer Analyse des Signal-Rausch-Verhältnisses ermittelt werden. Dazu werden beide Moden zur jeweils gleichen Amplitude angeregt und die Amplitudensumme variiert. In Abb. 6.2(a1+2) werden beide Moden simultan mit $A_1 = A_2 = 75$ pm angeregt. In der ersten Biegemode (a1) ist hier bereits ein schwacher Kontrast der atomaren Struktur erkennbar, in der zweiten Biegemode (a2) hingegen nicht. In den nächsten Teilbildern in Abb. 6.2 ist erkennbar, dass der Kontrast sich mit abnehmendem Amplitudensollwert verbessert. Der optische Eindruck kann hierbei durch eine Fourier-Transformation der AFM-Bilder bestätigt werden. Diese ist in Abb. 6.3 abgebildet. Teilbild (a1) zeigt das FFT-Bild (engl. fast fourier transformation) der ersten Biegemode bei einer 75 pm Amplitude. Es sind sechs Intensitätsmaxima zu erkennen. Die vier äußeren Maxima repräsentieren die in Abb. 6.2(a1) schwach erkennbare Gitterstruktur. Die beiden weiteren Maxima sind wahrscheinlich ein Resultat des Rastervorgangs. In der zweiten Biegemode ist bei dieser Amplitude keine Periodizität in der Δf -Aufnahme (Abb. 6.2(a2)) erkennbar und es heben sich dementsprechend ebenfalls keine eindeutigen Intensitätsmaxima im zugehörigen FFT-Bild (Abb. 6.3(a2)) ab. Bei geringeren Amplituden $A_1 = A_2 = 53$ pm lassen sich in den Δf -Aufnahmen in Abb. 6.2(b1+2) die atomare Struktur der Probe erkennen. Auch in den zugehörigen FFT-Bildern (Abb. 6.3(b1+2)) lassen sich vier Hauptmaxima deutlich erkennen. Das Hintergrundsignal ist relativ zu den Maxima geringer als bei der Messung mit einer höheren Amplitude. Die Messung mit den Einzelamplituden $A_1 = A_2 = 40$ pm in

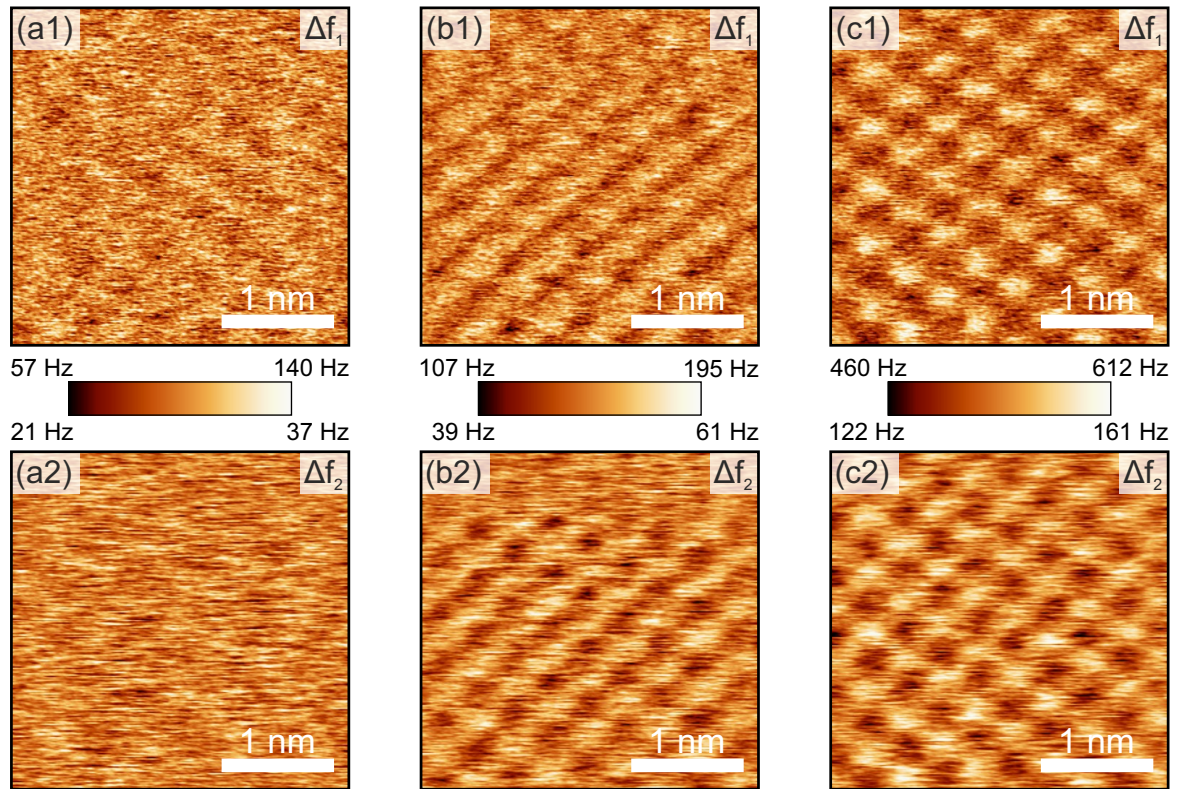


Abbildung 6.2: Bimodale Δf -Messungen unter Verwendung der ersten (a1,b1,c1) und zweiten (a2,b2,c2) Biegemode, mit jeweils gleicher Amplitude und variierender Gesamtamplitude, auf einer KBr-Oberfläche. Die Amplituden betragen $A_1 = A_2 = 75$ pm, $A_{\text{Sum}} = 150$ pm (a1,2), $A_1 = A_2 = 53$ pm, $A_{\text{Sum}} = 106$ pm (b1,2) und $A_1 = A_2 = 40$ pm, $A_{\text{Sum}} = 80$ pm (c1,2). Je näher die Amplitudensumme am Idealwert liegt, desto deutlicher ist die Gitterstruktur des KBr-Kristalls zu erkennen. Abbildung veröffentlicht in Ref. [52].

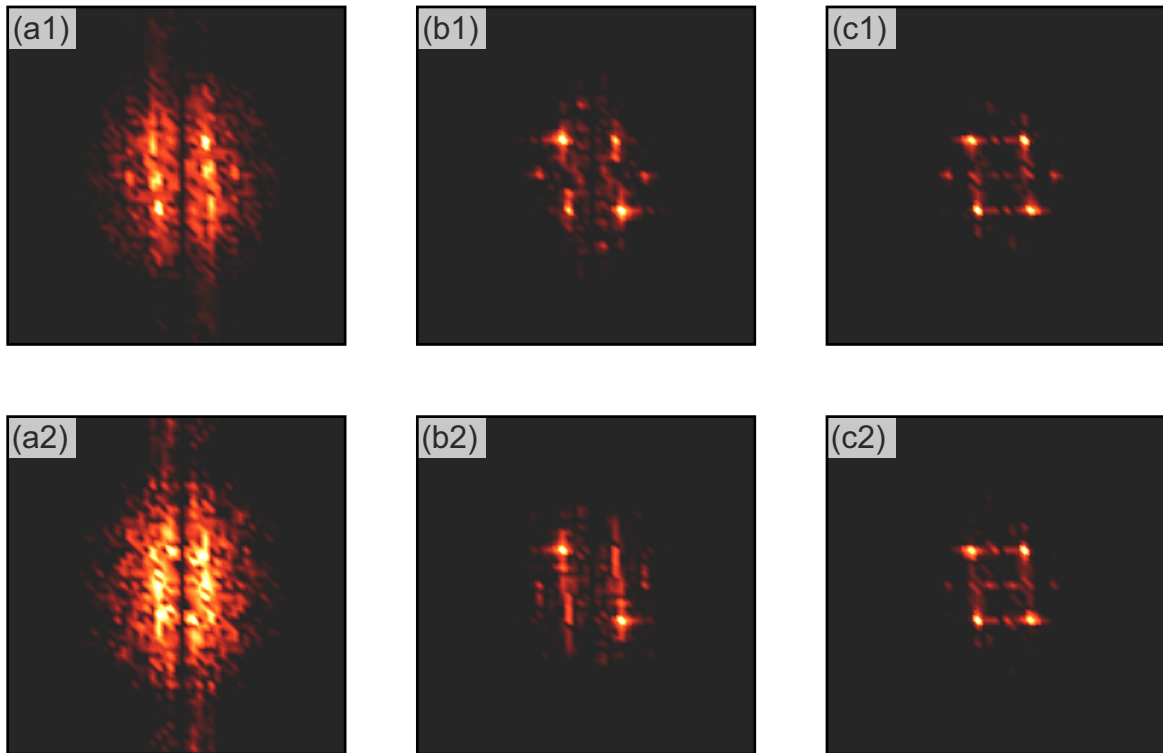


Abbildung 6.3: 2D-FFT Bilder ($1/20 \text{ nm} \times 1/20 \text{ nm}$) zu den Δf -Messungen in Abb. 6.2. Je näher die Amplitudensumme am Idealwert liegt, desto deutlicher heben sich die vier Intensitätsmaxima der Gitterstruktur vom Hintergrund ab, was sich als besseres Signal-Rausch-Verhältnis interpretieren lässt. Der Kontrast wurde für eine bessere Erkennbarkeit angepasst: Die Maxima in (c1+2) sind höher als die in (b1+2), welche wiederum höher als in (a1+2) sind.

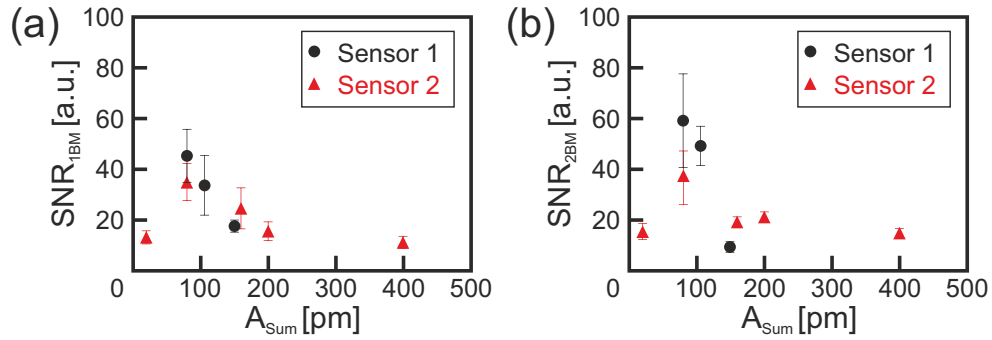


Abbildung 6.4: Signal-Rausch-Verhältnis der ersten (a) und zweiten Biegemode (b) bei gleichen Einzelamplituden $A_1 = A_2$ für verschiedene Amplitudensummen. Das beste Verhältnis ergibt sich für eine Amplitudensumme nahe der optimalen Amplitude für Einzelschwingungen. Original-Abbildung veröffentlicht in [52].

Abb. 6.2(c1+2) zeigt in beiden Moden eine deutliche Gitterstruktur. Auch in den zugehörigen FFT-Bildern Abb. 6.3(c1+2) sind die Hauptmaxima deutlich zu erkennen, wohingegen das Hintergrundsignal nur schwach zu erkennen ist.

Eine quantitative Auswertung der FFT-Daten erfolgte, indem die Höhe der Intensitätsmaxima mit der umliegenden Intensität ins Verhältnis gesetzt und für die verschiedenen Messungen verglichen wird. Die Intensitätsmaxima repräsentieren die Gitterstruktur der Probenoberfläche, wohingegen die Intensität der umliegenden Fläche als ein Maß für das Rauschen betrachtet wird. Eine Beschreibung der Methode ist in Ref. [10] gegeben. Die Auswertung von insgesamt 116 Aufnahmen mit zwei verschiedenen Sensoren ist in Abb. 6.4 dargestellt. Die Ergebnisse stützen die Annahme, dass eine Amplitudensumme im Bereich um 75 pm für eine atomar aufgelöste Abbildung der KBr-Oberfläche optimal ist. Im anschließenden Abschnitt soll der Einfluss der Einzelamplituden untersucht werden, wenn die Amplitudensumme im Bereich $A_{\text{Sum}} = 75 - 80$ pm gehalten wird.

6.1.3 Einfluss der Einzelamplituden bei festgelegter Gesamtamplitude

In dieser Versuchsreihe wird die Gesamtamplitude im Bereich $A_{\text{Sum}} = 75 - 80$ pm gehalten und die Einzelamplituden werden variiert. In Abb. 6.5 sind die Δf -Aufnahmen für die Amplituden $A_1 = 60$ pm, $A_2 = 15$ pm und $A_{\text{Sum}} = 75$ pm (a1,2), $A_1 = 40$ pm, $A_2 = 40$ pm und $A_{\text{Sum}} = 80$ pm (b1,2) und $A_1 = 15$ pm, $A_2 = 60$ pm und $A_{\text{Sum}} = 75$ pm (c1,2) dargestellt. Hierbei ist die atomare Struktur in allen Messungen zu erkennen, jedoch wird besonders in den Teilbildern Abb. 6.5(a2) und (c1) deutlich, dass eine kleine Einzelamplitude zu einem stärker verrauschten Ergebnis mit geringem Δf -Kontrast führt und größere Amplituden idealer sind. In den FFT-Bildern in Abb. 6.6 lässt sich dies durch ein starkes Hintergrundsignal bei kleinen Einzelamplituden erkennen. Diese Beobachtung lässt sich durch die $1/A$ -Abhängigkeit des Detektor-, Oszillator- und thermischen Rauschens erklären (siehe Abschnitt 2.3.2). Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass eine Summe der Einzelamplituden bei etwa $A_{\text{Sum}} = 80$ pm liegen

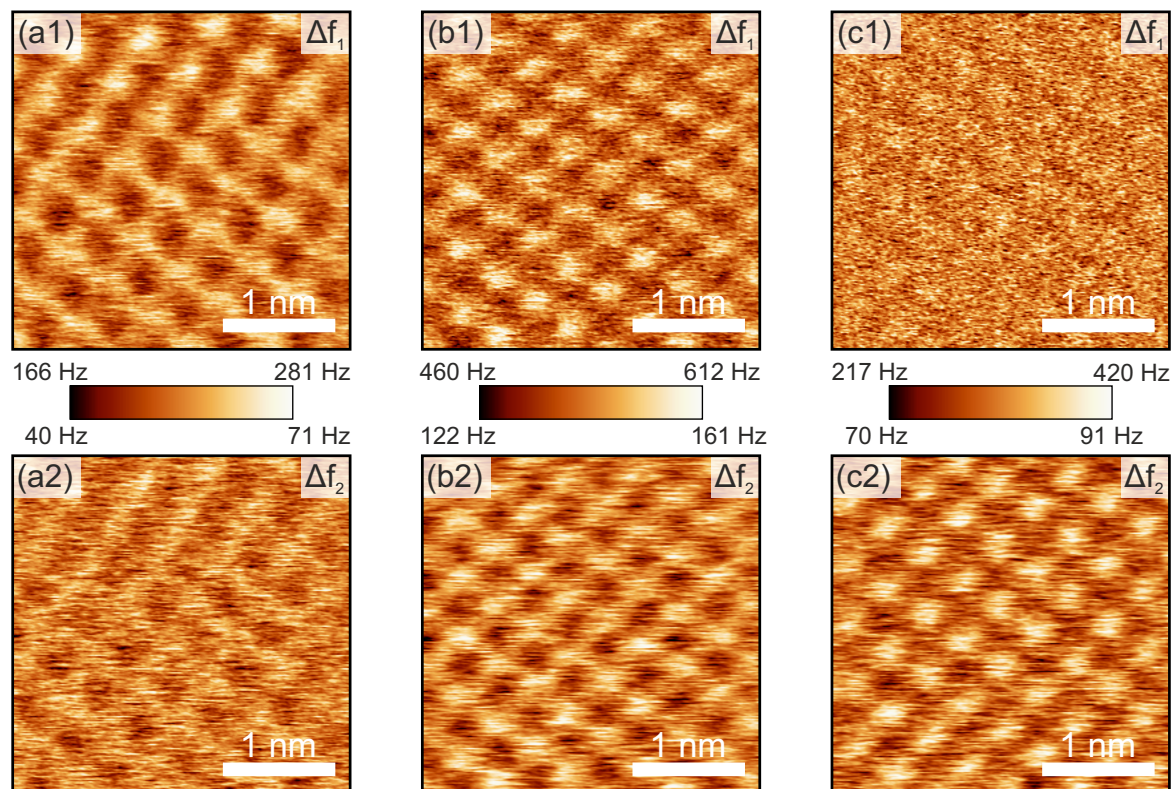


Abbildung 6.5: Bimodale Δf -Messungen unter Verwendung der ersten (a1,b1,c1) und zweiten (a2,b2,c2) Biegemode, mit der Gesamtamplitude nahe dem Idealwert und variierenden Einzelamplituden auf einer KBr-Oberfläche. Die Amplituden betragen $A_1 = 60$ pm, $A_2 = 15$ pm, $A_{\text{Sum}} = 75$ pm (a1,2), $A_1 = 40$ pm, $A_2 = 40$ pm, $A_{\text{Sum}} = 80$ pm (b1,2) und $A_1 = 15$ pm, $A_2 = 60$ pm, $A_{\text{Sum}} = 75$ pm (c1,2). Je größer die Einzelamplitude, desto deutlicher ist in der jeweiligen Mode die Gitterstruktur des KBr-Kristalls zu erkennen. Abbildung veröffentlicht in Ref. [52].

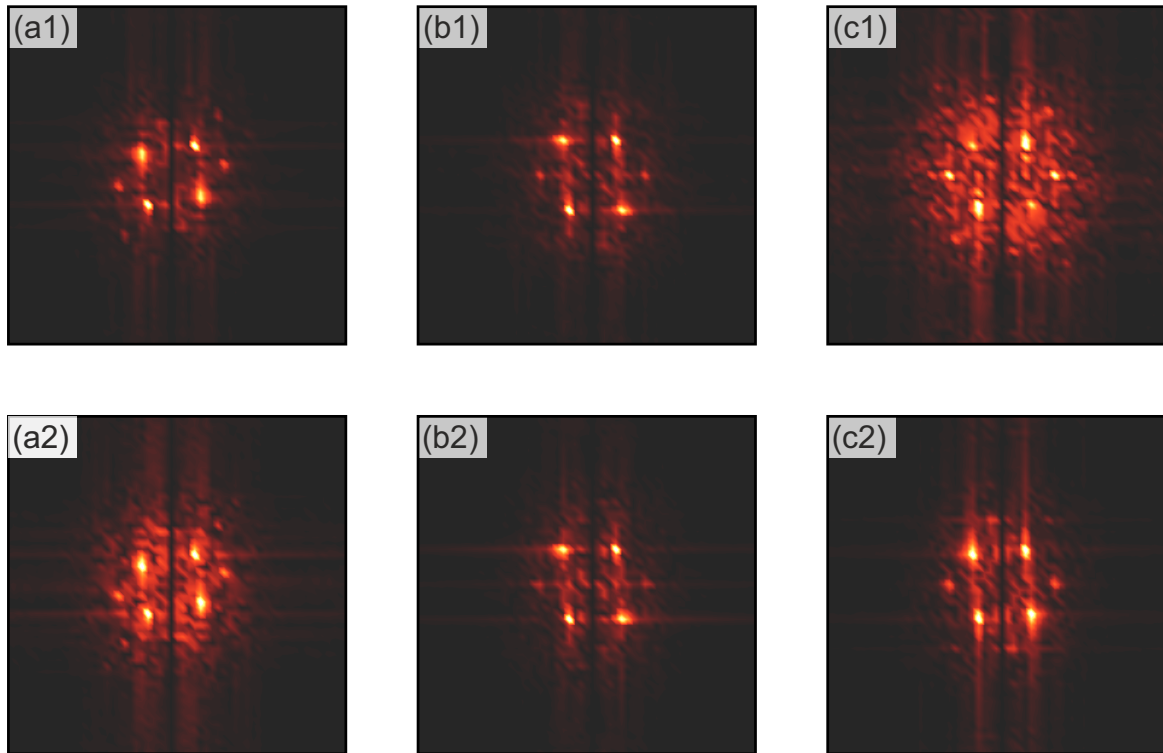


Abbildung 6.6: 2D-FFT Bilder ($1/20 \text{ nm} \times 1/20 \text{ nm}$) zu den Δf -Messungen in Abb. 6.5. Bei kleinen Einzelamplituden zeigt sich das erhöhte Rauschen als ein stärkeres Hintergrundsignal. Der Kontrast wurde für eine bessere Erkennbarkeit angepasst: Die Maxima in (c1+2) sind höher als die in (b1+2), welche wiederum höher als in (a1+2) sind.

soll. Es muss also abgewägt werden, welche Einzelamplituden gewählt werden sollen. Für ein vergleichbares SNR in beiden Moden sind gleiche Einzelamplituden bei etwa der Hälfte des Optimalwertes sinnvoll $A_1 = A_2 = A_{\text{optimal}}/2$.

In Abb. 6.7 ist die SNR-Auswertung von insgesamt 220 Aufnahmen für zwei Sensoren zu sehen, welche die Annahme stützen, dass bei festgelegter Amplitudensumme eine größere Einzelamplitude zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis beiträgt. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass im Vergleich der zwei Sensoren gewisse Schwankungen des maximalen SNR bei den verschiedenen Amplituden vorkommen. Es ist daher schwierig einen exakten Wert für die optimale Amplitude anzugeben, weshalb es sinnvoll ist von einem optimalen Bereich zu sprechen. Dieser liegt bei den hier beschriebenen Messungen bei etwa 75 - 80 pm.

Zu beachten ist jedoch, dass die hier gezogenen Folgerungen für eine KBr-Oberfläche an Luft gelten. Hierbei spielen die adsorbierten Wassermoleküle eine signifikante Rolle. Die in Abschnitt 5.6 gezeigten Daten legen nahe, dass auch bei sehr niedriger Luftfeuchtigkeit unter $RH < 3\%$ womöglich Wasserschichten auf der Probenoberfläche zu finden sind. Im Ultrahochvakuum dagegen lässt sich eine optimale Amplitude aus der Abklinglänge der zur Abbildung verwendeten Wechselwirkung bestimmen [45]. In diesem Fall müssten die optimalen Amplituden für ein maximales Signal-Rausch-Verhältnis im bimodalen Betrieb neu berechnet werden. Ein möglicher Rechenansatz

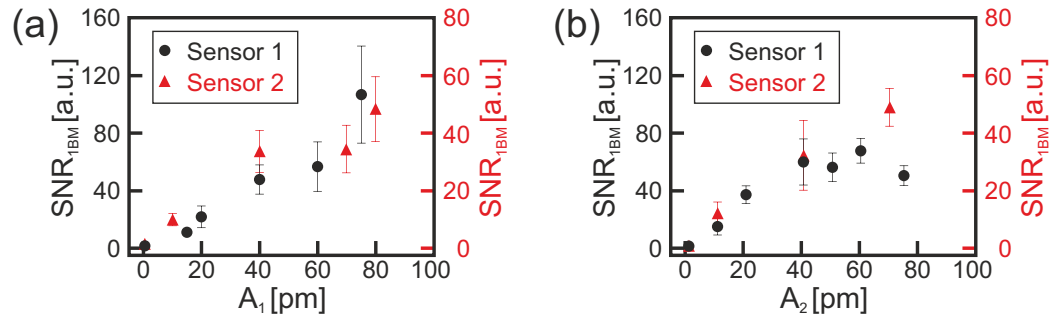


Abbildung 6.7: Signal-Rausch-Verhältnis der ersten (a) und zweiten Biegemode (b) bei unterschiedlichen Einzelamplituden und einer Gesamtamplitude nahe dem Idealwert. Es zeigt sich, dass eine größere Einzelamplitude in der Regel zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis führt. Original-Abbildung veröffentlicht in [52].

wäre, die in Ref. [45] beschriebene SNR-Rechnung so anzupassen, dass die kombinierte Amplitude für den Signalbeitrag und die Einzelamplitude für die Berechnung des Rauschens verwendet wird. Für das Beispiel, dass die Amplituden beider Moden gleich gewählt werden, ist vermutlich eine optimale Einzelamplitude halb so groß bis gleich der optimalen Amplitude im Einzelmoden-Betrieb zu erwarten.

6.2 Messungen mit der Längs-Mode und Kombination mit der ersten Biegemode

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen sind in Zusammenarbeit mit Jinglan Qui (Hebei Normal University, China) durchgeführt worden und zum Teil in Ref. [68] veröffentlicht. Folglich sind einige Textausschnitte, Bilder und Schlussfolgerungen identisch.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte erstmals gezeigt werden, dass die Längsausdehnungs-Vibrationsmode eines qPlus-Sensorbalkens verwendet werden kann, um Probenoberflächen abzubilden. In Kapitel 3 wurden hierzu bereits die Grundlagen gelegt, indem die Eigenschaften der Längsmode und notwendigen Änderungen zur Detektion der Schwingung erklärt wurden. In diesem Abschnitt werden nun die experimentellen Daten vorgestellt und diskutiert. So werden im nachfolgenden Abschnitt Messungen an Luft unter alleiniger Verwendung der ersten Längsmode gezeigt. Im darauffolgenden Abschnitt wird die Versuchsreihe mit zusätzlicher Verwendung der ersten Biegemode beschrieben. Diese wird im AM-Modus angeregt, um simultane AFM- und LFM-Messungen zu demonstrieren. In der dritten Versuchsreihe wurden Messungen im Ultrahochvakuum durchgeführt, um die Sensitivität der Längsmode experimentell zu bestimmen und um eine atomare Auflösung mit FM-AFM, FM-LFM sowie mit STM zu demonstrieren.

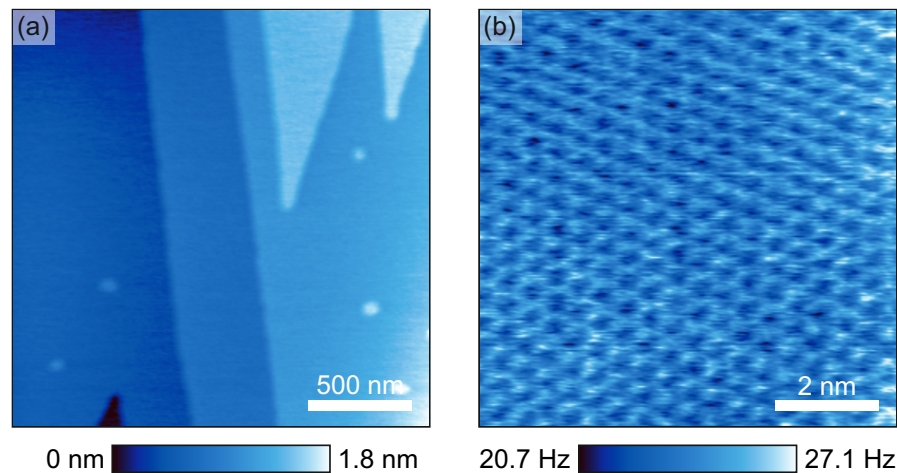


Abbildung 6.8: LE-AFM auf KBr (a) und Muskovit (b) unter Umgebungsbedingungen mit einem Typ S1.0 Sensor mit Saphirspitze. Resonanzfrequenz ist $f_{0,LE} = 466$ kHz. (a) $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ große Abbildung der KBr(100)-Oberfläche. Es lassen sich große Terrassen und Stufen in Höhe einzelner Atomlagen erkennen. Die Frequenzverschiebung ist auf $\Delta f = +10$ Hz geregelt. (b) $8\ \text{nm} \times 8\ \text{nm}$ große atomar aufgelöste Muskovit-Oberfläche in der Δf -Aufnahme. Die Messung wurde in quasi-konstanter Höhe mit einer mittleren Frequenzverschiebung von $\Delta f = 24$ Hz durchgeführt und lässt die Sechseckstruktur von Muskovit erkennen. Abbildung veröffentlicht in Ref. [68].

6.2.1 LE-FM-AFM an Luft

Alle Messungen in diesem Abschnitt wurden mit Hilfe der (ersten) Längsmode aufgenommen. Es wurde keine weitere Mode angeregt.

Als Probensysteme wurden KBr (erworben von MaTeck GmbH², Beschreibung siehe Abschnitt 4.3.1) und Muskovit (V1 Qualität, gekauft von Plano GmbH³, Beschreibung siehe Abschnitt 4.3.2) verwendet.

Da es ein bekanntes Probensystem ist, wurde Kaliumbromid (siehe vorherigen Abschnitt 6.1) für einen ersten Test der Längsmode gewählt. In Abb. 6.8(a) ist eine $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ große KBr(100) Oberfläche abgebildet. Es sind deutlich mehrere Terrassen und monoatomare Stufen zu erkennen. Diese Messung zeigt, dass die Längsmode für topographische AFM-Messungen verwendet werden kann.

Für die weiteren Messungen an Luft wurde Muskovit gewählt, auf welchem es ebenfalls bereits Erfahrungen mit AFM-Messungen an Luft gibt. Die Härte von Muskovit erlaubt eine einfachere Veränderung der AFM-Spitze, indem die Spitze in die Probe gestochen wird. Ferner liefert die Spaltung (im Gegensatz zu der von KBr) meist flache Oberflächen ohne Stufen. Muskovit bietet hier den Vorteil, dass, nach eigener Erfahrung, ein größerer Amplitudenbereich für eine ultrahocho aufgelöste Abbildung optimal ist, im Gegensatz zu KBr, wo der optimale Amplitudenbereich an Luft stark von der

²MaTeck GmbH, 52428 Jülich, Deutschland

³Plano GmbH, 35578 Wetzlar, Deutschland

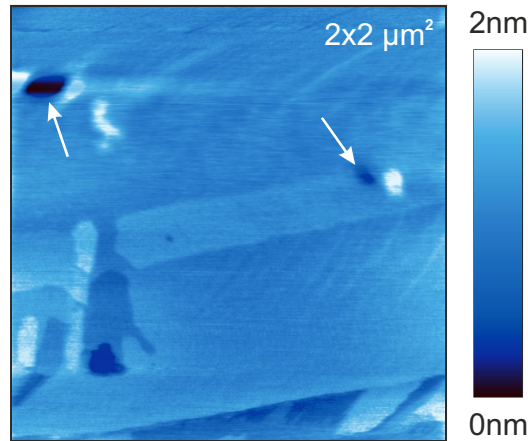


Abbildung 6.9: $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ große topographische Abbildung ($\Delta f = 10\ \text{Hz}$) einer KBr-Probe mittels der elektrisch angeregten Längsmode. Es sind einige Terrassen und Stufenkanten in Höhe einer bis wenigen Atomlagen sowie zwei Einstechlöcher, markiert mit weißen Pfeilen, zu erkennen.

ersten geordneten molekularen Wasserschicht bestimmt wird [37, 52]. In Abb. 6.8(b) ist eine $8\ \text{nm} \times 8\ \text{nm}$ große Δf -Aufnahme in quasi-konstanter Höhe abgebildet. Im Frequenzbild lässt sich die Sechseckstruktur der Oberflächenatome erkennen.

Diese ersten Messungen an Luft zeigen, dass die Längsmode des qPlus-Sensors mechanisch angeregt werden kann und damit FM-AFM möglich ist. Als nächster Schritt soll untersucht werden, ob die Längsmode auch mit elektrischer Anregung verwendet werden kann.

Für die elektrische Anregung der Längsmode wird an eine der Ober-/Unterelektroden (A1/A2-Elektroden) die Anregungsspannung angelegt und die Schwingung an der gegenüberliegenden Elektrode nicht differentiell detektiert. Wie in Abb. 6.9 gezeigt, konnte die Oberfläche einer KBr-Probe abgebildet werden.

Aufgrund der Verzerrung der Resonanzkurve und dem starken Drift der Resonanzfrequenz bei Raumtemperatur hat sich jedoch die mechanische Anregung als stabiler erwiesen. Auch konnten mit dem verwendeten Sensorhalter mit eingebautem Aktuator sowohl die erste Längs- als auch Biegemode angeregt werden, weshalb in den nachfolgenden Messungen diese Methode genutzt wurde. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die elektrische Anregung eine nutzbare Alternative darstellt.

Ein weiteres Ziel der AFM-Messungen an Luft war, neben der Demonstration des Auflösungsvermögens, auch die Kalibrierung der Amplitude der Längsmode. Dabei soll nach der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Methode aus Ref. [70] vorgegangen werden, bei welcher die Amplitude und Frequenzverschiebung geändert werden und die daraus resultierende Änderung der \hat{z} -Position ausgewertet wird. Jedoch lieferten diese Versuche keine eindeutigen oder reproduzierbaren Ergebnisse. Ähnliche Schwierigkeiten wurden bei dieser Methode auch für die Kalibrierung der zweiten Biegemode in Ref. [10] beobachtet. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der Einfluss der unter Umgebungsbedingungen auftretenden Meniskuskräfte. Eine Kalibrierung wurde dementsprechend erst in Kombination mit STM durchgeführt. Alle unter Umgebungsbedingungen durchgeführten Messungen wurden mit dem Typ-I Verstärker aufgenommen.

6.2.2 Biaxiale Messung mit kombinierter LE- und 1F-Mode unter Umgebungsbedingungen

Im diesem Abschnitt soll die Kombination der LE-Mode mit der 1F-Mode demonstriert werden. Der verwendete Sensorhalter mit Aktuator (siehe Abschnitt 4.1.2) hat sich als sehr effizientes Mittel zum Anregen sowohl der Biege- als auch Längsmoden erwiesen. In der Bauweise ist er so ausgelegt, dass die Vibrationen des Aktuators in die gleiche Richtung wie der Sensorbalken zeigen. Dennoch hat sich gezeigt, dass die für die Längsmode ausgelegte Anordnung trotzdem die erste Biegemode anregen kann. Der Sensor zeigt, solange ausreichend von der Probe entfernt, eine normale Resonanzkurve. Wenn der Sensor jedoch an die Probe angenähert ist (wenige Hertz Frequenzverschiebung in der LE-Mode), konnte unter Umgebungsbedingungen kein Resonanzverhalten mehr festgestellt werden: Bei einer Veränderung der Anregungsfrequenz im Bereich von einigen kHz um f_0 konnte keine signifikante Amplitude detektiert werden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die laterale Schwingung bei gegebener Anregungsmethode zu instabil ist. Für weitere Messungen wurde die laterale mit ihrer freien Resonanzfrequenz (Resonanzfrequenz ohne Wechselwirkung mit der Probe) mit konstanter Stärke angetrieben. Dabei beträgt die freie Amplitude⁴ $A_{1F} = 100$ pm. Der Sensor wird mit LE-FM-AFM-Abstandsregelung an die Probe angenähert und die Amplitude der 1F-Biegemode aufgezeichnet (1F-AM-LFM). A_{1F} verringerte sich beim Annähern auf wenige 10 pm. Die LE-Frequenzverschiebung in Abb. 6.10(a) zeigt die Oberflächenstruktur von Muskovit⁵. Ein Gitter wurde über die Aufnahmen überlagert, wobei sich die Gitterpunkte an den Positionen maximaler Wechselwirkung in der LE-FM-AFM Mode orientieren (helle Punkte in Teilbild (a)). In der Amplitudenaufnahme der lateralen Mode (Abb. 6.10(b)) fallen die Gitterpunkte auf die Stellen der kleinsten Amplitude. Da die LFM-Mode bei der Probenwechselwirkung kein Resonanzverhalten aufweist, ist die Amplitude ein inverses Maß für die Dämpfung und kann nicht auf eine Änderung der Resonanzfrequenz zurückgeführt werden. Die Gitterpunkte zeigen somit die Stellen maximaler lateraler Dissipation. Die Oberflächenstruktur lässt sich auch in der Phase der lateralen Mode erkennen (Abb. 6.10(c)).

Werden mehrere Schwingungsmoden gleichzeitig angeregt, können diese zwar unabhängig voneinander detektiert und gesteuert werden, jedoch hängt die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, von allen Amplituden ab. In einer Versuchsreihe wird deshalb der Einfluss der 1F-AM-LFM Mode auf die LE-FM-AFM Messung analysiert. Dazu werden in Abb. 6.11 die Δf_{LE} (a,c,e) und A_{1F} -Aufnahmen (b,d,f) verglichen. Zunächst wurden die Messparameter Längsmode so eingestellt, dass die Muskovit-Oberfläche atomar aufgelöst werden konnte. Anschließend wurde zusätzlich die laterale 1F-AM-LFM Mode mit verschiedenen Stärken angeregt. In Abb. 6.11 sind die simultanen Δf_{LE} - und A_{1F} -Aufnahmen für verschiedene freie laterale Amplituden gegenübergestellt: Für $A_{1F} = 350$ pm (Abb. 6.11(a,b)) und $A_{1F} = 250$ pm (Abb. 6.11(c,d)) ist keine Atomstruktur in der AFM-Mode zu erkennen.

⁴Mit freier Amplitude wird die aus der konstanten Anregung resultierende Amplitude ohne Wechselwirkung mit der Probe bezeichnet.

⁵Fukuma et al. erklären in Ref. [100] den Übergang von der hexagonalen Struktur von Muskovit zu der hier in Abb. 6.10 gezeigten Punkt-Struktur bei FM-AFM-Abbildungen als ein Resultat der Reibungswechselwirkung zwischen Spitze und Probe.

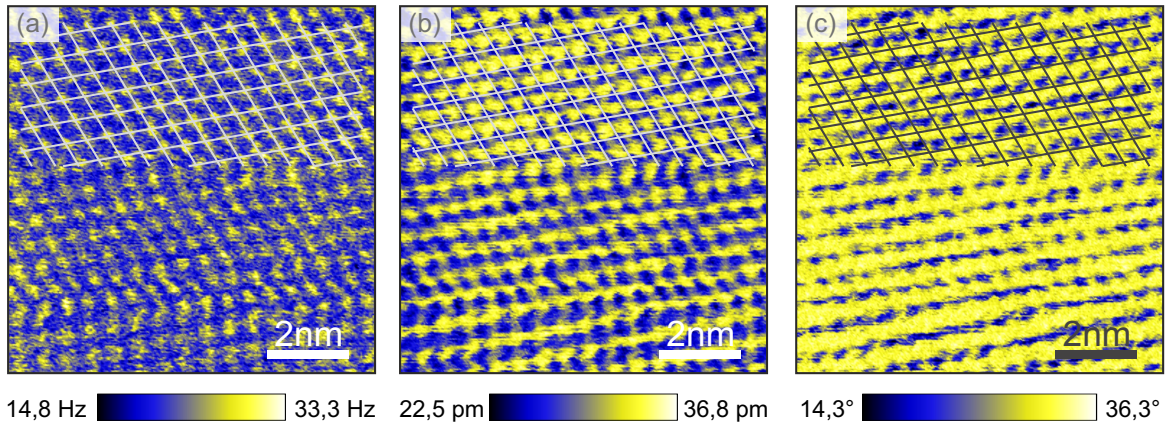


Abbildung 6.10: 10 nm \times 10 nm große atomar aufgelöste Muskovit Oberfläche. Δf -Aufnahme der LE-Mode (a), AM-LFM Amplitude (b) und AM-LFM-Phase (c) der 1F-Biegemode. Um die Aufnahmen zu vergleichen, wurde ein Gitter überlagert. Die Gitterpunkte orientieren sich hierbei anhand der Δf_{LE} Struktur (Positionen maximaler Frequenzverschiebung). Es zeigt sich, dass die AM-LFM-Amplitude an den Positionen maximaler Δf_{LE} minimal ist. Da die laterale Mode kein Resonanzverhalten in Wechselwirkungsreichweite zur Probe gezeigt hat, lassen sich diese Amplitudenminima direkt auf eine erhöhte Dissipation zurückführen. Die Oberflächenstruktur lässt sich auch in der LFM-Phase (c) erkennen. Messparameter: $\Delta f_{LE} = 23$ Hz, $A_{1F, frei} = 100$ pm.

Für kleinere laterale Amplituden wie $A_{1F} = 100$ pm (Abb. 6.11(e,f)) ist die Gitterstruktur der Längsmode gut erkennbar. Während die Oberflächenstruktur in der Frequenzverschiebung der LE-FM-AFM-Mode nur für kleine laterale Amplituden abgebildet werden kann, ist im lateralen Amplitudenbild die atomare Struktur für alle in dieser Versuchsreihe gewählten Amplituden deutlich zu erkennen. Eine mögliche Erklärung geben Kawai et al. in Ref. [112] mit biaxialen Messungen in UHV bei Verwendung der torsionalen Mode. Dabei kommen sie zu dem Schluss, dass die laterale Mode die vertikale Mode nicht beeinflusst, solange die laterale Amplitude klein im Vergleich zu den betrachteten Strukturen ist. Für größere Amplituden muss das AFM-Signal über den Bewegungsbereich der Spitze gemittelt werden. Bei Messungen unter Umgebungsbedingungen können noch weitere Effekte relevant sein, wie zum Beispiel der Einfluss der auf der Probenoberfläche adsorbierten Wassermoleküle.

6.2.3 Kombinierte LE-FM-AFM, 1F-FM-LFM und STM Messungen unter UHV-Bedingungen

Aufgrund der bisherigen Einschränkungen bei Umgebungsbedingungen wurden weitere Experimente im UHV durchgeführt. Die besser definierten Bedingungen erlauben es, die laterale Mode ebenfalls im frequenzmodulierten Modus zu verwenden. Weiterhin wurde eine elektrisch leitfähige Silizium-Probe verwendet, wodurch es möglich war, die Sensitivität der Längsmode experimentell mittels Tunnelstrommessung zu bestimmen (siehe Abschnitt 3.4.3).

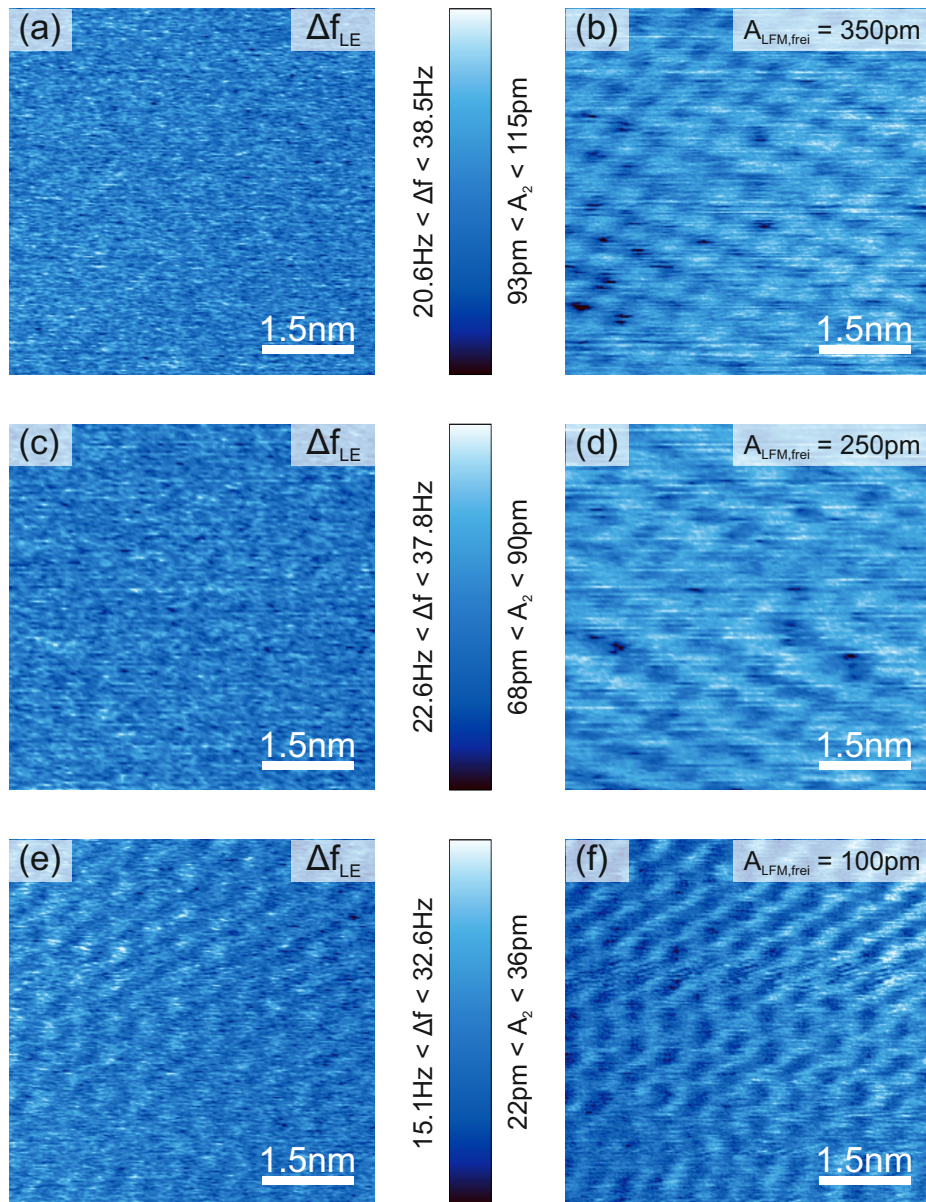


Abbildung 6.11: Simultane Messung der LE-FM-AFM Mode und der 1F-AM-AFM Mode für verschiedene freie laterale Amplituden auf Muskovit. Die Frequenzverschiebung Δf_{LE} der Längsmode ist in (a), (c) und (e) dargestellt, die Amplituden-Bilder der lateralen 1F-Mode mit den freien Amplituden $A_{1F} = 350 \text{ pm}$ in (b), $A_{1F} = 250 \text{ pm}$ in (d) und $A_{1F} = 100 \text{ pm}$ in (f). Die atomare Struktur ist in allen lateralen Amplitudenbildern zu erkennen, jedoch nur für kleine laterale Amplituden auch in der AFM-Mode. In dieser Messung wurde ein Typ S0.6 qPlus-Sensor mit Wolframspitze verwendet. Die Eigenfrequenzen sind $f_{0,LE} = 453.7 \text{ kHz}$ und $f_{0,1F} = 43.7 \text{ kHz}$.

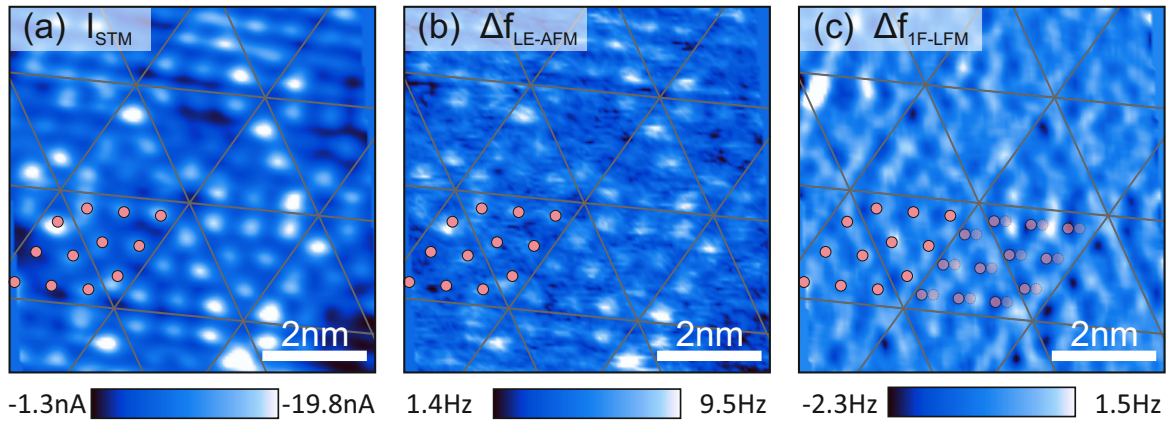


Abbildung 6.12: $7 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$ große $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Oberfläche mit atomarer Auflösung in (a) Tunnelstrom, (b) $\Delta f_{\text{LE-AFM}}$ und (c) $\Delta f_{\text{1F-LFM}}$. Die Messung wurde in quasi-konstanter Höhe mit STM-Höhenregelung aufgenommen, Bilder (a) und (c) wurden mit einem Gaußfilter nachbearbeitet. Die überlagerten Linien markieren die 7×7 -Supercelle und die roten Kreise die 12 Si-Adatome (siehe Abschnitt 4.3.3 Abb. 4.9(b)). In (c) sind zusätzlich die Adatome einer weiteren Supercelle eingezeichnet (transparent + gestrichelte Umrandung) sowie um $1,6 \text{ nm}$ nach links verschoben (transparent + durchgängige Umrandung), sodass diese mit den $\Delta f_{\text{1F-LFM}}$ -Minima übereinstimmen. Die Messung wurde mit einem S1.0 qPlus-Sensor mit Pt/Ir-Spitze aufgenommen. Die Resonanzfrequenzen und berechneten Steifigkeiten sind: $f_{0,\text{LE}} = 424,465 \text{ kHz}$, $k_{\text{LE}} = 567,7 \text{ kN/m}$, $f_{0,\text{1F}} = 27,441 \text{ kHz}$ und $k_{\text{1F}} = 1,8 \text{ kN/m}$. Die Amplitude beider Moden beträgt $A_{\text{LE}} = A_{\text{1F}} = 100 \text{ pm}$, die Tunnelspannung beträgt 300 mV

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen wurden auf einer $\text{Si}(111)-7 \times 7$ -Oberfläche durchgeführt. Um die 7×7 -Rekonstruktion zu erhalten, wird die Probe nach einem Standardreinigungsverfahren mehrfach für wenige Sekunden mit einem Elektronenstrahl auf bis zu $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, wobei der Druck in der UHV-Kammer unter $3 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ gehalten wird. Für die Messungen wurde ein Typ S1.0 qPlus-Sensor mit geschnittener Pt/Ir Spitze verwendet. Dadurch ist es möglich, ohne aufwändige Spitzenpräparation einen Tunnelstrom zu detektieren. Dies ist wichtig, da der Sensor aufgrund des verwendeten Sensorhalters innerhalb der UHV-Kammer nicht gewechselt werden kann.

Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurden verschiedene Messungen mit AFM- und STM-Abstandsregelung sowie Kombinationen aus AFM, STM und LFM durchgeführt. Im Folgenden soll nur die Kombination aller drei Moden bei einer STM-Abstandsregelung vorgestellt werden.

In Abb. 6.12 ist die $\text{Si}(111)-7 \times 7$ -Rekonstruktion in der Tunnelstrommessung (a), in der Frequenzverschiebung der LE-AFM-Mode (b) sowie in der Frequenzverschiebung der lateralen Mode (c) abgebildet. Die 7×7 -Supercellen(-Hälften) sind durch das überlagerte Gitter gekennzeichnet. In der Tunnelstrom- und Δf_{LE} -Aufnahme sind die zwölf hervorstehenden Atome der Supercellen zu erkennen, welche durch die roten Punk-

te gekennzeichnet sind⁶. In der lateralen 1F-FM-LFM Mode in Abb. 6.12(c) zeigt sich hierbei jedoch eine Besonderheit: Die Frequenzverschiebung der LE-FM-AFM Mode ist positiv, was auf eine repulsivere Wechselwirkung deutet. Die zu erwartende FM-LFM Frequenzverschiebung eines repulsiven Oberflächenatoms ist eine negative Frequenzverschiebung im Zentrum, umgeben von einer positiven Frequenzverschiebung (vergleiche analoge Beschreibung für eine attraktive Wechselwirkung in Ref. [50]). Zwar ist dieses Verhalten auch in der Messung zu sehen (siehe Abb. 6.12(c)), jedoch fällt auf, dass die erwartete Struktur um etwa 1-3 nm nach links (schnelle Scanrichtung von rechts nach links) verschoben ist. Eine genaue Erklärung dieser Besonderheit kann anhand der vorhandenen Daten noch nicht gegeben werden.

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In Abschnitt 6.1 wurde die Kombination der ersten und zweiten Biegemode eines qPlus-Sensors unter Umgebungsbedingungen gezeigt. Beide Moden können unabhängig voneinander angeregt und detektiert werden, jedoch muss die kombinierte Spitzenauslenkung beachtet werden. Die Wasserschichten auf KBr-Oberflächen führen zu einer signifikanten Abhängigkeit der SNR von der Amplitude. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Amplitudensumme beider Moden möglichst nahe am Idealbereich liegen sollte, um eine bestmögliche Abbildungsqualität zu erreichen. Dies führt dazu, dass die Einzelamplituden aufeinander abgestimmt werden müssen. Um ein vergleichbares Signal-Rauschen-Verhältnis in beiden Moden zu erreichen, empfiehlt sich somit gleiche Einzelamplituden bei etwa der Hälfte des Optimalwertes $A_1 = A_2 = A_{\text{optimal}}/2$ zu verwenden.

Die in Abschnitt 6.2 beschriebenen Messungen haben gezeigt, dass die Längsmode des qPlus-Sensors für FM-AFM Messungen an Luft oder unter UHV-Bedingungen verwendet werden kann. Es konnte die Oberflächentopographie einer KBr-Probe mit mechanischer und elektrischer Anregung abgebildet und eine Muskovit-Probe atomar aufgelöst werden. Weiterhin war es möglich simultan die erste Biegemode anzuregen und unter Umgebungsbedingungen im AM-LFM-Modus ebenfalls die atomare Oberflächenstruktur der Muskovit-Probe abzubilden. Dabei hat sich gezeigt, dass eine zu große laterale Amplitude das Auflösungsvermögen der Längsmode beeinträchtigt. Unter UHV-Bedingungen konnte auf einer Silizium-Probe die 7×7 -Rekonstruktion simultan mittels STM, FM-AFM und FM-LFM abgebildet werden. Somit konnte zum ersten Mal eine Kombination dieser drei Betriebsmodi mit einem qPlus-Sensor demonstriert werden.

⁶Die Anordnung des überlagerten Gitters und der zwölf Adatome orientiert sich an der STM-Aufnahme.

7 AFM-Messungen auf gewachsenen Übergangsmetall-Dichalkogeniden bei Raumtemperatur.

Halbleiter finden durch ihre besonderen elektrischen Eigenschaften vielen Bereichen unseres heutigen Lebens Anwendung. Für die kommerzielle Nutzung steigen die Anforderungen, beispielsweise an Leistung, Größe, mechanische oder optische Eigenschaften. Eine interessante Klasse an Materialien bilden die Übergangsmetall-Dichalkogenide (engl. transition metal dichalcogenide, kurz TMDC) [113–115]. Eine charakteristische Besonderheit dieser Materialien ist, dass sie sich in zweidimensionalen Schichten anordnen. TMDC-Materialien bilden sich nach der chemischen Summenformel MX_2 , bestehend aus einem Übergangsmetall (M), beispielsweise Molybdän oder Wolfram, und einem Chalkogen (X), also einem Element der 6. Hauptgruppe. Abb. 7.1 zeigt eine schematische Darstellung einer TMDC-Lage von oben (a) und von der Seite (b). Ähnlich wie das ebenfalls zweidimensionale Graphen bilden TMDC-Materialien ein hexagonales Gitter und lagern sich in schwach gebundenen Schichten an. Im Gegensatz zu Graphen sind die Lagen allerdings nicht atomar dünn, vielmehr ordnen sich die Atome in drei Ebenen an: In der mittleren Ebene befinden sich die Übergangsmetallatome, in den äußeren Ebenen die Chalkogenid-Atome, wobei diese jeweils übereinander liegen. Da sich die Schichten nur in zwei Raumrichtungen ausbreiten, werden TMDCs als 2D-Materialien klassifiziert.

Übergangsmetall-Dichalkogenide weisen sehr vielseitige elektrische Eigenschaften auf, von metallischer Leitfähigkeit über supraleitend bis hin zu halbleitend, wobei bei letzterem auch eine Beeinflussung der Bandstruktur durch die Anzahl der Lagen möglich ist [116–119]. Heute finden TMDCs beispielsweise Anwendung in Form von Monolagen-Transistoren, wodurch ultradünne, flexible und transparente elektronische Schaltungen konstruiert werden können [11].

In diesem Kapitel werden AFM-Messungen auf gewachsenen TMDC-Proben gezeigt. Die Rasterkraftmikroskopie hat sich als ein geeignetes Mittel erwiesen, die Oberflächen verschiedener TMDC-Materialien zu untersuchen. So wurden in Ref. [94] (an welcher der Autor dieser Arbeit mitgewirkt hat) mit einem Rasterkraftmikroskop Molybdändisulfid MoS_2 , Molybdändiselenid MoSe_2 , Wolframdisulfid WS_2 und Wolframdiselenid WSe_2 bei Raumtemperatur an Luft und unter UHV-Bedingungen untersucht. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass auf den Oberflächen der Selenide Fremdpartikel aus der Luft adsorbieren, wohingegen die Sulfide frei blieben. In diesem Kapitel werden Messungen auf MoSe_2 und WSe_2 gezeigt. Die Besonderheit der in diesem Kapitel behandelten Proben ist, dass diese mittels Molekularstrahlepitaxie (engl. molecular-beam epitaxie, kurz MBE) hergestellt wurden. MBE [120] ist eine Technik, die es erlaubt kris-

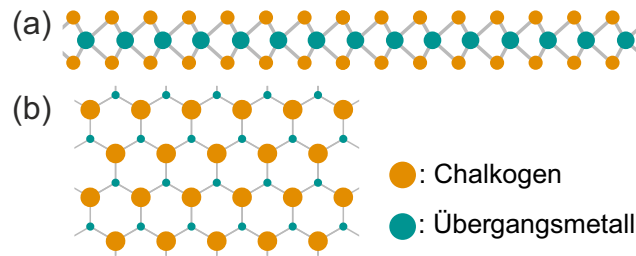


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung einer TMDC-Lage. In der Seitenansicht (a) lässt sich erkennen dass die Chalkogenatome weiter herausragen und die Übergangsmetallatome mittig liegen. In der Draufsicht (b) wird die hexagonale Struktur deutlich. Die Chalkogenatome der „oberen“ Ebene sind vergrößert dargestellt, da sie aus der Zeichenebene herausragen. Die Chalkogenatome der „unteren“ Ebene werden von den Atomen der „oberen“ Ebene verdeckt. Grafik nach Ref. [94].

talline dünne Schichten oder Schichtsysteme herzustellen. Dazu wird das gewünschte Material unter UHV-Bedingungen durch Erhitzen evaporiert und als gerichteter Molekularstrahl auf ein Substrat gebracht, auf welchem eine dünne Schicht anwächst. Der Vorteil der Molekularstrahlepitaxie ist, dass das Ergebnis durch die Wahl der Wachstumsparameter gesteuert werden kann. So können der Aufbau und die Eigenschaften der erzeugten Probe beispielsweise durch Kombinationen verschiedener Materialien oder unterschiedliche Temperaturen der Evaporationstiegel beeinflusst werden. Auch können Größe und Dicke nach den eigenen Anforderungen gewählt werden. Die AFM-Messungen zeigen auf, wie sich das TMDC-Material auf dem Substrat angelagert hat und so zur Analyse der Qualität der Proben beitragen. Es wurden mehrere von Dr. Matthias Kronseder an der Universität Regensburg gewachsene Proben untersucht. Die Proben wurden unter UHV-Bedingungen untersucht, jedoch waren sie beim Transfer zwischen den MBE- und AFM-Systemen einige Zeit den Umgebungsbedingungen ausgesetzt. Wie zuvor erwähnt, können dabei, besonders bei den Selen-basierten TMD-Cs, Fremdpartikel aus der Luft auf der Probenoberfläche adsorbieren. Aus diesem Grund wurden sie vor der AFM-Messung zur Reinigung auf wenige 100 °C erhitzt.

7.1 Messungen auf Molybdendiselenid

Als erstes Probensystem wurde gewachsenes MoSe₂ untersucht. Abb. 7.2(a) zeigt eine 1 μm \times 1 μm große Messung der Oberflächentopographie. Zur Verdeutlichung ist zusätzlich eine 3D-Ansicht der Messung in Abb. 7.2(b) dargestellt. Es sind deutlich einige wenige Nanometer hohe Cluster zu erkennen. Diese weisen eine rundliche Form mit Durchmessern in der Größenordnung von 200 nm auf. Die umliegende Fläche erscheint relativ glatt. Die Oberflächenbeschaffenheit der Cluster und der Umgebungsfläche soll durch die Linienprofile in Abb. 7.2(c) und (d) verdeutlicht werden, welche entlang der beiden farbigen Linien in der topographischen Messung (Abb. 7.2(a)) verlaufen. Das grüne Linienprofil über einem der Cluster zeigt mehrere lokale Erhöhungen auf. Dies deutet auf eine raue Oberfläche hin, was sich auch anhand der vielen „Spitzen“ in der 3D-Darstellung ableiten lässt. An den Rändern des Cluster zeigt das

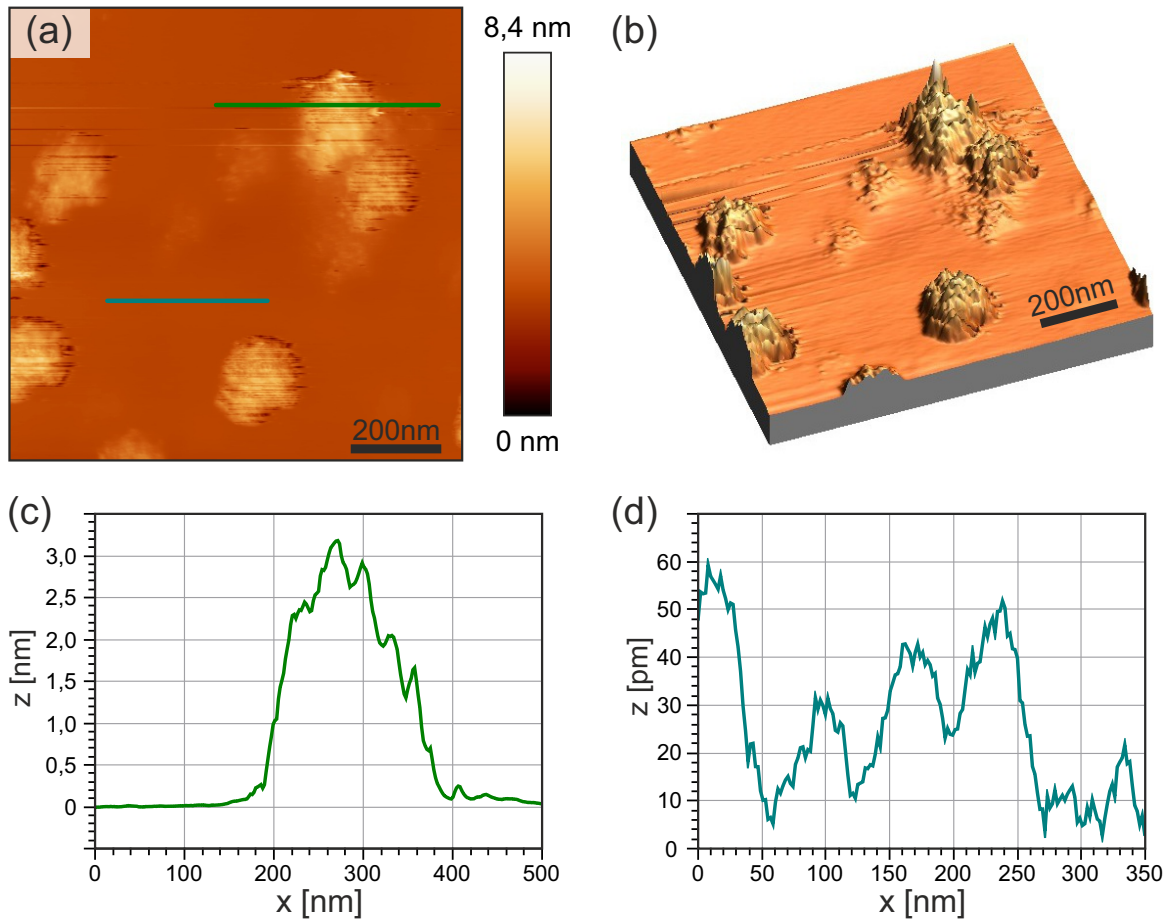


Abbildung 7.2: (a) $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ topographische Abbildung einer gewachsenen MoSe_2 -Probe und (b) die zugehörige 3D-Darstellung. Es sind mehrere Cluster als Erhöhungen zu erkennen. Das Linienprofil (c) (entlang der grünen Linie in (a) über dem Cluster) zeigt eine Höhe von ungefähr 3 nm und eine Breite von etwa 200 nm. Das Linienprofil (d) (entlang der türkisen Linie in (a) abseits der Cluster) zeigt Schwankungen im Pikometerbereich, was darauf hinweist, dass die zugrundeliegende Oberfläche relativ glatt ist.

Linienprofil kaum Erhöhungen. Die Oberflächenbeschaffenheit auf der Umgebungsfläche lässt sich am türkisen Linienprofil erkennen. Es zeigen sich über eine Länge von 350 nm Höhenänderungen von weniger als 60 pm. Das deutet darauf hin, dass die Umgebungsfläche atomar flach ist. Eine naheliegende Schlussfolgerung ist, dass es hierbei um die Oberfläche des Substrates handelt und nicht um MoSe₂. Die Ausbildung einer den 1 μm × 1 μm großen Messbereich bedeckenden TMDC-Schicht, welche keine Stufen aufweist, ist mittels Molekularstrahlepitaxie unwahrscheinlich. Um welches Material es sich bei den Clustern handelt, lässt sich anhand dieser Messungen nicht bestimmen. Es kann sich dabei um die unregelmäßige Anlagerung des TMDC-Materials handeln, aber auch um Fremdpartikel. Hierbei sollte jedoch erwähnt werden, dass auch der Aufheizprozess vor der Messung zur gegebenen Probenbeschaffenheit geführt haben könnte: Eine Möglichkeit ist, dass die Bildung der Cluster durch die Erhitzung hervorgerufen wurde und somit kein Resultat der Wachstumsmethode ist. Eine andere Möglichkeit ist dagegen, dass die Probe auf eine zu hohe Temperatur erhitzt wurde und folglich auch das Molybdändiselenid desorbiert ist. Bei den verbleibenden Clustern kann es sich um Fremdpartikel, Reste des Probenmaterials oder eine Mischung daraus handeln.

7.2 Messungen auf Wolframdiselenid

Als weiteres Probensystem wurden gewachsene WSe₂-Proben untersucht. Das Probensystem wurde gewechselt, da sich das Herstellungsverfahren mit einem Wechsel des Übergangsmetalls von Molybdän zu Wolfram während der Untersuchungen verändert hat und immer wieder neue Proben erzeugt und analysiert wurden. Im Folgenden sollen die Ergebnisse für eine der gegen Ende des Projekts untersuchten WSe₂-Proben vorgestellt werden.

Abb. 7.3(a) zeigt eine 500 nm × 500 nm große Messung der Oberflächentopographie. Zusätzlich ist eine 3D-Ansicht in Abb. 7.3(b) dargestellt. Auf der Probenoberfläche ist eine wenige Nanometer hohe Insel zu erkennen sowie mehrere leicht längliche Erhöhungen, welche ebenfalls wenige Nanometer hoch sind. Am oberen Rand der Messung ist eine starke Erhöhung und ein flacher Bereich zu erkennen. Diese sind vermutlich durch eine Kollision der Spitze und der Probenoberfläche während des Rasterns entstanden, wobei Probenmaterial zusammengeschoben wurde. Das Linienprofil in Abb. 7.3(c) über der Insel (entlang der grünen Linie in Abb. 7.3(a)) zeigt einen Höhenunterschied von etwa 7-8 nm zur umgebenden Oberfläche. Abseits der Insel zeigt das Linienprofil entlang der türkisen Linie Höhenunterschiede bis zu etwa 2 nm. Diese Beobachtungen deuten daraufhin, dass es sich hierbei um das gewachsene Wolframdiselenid handelt: Die Oberflächentopographie zeigt fast auf dem gesamten Messbereich eine vergleichbare Rauigkeit, was auf vorhandenes Material hindeutet. Im oberen Bereich der Messung ist eine flache Fläche, wobei es sich vermutlich um die Oberfläche des Substrats handelt, welche durch Wegschieben des Probenmaterials freigelegt wurde. Die länglichen Erhöhungen, welche über den Messbereich verteilt sind, ähneln den Fremdpartikeln, welche in Ref. [94] auf Selenid-TMDC-Proben beobachtet wurden. Auch fällt auf, dass sich eine der länglichen Strukturen auf der Insel befindet und, dass das Linienprofil über dem Rand der Insel weniger steil verläuft. Mögliche Schlussfolgerungen sind,

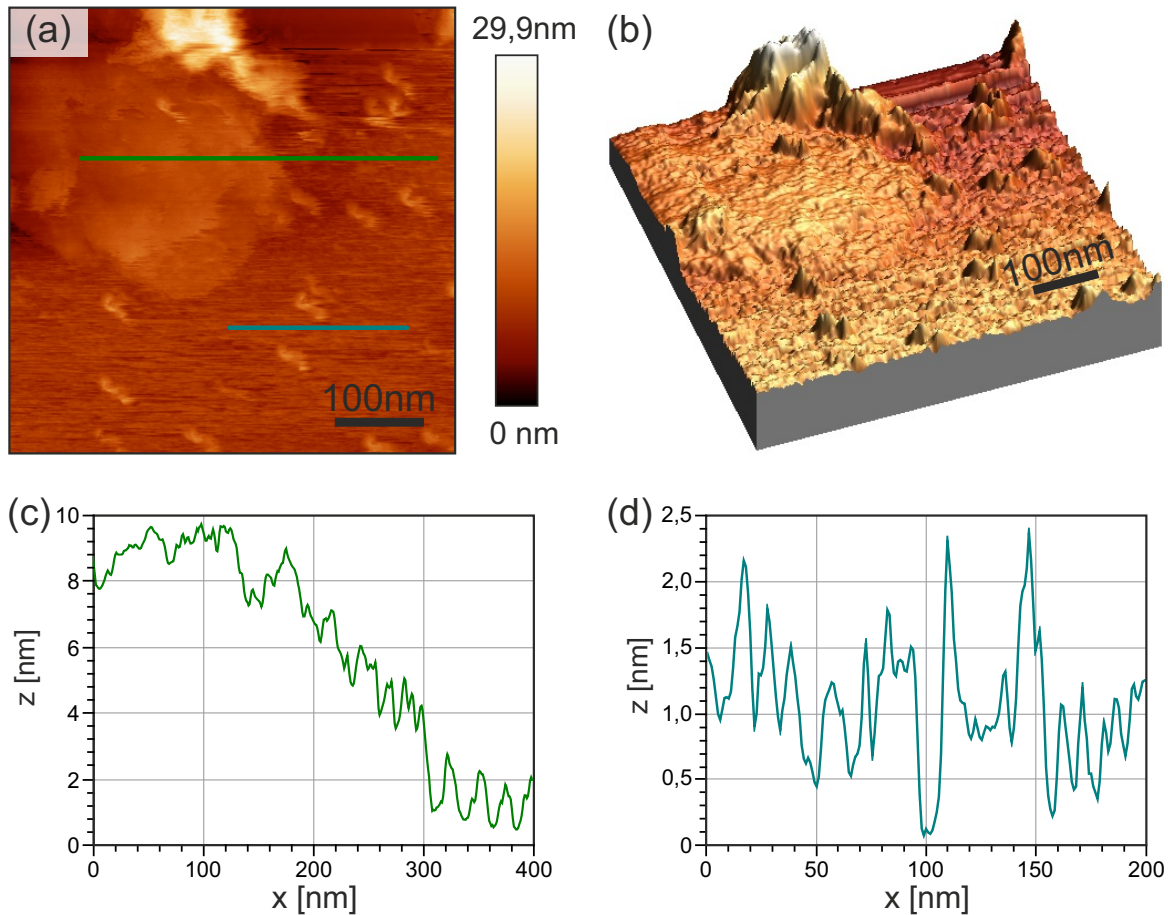


Abbildung 7.3: (a) zeigt eine $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ große topographische Abbildung einer gewachsenen WSe_2 -Probe und (b) die zugehörige 3D-Darstellung. In der linken oberen Ecke ist ein Cluster zu erkennen. Weiterhin sind mehrere kleinere etwas länglichere Erhöhungen über den Messbereich verteilt zu erkennen, welche wenige Nanometer hoch sind. Das Linienprofil (c) (entlang der grünen Linie in (a) über dem Cluster) zeigt einen Höhenunterschied im Nanometerbereich. Das Linienprofil (d) (entlang der türkisen Linie in (a) abseits des Clusters) zeigt Schwankungen bis zu zwei Nanometer.

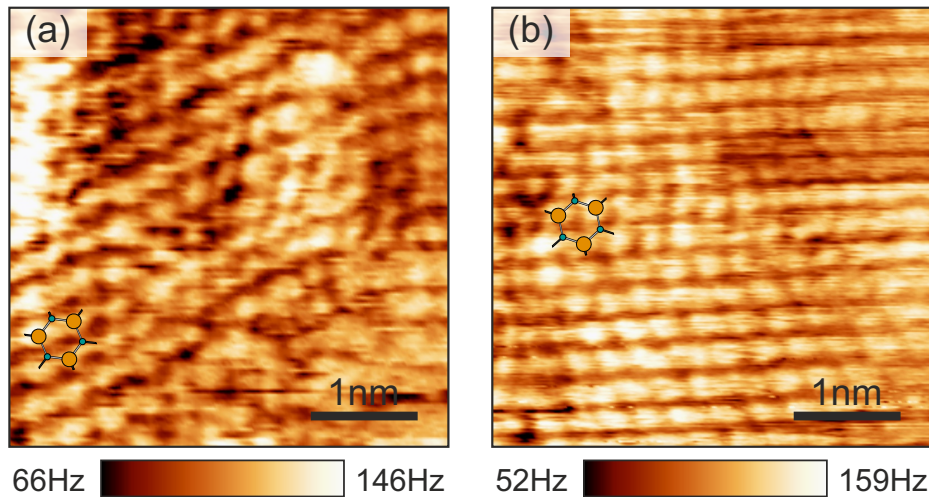


Abbildung 7.4: $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ Δf -Aufnahmen der WSe_2 -Probe. Beide Messungen wurden an unterschiedlichen Stellen aufgenommen und weisen unterschiedliche Orientierungen der Atomgitter auf.

dass es sich bei solchen Inseln um eine erhöhte Ansammlung an WSe_2 handelt oder um Fremdpartikel, welche von dem TMDC-Material bedeckt sind.

Um die Oberfläche der WSe_2 -Probe auf atomarer Skala zu untersuchen, wurde ein Messbereich abseits der Insel und der Adsorbate gewählt. In Abb. 7.4 sind zwei $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ große Δf -Aufnahmen der atomaren Struktur der Probe dargestellt. Die beiden Teilbilder zeigen zwei unterschiedliche Messbereiche. In beiden Abbildungen ist das für WSe_2 erwartete hexagonale Gitter der Oberflächenatome erkennbar, wobei die Messung aufgrund der Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung nur für die oberste Atomlage, also die erste Lage der Se-Atome, sensitiv ist. Hierbei fällt auf, dass die Orientierungen der Atomgitter voneinander abweichen, was durch die beiden eingezeichneten Oberflächen-Einheitszellen, welche zueinander um etwa 4° verdreht sind, verdeutlicht wird. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass das Atomgitter der WSe_2 -Probe Domänen ausbildet. Um die Größe dieser Domänen genauer zu untersuchen, wurden deshalb großflächigere AFM Messungen durchgeführt. In Abb. 7.5 ist die atomare Struktur in vier Teilbildern mit jeweils größer werdendem Messbereich dargestellt. Hierbei fällt auf, dass die Bereiche gleicher Orientierung des Atomgitters Domänen bilden, welche nur wenige Nanometer groß sind.

Mittels der AFM-Messungen konnten die Proben im Realraum im Bereich weniger Nanometer bis in den Mikrometerbereich abgebildet werden. Dabei wurde gezeigt, dass auf der WSe_2 -Probe Inseln sowie kleinere Strukturen zu finden waren. Bei letzteren handelt es sich höchstwahrscheinlich um Fremdpartikel, welche während des Transfers der Proben vom MBE-System in das AFM-System bei Umgebungsbedingungen auf der Probenoberfläche adsorbiert sind. Ähnliche Adsorbate wurden zuvor auch auf anderen Selen-basierten TMDC-Proben, welche der Luft ausgesetzt waren beobachtet [94]. Um eine Kontamination der Probenoberfläche während des Transfers zu vermeiden, könnten die Proben für zukünftige Messungen mit einer wenige Nanometer dicken Se-Schicht beschichtet werden (Capping), welche im UHV bei ca. 200°C

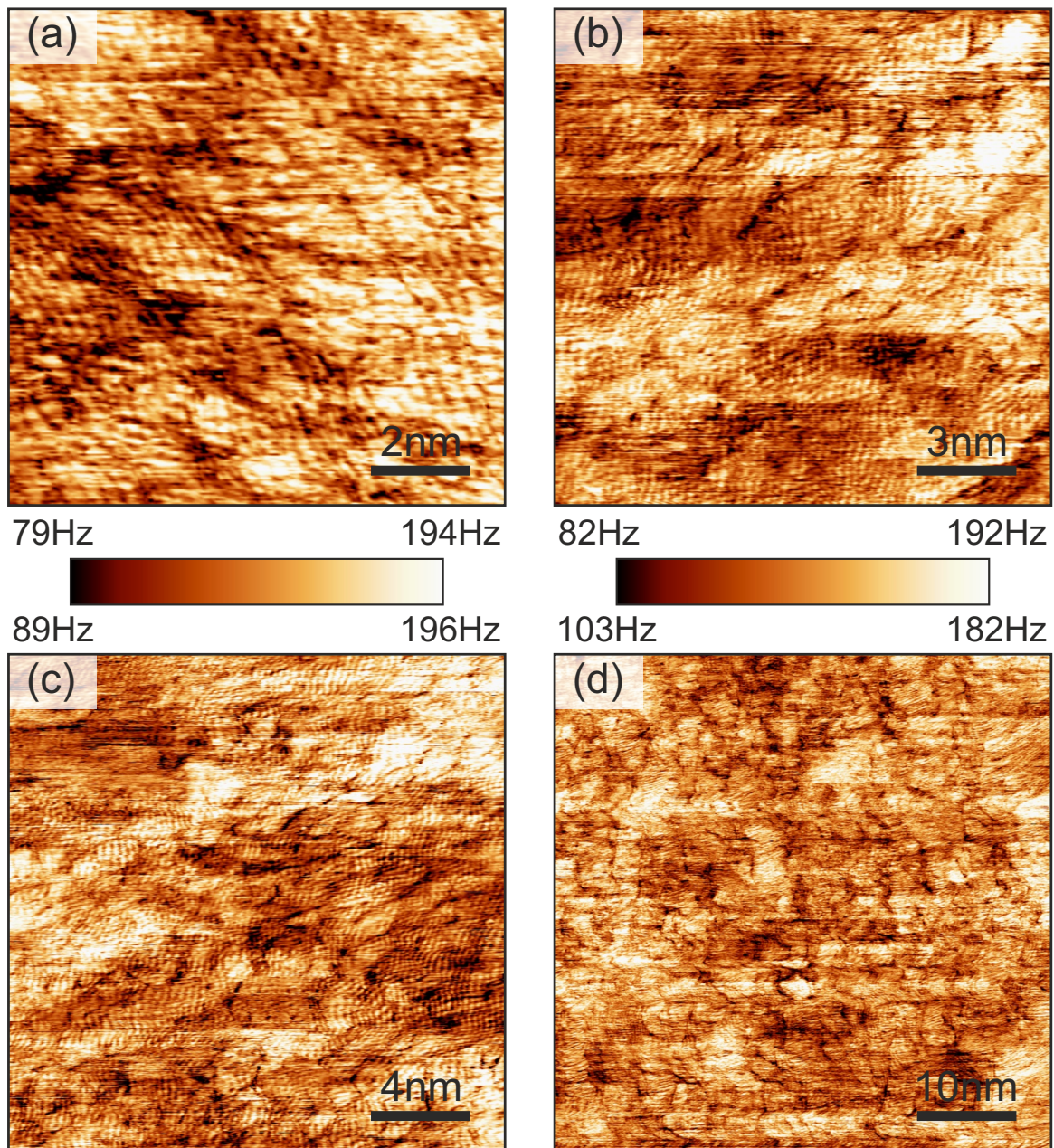


Abbildung 7.5: Δf -Aufnahmen der gewachsenen WSe_2 -Probe. (a) $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, (b) $15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$, (c) $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ und (d) $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$. Die Abbildung zeigt die atomare Struktur der Oberfläche. Dabei fällt auf, dass die Probe keine Fernordnung aufweist. Die Domänen gleicher Orientierung des Atomgitters bilden wenige Nanometer große Bereiche. Im Anhang A.8 sind (c) in Abb. A.10 und (d) in Abb. A.11 vergrößert abgebildet.

abgeheizt werden kann. Dieses Vorgehen wurde bereits erfolgreich bei der Präparation von mittels der MBE-Technik gewachsenen Bi_2Te_3 Proben angewandt [121, 122] und sollte auch bei den TMDC-Proben anwendbar sein¹. Die AFM-Messungen haben zudem die Anordnung der Oberflächenatome der Probe offengelegt. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich keine monokristalline Anordnung bildet, sondern nur wenige Nanometer große Domänen. Ein möglicher Grund für die fehlende Fernordnung könnte hierbei die Qualität des Substrates sein. Die Analyse der Proben mittels atomar auflösender AFM-Messungen liefert hierbei einen wichtigen Beitrag zur Optimierung des Wachstumsprozesses.

¹Die Untersuchungen auf Bi_2Te_3 wurden später als die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen durchgeführt, weshalb dieses Verfahren noch keine Anwendung fand.

8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit besteht im Wesentlichen aus zwei Hauptbereichen: Zum einen in der Beobachtung von Materialtransport und Wasserschichten auf einer KBr-Probenoberfläche in verschiedenen Luftfeuchtigkeitsbereichen und zum anderen in der Entwicklung und Erprobung neuer Methoden. Abschließend wurden Messungen auf künstlich gewachsenen TMDC-Materialien gezeigt. Diese Materialien ordnen sich ähnlich wie Graphen in atomar flachen Schichten an. Im Folgenden sollen die Inhalte der Arbeit in der Gesamtheit zusammengefasst werden.

In Kapitel 5 wurden die Messungen bei künstlich beeinflusster Luftfeuchtigkeit beschrieben. Dazu wurde das Mikroskop in eine Klimakammer eingebaut. Die Luftfeuchtigkeit kann darin durch Verdunstung von Wasser erhöht oder durch Silica-Gel, welches durch seine poröse Struktur Wasser aus der Luft bindet, gesenkt werden. Durch Einstechen oder durch Kratzen mit der Spitze in der Oberfläche wurden künstlich verschiedene Defekte erzeugt, die sich in Form und Größe unterscheiden. Deren Änderungen wurden über verschiedene Zeiträume beobachtet. Je nach Messreihe wurde die Luftfeuchtigkeit entsprechend angepasst. Beobachtungen von Defekten in sich zeitlich ändernden Luftfeuchtigkeitsbereichen haben gezeigt, dass deren Formänderungen im Zusammenhang zu ihrer Form und Größe stehen. So konnte beobachtet werden, dass die tiefer liegenden und die schmalere Bereiche der Vertiefungen mit der Zeit verheilen und in manchen Fällen das benötigte Material teilweise von den Rändern der oberen Schichten abgetragen wird. Dies impliziert, dass flachere Strukturen gegenüber steileren Strukturen bei gleichem Volumen energetisch bevorzugt werden. Die Materialanhäufungen am Rande der Vertiefungen werden über die Zeit abgetragen und bei den größeren Strukturen konnte eine Verbreiterung, ein „Zerfließen“ dieser beobachtet werden. Der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit konnte anhand der Messung noch nicht beurteilt werden. Deshalb wurden Strukturen in verschiedenen, festgelegten Luftfeuchtigkeitsbereichen betrachtet. Messungen bei $RH < 5\%$ haben gezeigt, dass sich die Form der Vertiefung kaum verändert, jedoch das „Zerfließen“ der Anhäufungen beobachtet werden kann. Messungen bei $12,0\% < RH < 19,9\%$ haben eine exponentielle Abnahme der Volumina von Vertiefung und Anhäufung gezeigt, welche sich innerhalb des Luftfeuchtigkeitsintervalls nicht messbar von der Luftfeuchtigkeit beeinflussen ließ. Jedoch war anfänglich, direkt nach der Erzeugung des Defekts und auch, sobald die Struktur eine gewisse Größe unterschritt, eine beschleunigte Volumenänderung zu beobachten. Dieser erhöhte Materialtransport zu Beginn ist vermutlich durch eine fehlende Struktur des aus der Probe gekratzten Probenmaterials zu erklären: Eine verringerte Stabilität der Anhäufung führt zu einem Materialüberschuss zum Auffüllen der Vertiefung. Die beschleunigte Änderung kleinerer Strukturen lässt sich dadurch erklären, dass diese ein größeres Verhältnis aus Randlinie und Fläche aufweisen, was energetisch ungünstig ist. Vergleichsmessungen auf Strukturen verschiedener Größen bei $14,5\% < RH < 18,5\%$ zeigen ein ähnliches Verhalten. Des Weiteren

konnte beobachtet werden, dass sich Materialanhäufungen schneller abtragen als sich die Vertiefungen auffüllen. Dabei konnte kein messbarer Einfluss auf die Auffüllrate festgestellt werden, wenn eine Anhäufung in der Nähe der Vertiefung vorhanden ist. Aus der exponentiellen Abklingrate kann abgeschätzt werden, welche Energiebarriere ein Ion durchschnittlich überwinden muss, um sich aus der Anhäufung zu lösen oder in der Vertiefung anzulagern. Bei $12,0\% < RH < 19,9\%$ ergeben sich für die Anhäufung $E_{b,Anh} = 875$ meV und für den Defekt $E_{b,Def} = 895$ meV. Messungen bei $RH = 28,2\%$ zeigen ein analoges Verhalten, jedoch eine deutlich schnellere Materialbewegung. Für die Übergangsenergiebarrieren ergeben sich dabei etwas niedrigere Werte von $E_{b,Anh} = 867$ meV und $E_{b,Def} = 874$ meV. Die Messungen haben gezeigt, dass der Materialtransport von verschiedenen Faktoren abhängt, wobei die Luftfeuchtigkeit einen der wichtigsten Einflüsse darstellt, sich jedoch indirekt auf die Materialtransportrate auswirkt. Die Messungen in dieser Versuchsreihe wurden mit Saphir-Spitzen durchgeführt, da die Hydrophobizität des Materials den in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Meniskuseffekt verringern und sehr scharfe Spitzen möglich sind, wodurch der in Abschnitt 2.3.6 beschriebene Abbildungsfehler minimiert wird.

Anschließend wurden die topographische Abbildung und die Dissipation einiger Messungen bei verschiedenen Luftfeuchtigkeitswerten verglichen. Es konnten Flächen mit veränderter Dissipation beobachtet werden, diese waren jedoch nur in einem Teil der Messungen auch in der Topographie sichtbar. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass es sich dabei um geordnete molekulare Wasserschichten handelt. Dabei bedeutet eine erhöhte Dissipation, dass eine solche Schicht von der Spitze bei der Sensorschwingung durchbrochen wird. Möglicherweise wurden hierbei mehrere Lagen an molekularen Wasserschichten beobachtet, welche unterschiedlich stark geordnet und somit unterschiedlich stabil sind. Anhand der Daten konnten jedoch die Flächen veränderter Dissipation nicht eindeutig dem Vorhandensein oder Nicht-Vorhandensein solcher Schichten zugeordnet werden. Allerdings kann festgehalten werden, dass diese Strukturen im gesamten betrachteten Luftfeuchtigkeitsbereich beobachtet werden können. Warum sie dabei nur teilweise in der Topographie sichtbar wurden, könnte von der Beschaffenheit der Spitze abhängig sein. In einer der Messreihen konnte beobachtet werden, wie sich eine über die Zeit veränderliche Struktur, in der Topographie deutlich sichtbar, anscheinend ausgehend von Oberflächendefekten über die Probenoberfläche ausbreitet. Diese Struktur bildet sich auf unterschiedlichen KBr-Terrassen, scheint die Terrassengrenzen jedoch beim Wachstum nicht zu überwinden. Die Dicke der Schicht schwankt dabei lokal und erreicht eine maximale Höhe von bis zu einer Atomlage des Probenmaterials KBr. Die Struktur konnte das erste Mal beobachtet werden, nachdem die Luftfeuchtigkeit innerhalb kurzer Zeit stark reduziert wurde. Möglicherweise hat eine resultierende Übersättigung des Wasserfilms mit Ionen zur Bildung einer Mischphase aus Wassermolekülen und Probenmaterial geführt.

Der zweite zentrale Teil der Arbeit befasst sich mit Messungen mit mehreren Vibrationsmoden. Es wurde die Kombination der ersten und zweiten Biegemode mit einem qPlus-Sensor unter Umgebungsbedingungen realisiert und der Einfluss der einzelnen und der kombinierten Amplitude analysiert. Des Weiteren wurden erste Messungen unter Verwendung der ersten Längs-Schwingungsmode in einem qPlus-Mikroskop realisiert und die Kombination mit der ersten Biegemode erprobt. Die mathematische Beschreibung der Biege- und Längsschwingungen eines Federbalkens wird in den Abschnitten 3.1 und

3.2 behandelt. Ausgehend von den Differentialgleichungen und den Randbedingungen, welche einen Sensorbalken beschreiben, werden die Biege- und Streckfunktionen der verschiedenen Moden hergeleitet sowie die Eigenfrequenzen, dynamischen Federkonstanten und die effektive Balkenmasse der Längsschwingung bestimmt.

Bei simultaner Verwendung zweier Biegemoden können beide Moden unabhängig voneinander angeregt und detektiert werden. Für die Spitzen-Proben-Wechselwirkung ist jedoch die Gesamtbewegung der Spitze relevant, welche durch beide Moden definiert wird. Frühere Messungen auf KBr unter Umgebungsbedingungen haben eine deutliche Amplitudenabhängigkeit des Signal-Rausch-Verhältnisses gezeigt, welches optimal ist, wenn die Spitze innerhalb einer geordneten Wasserschicht schwingt und diese nicht in jedem Oszillationszyklus durchbrechen muss. Für die in Abschnitt 6.1 beschriebenen Messungen wurde die Amplitudenabhängigkeit für den bimodalen Betrieb analysiert. Ein initiales Experiment, in welchem zunächst nur die erste Biegemode mit der optimalen Amplitude verwendet und während der Messung die zweite Mode mit der gleichen Amplitude zusätzlich angeregt wird, zeigt deutlich, dass die Messung nicht allein von der Einzelamplitude einer Mode abhängt: Sobald die zweite Biegemode angeregt wurde, ist die in der ersten Biegemode zuvor deutlich erkennbare atomare Struktur der Probenoberfläche nicht mehr zu erkennen und die durchschnittliche Frequenzverschiebung fällt stark ab. Um eine „neue“ optimale Amplitude zu ermitteln, werden beide Moden mit der gleichen Einzelamplitude angeregt und die Gesamtamplitude variiert. Es zeigt sich, dass das beste Signal-Rausch-Verhältnis erreicht wird, wenn die Gesamtamplitude der optimalen Amplitude einer einzelnen Mode entspricht. Mit dieser Rahmenbedingung wurden in einer weiteren Messreihe die Einzelamplituden variiert, die Gesamtamplitude jedoch nahe dem Optimalwert gehalten. Es zeigt sich zudem, dass eine höhere Einzelamplitude zu einem besseren SNR führt, jedoch muss dazu die Amplitude der anderen Mode verringert werden. Das beste Gesamtergebnis wird erreicht, wenn beide Moden mit der halben Optimalamplitude schwingen.

Die Verwendung zweier Biegemoden konnte ohne Anpassungen des Messaufbaus realisiert werden, jedoch kann eine kombinierte vertikale und laterale Spitzenoszillation nur unter speziellen Bedingungen¹ oder einem Sensor mit entsprechender lateralen Mode ermöglicht werden. Eine Möglichkeit, beide Bewegungsrichtungen zu realisieren, liegt in einer biaxialen Schwingung. Dazu wurde in dieser Arbeit die erste Längsmode verwendet. Für die Detektion der Längsmoden sind bei bisherigen qPlus-Varianten Anpassungen der Elektrodenkonfiguration notwendig, welche in Abschnitt 3.4.4 beschrieben werden. Der qPlus-Sensor ist ein selbst-detektierender Sensor, basierend auf dem piezoelektrischen Effekt. Durch Verbiegung des Balkens wird ein elektrisches Feld erzeugt, welches durch Goldelektroden auf den Balkenflächen detektiert wird. Es wurden dazu zwei Vorverstärker-Bauweisen verwendet. Die in Abschnitt 3.5.1 beschriebene Variante findet in vielen qPlus Mikroskopen Verwendung. Es können sowohl die Biegemoden als auch die erste Längsmode detektiert werden, jedoch wird bei einer kombinierten Messung nicht die volle Sensitivität des Sensors genutzt. Deshalb wurde die in Abschnitt 3.5.2 beschriebene erweiterte Verstärkerschaltung entwickelt.

¹Wie in Abschnitt 2.3.5 beschrieben, haben Yamada et al. durch eine präzise Wahl der Spitzengröße die vertikale Bewegung der zweiten Biegemode weitestgehend verringert und eine laterale Spitzenbewegung ermöglicht [54].

In Abschnitt 6.2 werden die Experimente bei Verwendung der Längsmode beschrieben. Zunächst wurden in Abschnitt 6.2.1 erste LE-Messungen unter Umgebungsbedingungen auf KBr und Muskovit durchgeführt. Sowohl eine mechanische als auch eine elektrische Anregung können für die Längsmode verwendet werden. Die Messungen auf Muskovit haben gezeigt, dass vergleichbare Messergebnisse zur Verwendung der Biegemoden erreicht werden können. Im nächsten Schritt wurden in Abschnitt 6.2.2 die Längsmode und die erste Biegemode kombiniert. In dieser Messreihe konnte die atomare Struktur in beiden Moden abgebildet werden. Jedoch war es nicht möglich, die laterale Schwingung in Probennähe resonant anzuregen. Es wurde deshalb eine konstante Anregung gewählt. Die atomare Struktur der Oberfläche ist in der resultierenden lateralen Amplitude deutlich zu erkennen. Messungen mit unterschiedlich starken lateralen Anregungen haben gezeigt, dass eine kleinere LFM-Amplitude zu einem höheren SNR der vertikalen Messung führt. Sollte die laterale Bewegung jedoch zu groß werden, muss die Wechselwirkung der vertikalen Schwingung über den Bewegungsbereich gemittelt werden. Um kontrolliert LFM im FM-Betrieb zu realisieren, wurde die nächste Messreihe unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Diese Messungen sind in Abschnitt 6.2.3 beschrieben. Als Probensystem wurde Si(111)7×7 gewählt, wodurch zusätzlich STM-Messungen ermöglicht wurden. Es konnte die 7×7-Rekonstruktion in allen drei Modi, LE-FM-AFM, 1F-FM-LFM und STM abgebildet werden. Es konnte jedoch auch eine laterale Verschiebung der LFM-Aufnahme festgestellt werden, welche anhand der vorliegenden Daten nicht erklärt werden konnte.

In Kapitel 7 werden Messungen auf durch Molekularstrahlepitaxie gewachsenen TMDC-Proben gezeigt. Diese zweidimensionalen Schichtmaterialien werden in der Halbleitertechnik zur Fertigung ultra-dünner, transparenter und flexibler Elektronik eingesetzt. Die Technik der Molekularstrahlepitaxie erlaubt es dünne monokristalline Schichten zu erzeugen, jedoch konnte mittels atomar auflösender AFM-Messungen aufgezeigt werden, dass die Atomstruktur der betrachteten Wolframdiselenid-Probe keine Fernordnung aufwies, sondern sich wenige Nanometer große Domänen ausgebildet haben. Diese atomar auflösende Abbildung der Proben im Realraum kann somit einen wichtigen Beitrag zur Optimierung des Wachstumsprozesses liefern.

Zusammenfassend zeigt diese Arbeit neue Einblicke in die Oberflächendynamik von Salzkristallen, welche der Luft ausgesetzt sind, zeigt aber auch interessante neue Fragestellungen auf, die Ansatzpunkte für zukünftige Forschungsprozesse bieten. Die Entwicklungen im Bereich des biaxialen qPlus-Mikroskops ermöglichen zudem neue Anwendungen, wodurch die der Forschung zur Verfügung stehenden Werkzeuge um einen weiteren Baustein erweitert wurden.

Publikationsliste

Die folgende Liste enthält alle Veröffentlichungen, welche bis zum Zeitpunkt des Promotionsgesuchs veröffentlicht wurden, bei denen der Autor dieser vorliegenden Arbeit Erst- oder Co-Autor ist:

- Kirpal, D., Qiu, J., Pürckhauer, K., Weymouth, A. J., Metz, M. & Giessibl, F. J. (2021). Biaxial atomically resolved force microscopy based on a qPlus sensor operated simultaneously in the first flexural and length extensional modes. *Review of Scientific Instruments*, Jg. 92, Nr. 4, S. 043703.
<https://doi.org/10.1063/5.0041369>
- Pürckhauer, K., Maier, S., Merkel, A., Kirpal, D. J. & Giessibl, F. J. (2020). Combined atomic force microscope and scanning tunneling microscope with high optical access achieving atomic resolution in ambient conditions. *Review of Scientific Instruments*, Jg. 91, Nr. 8, S. 083701.
<https://doi.org/10.1063/5.0013921>
- Kirpal, D. J., Pürckhauer, K., Weymouth, A. J. & Giessibl, F. J. (2019). Ion mobility and material transport on KBr in air as a function of the relative humidity. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, Jg. 10, Nr. 1, S. 2084–2093.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.10.203>
- Pürckhauer, K., Kirpal, D., Weymouth, A. J. & Giessibl, F. J. (2019). Analysis of Airborne Contamination on Transition Metal Dichalcogenides with Atomic Force Microscopy Revealing That Sulfur Is the Preferred Chalcogen Atom for Devices Made in Ambient Conditions. *ACS Applied Nano Materials*, Jg. 2, Nr. 5, S. 2593–2598.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00526>
- Ooe, H., Kirpal, D., Wastl, D. S., Weymouth, A. J., Arai, T. & Giessibl, F. J. (2016). Amplitude dependence of image quality in atomically-resolved bimodal atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, Jg. 109, Nr. 14, S. 141603.
<https://doi.org/10.1063/1.4964125>

A Anhang

A.1 Herleitung der dynamischen Steifigkeit der Biegemoden zu Abschnitt 3.1.1

In diesem Abschnitt soll die Gesamtenergie einer Biegemode aus potentieller und kinetischer Energie hergeleitet und daraus die dynamischen Federkonstanten bestimmt werden.

Potentielle Energie:

Die potentielle Energie entsteht durch die mechanische Spannung in jedem Segment des Balkens, welche proportional zum Quadrat der zweiten Ableitung der Biegelinie ist. Die gesamte potentielle Energie ergibt sich durch Integration über die Länge des Balkens [5]:

$$E_{\text{pot}} = \frac{Ebh^3}{24} \int_0^L \left(\frac{d^2 b(x, t)}{dx^2} \right)^2 dx. \quad (\text{A.1})$$

Durch Einsetzen der Biegefunktion (Gleichung 3.12) folgt:

$$\begin{aligned} E_{\text{pot}} &= \frac{Ebh^3}{24} \int_0^L \left(\frac{d^2}{dx^2} \sum_i \Phi_i(x) \cdot A_i \cos(\omega_i t + \varphi_i) \right)^2 dx = \\ &= \frac{Ebh^3}{24} \left[\sum_i A_i^2 \cos^2(\omega_i t + \varphi_i) \int_0^L \left(\frac{d^2 \Phi_i(x)}{dx^2} \right)^2 dx + \right. \\ &\quad \left. + \sum_i \sum_{j, j \neq i} A_i A_j \cos(\omega_i t + \varphi_i) \cos(\omega_j t + \varphi_j) \int_0^L \frac{d^2 \Phi_i(x)}{dx^2} \frac{d^2 \Phi_j(x)}{dx^2} dx \right]. \quad (\text{A.2}) \end{aligned}$$

Die Biegemoden sind zueinander orthogonal, sodass die gemischten Integrale verschwinden, wie in Ref. [59]) gezeigt:

$$\int_0^L \frac{d^2 \Phi_i(x)}{dx^2} \frac{d^2 \Phi_{j \neq i}(x)}{dx^2} dx = 0. \quad (\text{A.3})$$

Somit gilt

$$E_{\text{pot}} = \frac{Ebh^3}{24} \sum_i A_i^2 \cos^2(\omega_i t + \varphi_i) \int_0^L \left(\frac{d^2 \Phi_i(x)}{dx^2} \right)^2 dx. \quad (\text{A.4})$$

Mit $\frac{d^4\Phi_i(x)}{dx^4} = \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4 \Phi_i(x)$ folgt durch zweifache partielle Integration¹:

$$\begin{aligned} \int_0^L \left(\frac{d^2\Phi_i(x)}{dx^2}\right)^2 dx &= \left[\frac{d\Phi_i(x)}{dx} \frac{d^2\Phi_i(x)}{dx^2} - \Phi_i(x) \frac{d^3\Phi_i(x)}{dx^3} \right]_0^L + \int_0^L \Phi_i(x) \frac{d^4\Phi_i(x)}{dx^4} dx = \\ &= \left[\frac{d\Phi_i(x)}{dx} \frac{d^2\Phi_i(x)}{dx^2} - \Phi_i(x) \frac{d^3\Phi_i(x)}{dx^3} \right]_0^L + \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4 \int_0^L \Phi_i(x)^2 dx \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Unter Beachtung der Randbedingungen (Gleichungen 3.8 - 3.11) bleibt nur das letzte Integral aus Gleichung (A.5) stehen:

$$\int_0^L \left(\frac{d^2\Phi_i(x)}{dx^2}\right)^2 dx = \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4 \int_0^L \Phi_i(x)^2 dx. \quad (\text{A.6})$$

Es folgt für die potentielle Energie:

$$E_{\text{pot}} = \frac{Ebh^3}{24} \sum_i A_i^2 \cos^2(\omega_i t + \varphi_i) \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4 \int_0^L \Phi_i(x)^2 dx. \quad (\text{A.7})$$

Kinetische Energie:

Der zweite Beitrag zur Balkenenergie ist die kinetische Energie ($E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2$ mit Masse m und Geschwindigkeit v), welche sich durch Integration über jedes Balkensegment berechnen lässt:

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\rho hb \int_0^L \left(\frac{db(x,t)}{dt}\right)^2 dx = \\ &= \frac{1}{2}\rho hb \int_0^L \left(\frac{d}{dt} \sum_i \Phi_i(x) \cdot A_i \cos(\omega_i t + \varphi_i)\right)^2 dx = \\ &= \frac{1}{2}\rho hb \int_0^L \left(\sum_i \Phi_i(x) \cdot A_i (-1)\omega_i \sin(\omega_i t + \varphi_i)\right)^2 dx = \\ &= \frac{1}{2}\rho hb \left[\sum_i A_i^2 \omega_i^2 \sin^2(\omega_i t + \varphi_i) \int_0^L \Phi_i(x)^2 dx + \right. \\ &\quad \left. + \sum_i \sum_{j,j \neq i} A_i A_j \omega_i \sin(\omega_i t + \varphi_i) \omega_j \sin^2(\omega_j t + \varphi_j) \int_0^L \Phi_i(x) \Phi_j(x) dx \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Wie zuvor verschwinden die gemischten Terme. Die Eigenkreisfrequenz lässt sich als Ausdruck des Eigenwerts (Gleichung (3.7)) darstellen: $\omega_i^2 = \frac{Eh^2}{12\rho} \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4$. Für die kinetische Energie folgt:

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \frac{1}{2}\rho hb \sum_i A_i^2 \frac{Eh^2}{12\rho} \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4 \sin^2(\omega_i t + \varphi_i) \int_0^L \Phi_i(x)^2 dx \\ &= \frac{Ebh^3}{24} \sum_i A_i^2 \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4 \sin^2(\omega_i t + \varphi_i) \int_0^L \Phi_i(x)^2 dx. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

¹ $\int f'(x)g(x)dx = f(x)g(x) - \int f(x)g'(x)dx = f(x)g(x) - F(x)g'(x) + \int F(x)g''(x)dx$,
hier: $f'(x) = g(x) = \frac{d^2\Phi_i(x)}{dx^2}$.

Gesamt-Energie:

Die Gesamtenergie des Sensors ergibt sich durch die Summe der kinetischen (Gleichung (A.9)) und potentiellen Energie (Gleichung (A.7)):

$$\begin{aligned}
 E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} &= \frac{Ebh^3}{24} \sum_i A_i^2 \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4 \sin^2(\omega_i t + \varphi_i) \int_0^L \Phi_i(x)^2 dx + \\
 &+ \frac{Ebh^3}{24} \sum_i A_i^2 \cos^2(\omega_i t + \varphi_i) \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4 \int_0^L \Phi_i(x)^2 dx.
 \end{aligned} \tag{A.10}$$

Mit $\sin^2(x) + \cos^2(x) = 1$ folgt:

$$E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{Ebh^3}{24} \sum_i A_i^2 \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4 \int_0^L \Phi_i(x)^2 dx \tag{A.11}$$

Dynamische Steifigkeit:

Um die dynamische Steifigkeit der i -ten Mode zu berechnen, wird der Energiebeitrag dieser Mode und die Energie eines harmonischen Oszillators gleichgesetzt:

$$\frac{1}{2} k_i A_i^2 = E_{\text{kin},i} + E_{\text{pot},i}. \tag{A.12}$$

Das Auflösen nach k_i ergibt die dynamische Steifigkeit:

$$\begin{aligned}
 k_i &= \frac{2}{A_i^2} (E_{\text{kin},i} + E_{\text{pot},i}) = \\
 &= \frac{2}{A_i^2} \frac{Ebh^3}{24} A_i^2 \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4 \int_0^L \Phi_i(x)^2 dx \\
 &= \frac{Ebh^3}{12} \left(\frac{\alpha_i}{L}\right)^4 \int_0^L \Phi_i(x)^2 dx.
 \end{aligned} \tag{A.13}$$

A.2 Weiterführende Herleitungen und Berechnungen zu Abschnitt 3.2 (Längsmoden)

In diesem Abschnitt sollen die dynamischen Federkonstanten der Längsmoden in Abhängigkeit von der Spitzenmasse bestimmt werden und die Grenzwerte der effektiven Balkenmasse und der dynamischen Steifigkeit der ersten Längsmode für eine unendliche Spitzenmasse berechnet werden.

A.2.1 Grenzwert der effektiven Balkenmasse

Berechnung der effektiven Masse des Balkens in Abhängigkeit der Balkenmasse für den Grenzfall einer unendlichen Spitzenmasse: Nach Gleichung (3.33) gilt für die Grundmode $\lambda \rightarrow 0^+$. Eingesetzt in Gleichung (3.35) folgt:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{2\sin^2(\lambda)} \left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right] \rightarrow \frac{1}{0} \cdot [1 - 1].$$

Unter Verwendung der Regel von L'Hôpital (LH), welche besagt, wenn $\lim_{x \rightarrow c} f(x) = \lim_{x \rightarrow c} g(x) = 0$ oder $= \pm\infty$ und $\frac{d}{dx}g(x) \neq 0$ für $x \neq c$ und $\lim_{x \rightarrow c} (\frac{d}{dx}f(x))/(\frac{d}{dx}g(x))$ existiert, dann gilt $\lim_{x \rightarrow c} f(x)/g(x) = \lim_{x \rightarrow c} (\frac{d}{dx}f(x))/(\frac{d}{dx}g(x))$:

$$\begin{aligned} & \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right]}{2\sin^2(\lambda)} \\ &= \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\left[\frac{2\lambda - \sin(2\lambda)}{2\lambda} \right]}{2\sin^2(\lambda)} = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{2\lambda - \sin(2\lambda)}{4\lambda\sin^2(\lambda)} = \end{aligned}$$

Verwendung von (LH):

$$= \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{2 - 2\cos(2\lambda)}{4\sin^2(\lambda) + 8\lambda\cos(\lambda)\sin(\lambda)} =$$

unter Verwendung von $2\sin(x)\cos(x) = \sin(2x)$:

$$= \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{2 - 2\cos(2\lambda)}{4\sin^2(\lambda) + 4\lambda\sin(2\lambda)} =$$

unter Verwendung von (LH) und $2\sin(x)\cos(x) = \sin(2x)$:

$$= \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{+4\sin(2\lambda)}{8\sin(\lambda)\cos(\lambda) + 4\sin(2\lambda) + 8\lambda\cos(2\lambda)} = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{4\sin(2\lambda)}{8\sin(2\lambda) + 8\lambda\cos(2\lambda)} =$$

Verwendung von (LH):

$$= \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{8\cos(2\lambda)}{16\cos(2\lambda) + 8\cos(2\lambda) - 16\lambda\sin(2\lambda)} =$$

A.2 Weiterführende Herleitungen und Berechnungen zu Abschnitt 3.2 (Längsmoden)

Zähler und Nenner ergeben nun ein endliches Ergebnis ungleich 0: $\lim_{\lambda \rightarrow 0} \cos(2\lambda) = 1$:

$$= \frac{8}{16 + 8 - 16 \cdot 0} = \frac{8}{24} = \frac{1}{3}.$$

Daraus folgt:

$$\lim_{M_{\text{rel}} \rightarrow \infty} m_{\text{eff,beam}} = \frac{m}{3}. \quad (\text{A.14})$$

Die effektive Masse des Sensorbalkens liegt zwischen $1/3$ und $1/2$ der Balkenmasse. Zur Veranschaulichung ist die effektive Balkenmasse in Abhängigkeit von der relativen Spitzenmasse in Abschnitt 3.2 Abb. 3.4(a) für die Grundmode dargestellt.

A.2.2 Herleitung der dynamischen Steifigkeit der Längsmoden zu Abschnitt 3.2.2

Wie in Abschnitt 3.1.1 und Anhang A.1 soll zur Bestimmung der dynamischen Steifigkeit die in einer Feder gespeicherte Energie $E = 1/2kA^2$ mit der Energie der Vibrationsmode gleichgesetzt werden. Die Vibrationsenergie setzt sich dabei aus der potentiellen und kinetischen Energie zusammen. Da jedoch die potentielle Energie der Spitze von der dynamischen Steifigkeit abhängt, soll hier nur der Maximalwert der kinetischen Energie betrachtet werden, bestehend aus einem Beitrag jedes Balkensegments und dem Beitrag der Spitze:

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \frac{1}{2} \rho A_{\text{Q}} \int_0^L \left(\frac{d}{dt} \delta z(z, t) \right)^2 dz + \frac{1}{2} M \left(\frac{d}{dt} \delta z(z = L, t) \right)^2 \\ &= \frac{1}{2} \rho A_{\text{Q}} \int_0^L \left(\frac{d}{dt} A \sin \left(\frac{\lambda}{L} z \right) \cos(\omega t) \frac{1}{\sin(\lambda)} \right)^2 dz + \frac{1}{2} M \left(\frac{d}{dt} A \sin \left(\frac{\lambda}{L} [z = L] \right) \cos(\omega t) \frac{1}{\sin(\lambda)} \right)^2 = \\ &= \frac{1}{2} A^2 \rho A_{\text{Q}} \int_0^L \left(\sin \left(\frac{\lambda}{L} z \right) (-\omega) \sin(\omega t) \frac{1}{\sin(\lambda)} \right)^2 dz + \frac{1}{2} M A^2 \left(\sin \left(\frac{\lambda}{L} L \right) (-\omega) \sin(\omega t) \frac{1}{\sin(\lambda)} \right)^2 = \end{aligned}$$

mit $\int \sin^2(ax) dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin(2ax)}{4a}$ folgt

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \omega^2 A^2 \sin^2(\omega t) \left(M \frac{\sin^2(\lambda)}{\sin^2(\lambda)} + \frac{\rho A_{\text{Q}}}{\sin^2(\lambda)} \left[z - \frac{L \cdot \sin \left(2 \frac{\lambda}{L} z \right)}{4\lambda} \right]_{z=0}^{z=L} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \omega^2 A^2 \sin^2(\omega t) \left(M + \frac{\rho A_{\text{Q}}}{\sin^2(\lambda)} \left[\frac{L}{2} - \frac{L \sin \left(2 \frac{\lambda}{L} L \right)}{2\lambda} - \frac{0}{2} + \frac{L \sin(0)}{2\lambda} \right] \right). \end{aligned}$$

Mit $A_{\text{Q}} L \rho = m$ folgt

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \omega^2 A^2 \sin^2(\omega t) \left(M + \frac{m}{2 \sin^2(\lambda)} \left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right] \right). \quad (\text{A.15})$$

Die kinetische Energie ist maximal, wenn $\sin^2(\omega t) = 1$.

Dynamische Steifigkeit:

Es gilt für die maximale Energie:

$$\frac{1}{2}k_{\text{dynamisch}}A^2 = E_{\text{kin,max}}$$

$$\frac{1}{2}k_{\text{dynamisch}}A^2 = \frac{1}{2}\omega^2A^2 \left(M + \frac{m}{2\sin^2(\lambda)} \left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right] \right). \quad (\text{A.16})$$

Gleichung (A.16) lässt sich nach der dynamischen Steifigkeit auflösen. Mit $\omega = \lambda c/L$ ergibt sich:

$$k_{\text{dynamisch}} = \frac{\lambda^2 c^2}{L^2} \left(M + \frac{m}{2\sin^2(\lambda)} \left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right] \right).$$

Mit $c^2 = E/\rho$ und Erweitern mit $\cdot \frac{A_Q}{A_Q}$ (=1) folgt:

$$k_{\text{dynamisch}} = \frac{\lambda^2 E}{\rho} \frac{1}{L \cdot L} \frac{A_Q}{A_Q} \left(M + \frac{m}{2\sin^2(\lambda)} \left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right] \right).$$

Mit Gleichung (3.38) $k_{\text{statisch}} = EA_Q/L$ und $A_Q L \rho = m$ lässt sich die dynamische Steifigkeit als Funktion der statischen Steifigkeit darstellen:

$$k_{\text{dynamisch}} = \lambda^2 k_{\text{statisch}} \frac{1}{m} \left(M + \frac{m}{2\sin^2(\lambda)} \left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right] \right)$$

$$k_{\text{dynamisch}} = \lambda^2 k_{\text{statisch}} \left(M_{\text{rel}} + \frac{1}{2\sin^2(\lambda)} \left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right] \right). \quad (\text{A.17})$$

Die dynamische Steifigkeit ist in Abschnitt 3.2.1 Abb.3.4 (c) als Funktion der Spitzenmasse dargestellt. Für den Fall ohne Spitze ($M_{\text{rel}} = 0$ und $\lambda = \pi/2$) gilt:

$$k_{\text{dynamisch},0} = \frac{\lambda^2}{2} k_{\text{statisch}} = \frac{\pi^2}{8} k_{\text{statisch}}. \quad (\text{A.18})$$

Die dynamische Steifigkeit ohne Spitze ist folglich etwa 23 % größer als im statischen Fall.

Grenzwert für unendliche Spitzenmasse:

Für den Grenzfall einer unendlichen Spitzenmasse gilt für die Grundmode nach Gleichung (3.33) $\lambda \rightarrow 0^+$:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} k_{\text{dynamisch}} = k_{\text{statisch}} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^2 \left(M_{\text{rel}} + \frac{1}{2\sin^2(\lambda)} \left[1 - \frac{\sin(2\lambda)}{2\lambda} \right] \right) =$$

mit Gleichung (3.32) folgt:

$$= k_{\text{statisch}} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{\lambda^2 \cos(\lambda)}{\lambda \sin(\lambda)} + \frac{\lambda^2}{2\sin^2(\lambda)} \left[\frac{2\lambda - \sin(2\lambda)}{2\lambda} \right] \right) =$$

A.2 Weiterführende Herleitungen und Berechnungen zu Abschnitt 3.2 (Längsmoden)

$$= k_{\text{statisch}} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{\lambda \cos(\lambda)}{\sin(\lambda)} + \frac{2\lambda^2 - \lambda \sin(2\lambda)}{2\sin^2(\lambda)} \right) =$$

mit Verwendung von (LH) und $2\sin(x)\cos(x) = \sin(2x)$ ergibt sich:

$$= k_{\text{statisch}} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{\cos(\lambda) - \lambda \sin(\lambda)}{\cos(\lambda)} + \frac{4\lambda - \sin(2\lambda) - 2\lambda \cos(2\lambda)}{4\sin(2\lambda)} \right) =$$

aus Verwendung von (LH) folgt:

$$= k_{\text{statisch}} \left(\frac{1 - 0}{1} + \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{4 - 2\cos(2\lambda) - 2\cos(2\lambda) + 4\lambda \sin(2\lambda)}{8\cos(2\lambda)} \right) =$$

$$= k_{\text{statisch}} \left(1 + \frac{4 - 2 - 2 + 0}{8} \right) = k_{\text{statisch}} (1 + 0) = k_{\text{statisch}}$$

$$\lim_{M_{\text{rel}} \rightarrow \infty} k_{\text{dynamisch}} = k_{\text{statisch}}. \quad (\text{A.19})$$

Die dynamische Steifigkeit nimmt mit steigender Spitzenmasse ab und nähert sich für große Spitzenmassen der statischen Steifigkeit.

Für höhere Längsmoden divergieren die effektive Balkenmasse (Gleichung(3.39)) und die dynamische Steifigkeit (Gleichung (3.40)) für eine unendliche Spitzenmasse. Anschaulich lässt sich das so erklären, dass der Balken in diesem Fall an beiden Enden fixiert ist und die damit verbundene Längsschwingung keine Auslenkung der Balkenenden aufweist. Für einen an beiden Enden fixierten Balken gilt als zweite Randbedingung für die Streckfunktion $\delta z(z = L, t) = 0$, wodurch für die Eigenwerte $\lambda = n \cdot \pi$ gilt. Dies entspricht Gleichung (3.33): $\lim_{M_{\text{rel}} \rightarrow \infty} \lambda(M_{\text{rel}}) = n \cdot \pi$.

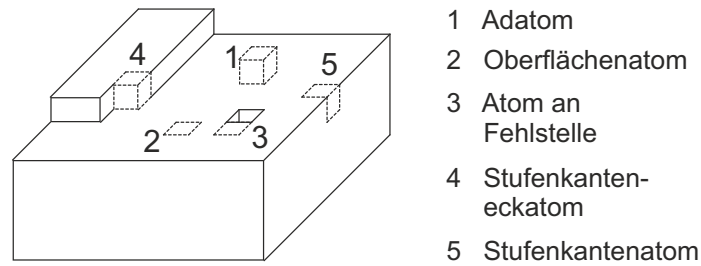


Abbildung A.1: Beispiele für verschiedene Atompositionen an einer Kristalloberfläche mit als würfelförmig genäherten Atomen. Abbildung nach Ref. [123].

A.3 Terrace-Step-Kink-Modell

Mit dem Terrace-Step-Kink-Modell (engl. TSK-Modell, dt. Terrassen-Stufen-Knick-Modell) kann die thermodynamische Stabilität einer Kristalloberfläche beschrieben werden. Es werden die verschiedenen möglichen Positionen eines Oberflächenatoms betrachtet und die Bindungsenergie anhand der Anzahl der nächsten (Abstand = Gitterabstand $a/2$), zweitnächsten (Abstand = $\sqrt{2}a/2$) und drittnächsten (Abstand = $\sqrt{3}a/2$) Nachbarn dieses Atoms bestimmt [123, 124]. Dabei hängt die Zahl der Nachbarn auch von der Kristallstruktur ab. Hier soll ein Ionenkristall mit Kochsalzstruktur betrachtet werden. Die Atome werden in einer Näherung als Würfel genähert und eine Relaxation der Oberfläche soll vernachlässigt werden. Abb. A.1 zeigt als Beispiel eine Auswahl verschiedener möglicher Atompositionen. Die Anzahl der Nachbarn ist in Tab. A.1 notiert. In dieser Betrachtung besteht das Gitter aus abwechselnd positiv und negativ geladenen Ionen, wodurch ein Atom von den nächsten und drittnächsten Nachbarn angezogen und von den zweitnächsten abgestoßen wird. Die Bindungsenergie² eines Ions nimmt also primär mit der Anzahl der nächsten Nachbarn (ungleichnamige Ladung), aber auch durch die der drittnächsten zu, wird aber von den zweitnächsten Nachbarn (gleichnamige Ladung) abgeschwächt.

Aus diesem Modell lässt sich für diese Arbeit ableiten, dass bei der Adsorption von Ionen Positionen an einer Stufenkante gegenüber „freistehenden“ Adatomen, energetisch bevorzugt und bei der Desorption vor allem Ionen an den Kanten gelöst werden, anstatt aus der planaren Oberfläche.

²Die Bindungsenergie ist die Energie, welche benötigt wird, um das Ion aus der Gitterposition ins Unendliche zu entfernen, wobei hier nur die elektrostatische Wechselwirkung mit den nächsten, zweitnächsten und drittnächsten Nachbarn berücksichtigt wird.

Position (nach Abb. A.1)	nächste Nachbarn	zweitnächste Nachbarn	drittnächste Nachbarn
1	1	4	4
2	5	8	4
3	4	8	4
4	3	6	4
5	4	4	2
Festkörper	6	12	8

Tabelle A.1: Anzahl der erst- bis drittnächsten Nachbarn für die in Abb. A.1 dargestellten Positionen und im Festkörper.

A.4 Zusätzliche Informationen zu Abschnitt 5.1

In diesem Abschnitt sind zusätzliche Daten zu den Messungen aus Abschnitt 5.1 abgebildet. Abb. A.2 und Abb. A.3 zeigen topographische Aufnahmen der künstlich erzeugten Defekte über einen Zeitraum von etwa 223 h. Abb. A.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der maximalen Tiefe der Defekte und die relative Luftfeuchtigkeit.

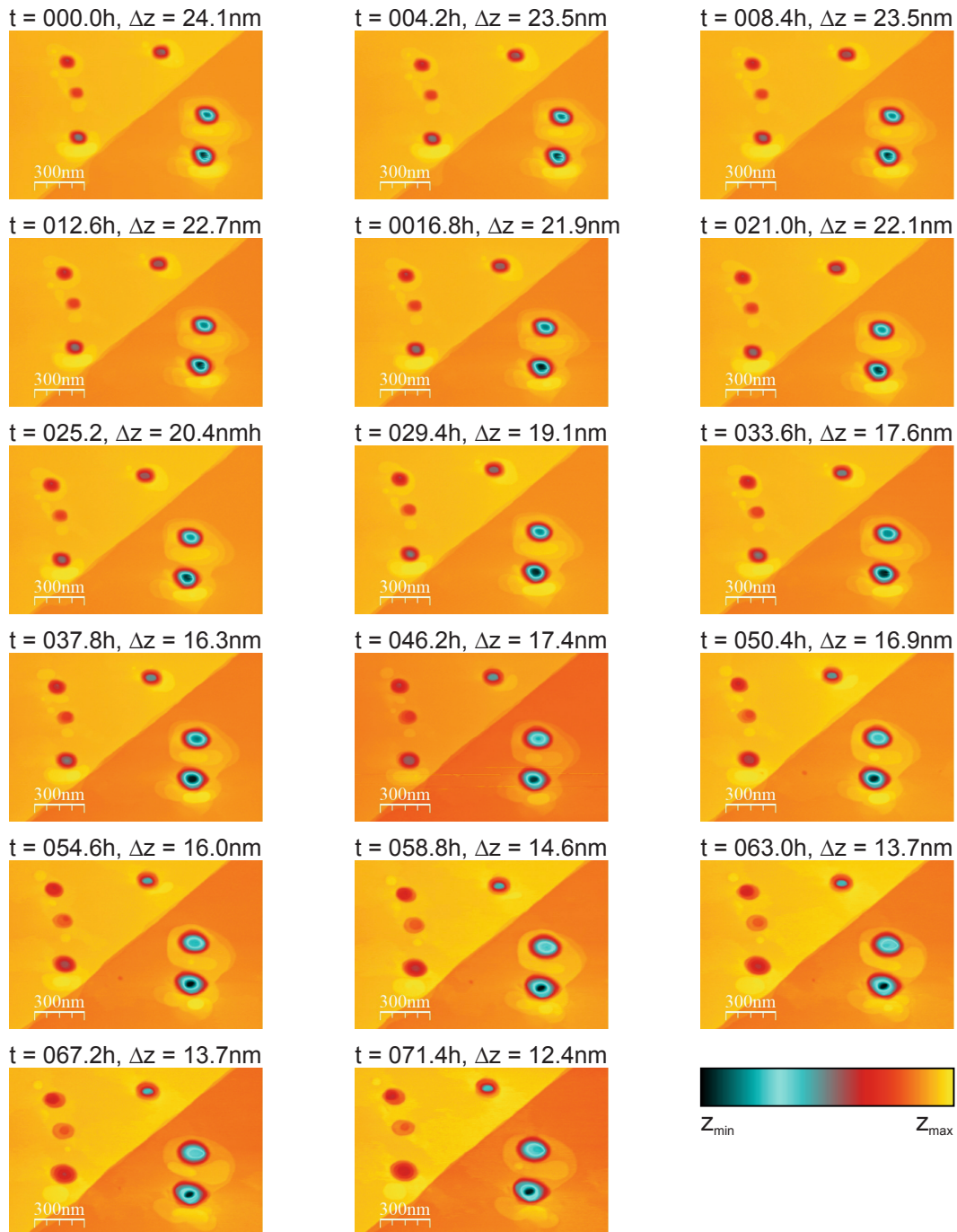


Abbildung A.2: $1,5 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, $f_0 = 32\,893 \text{ Hz}$, $A = 500 \text{ pm}$, $\Delta f = 20 \text{ Hz}$, RH -Werte: $t = 0 - 27 \text{ h}$: $20,5\% < RH < 25,0\%$, $t = 27 - 72 \text{ h}$: $25,0\% < RH < 35,1\%$ und $t > 72 \text{ h}$: $18,5\% < RH < 23,0\%$. (Teil 1/2. Diese Abbildung gehört zur reduzierten Darstellung in Abschnitt 5.1 Abb. 5.1 und ist in Ref. [56] - *Supporting Information* veröffentlicht).

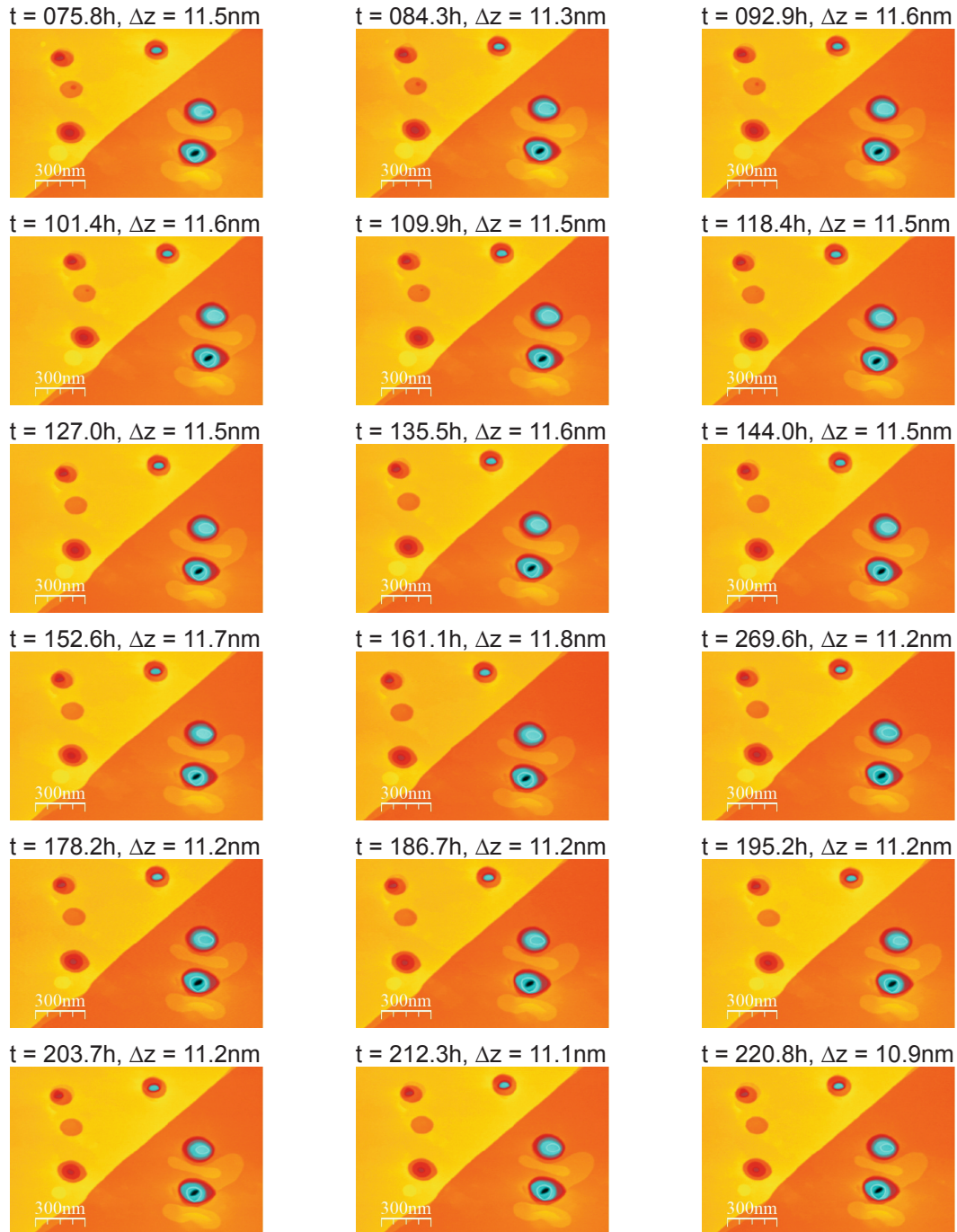


Abbildung A.3: $1,5 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, $f_0 = 32\,893 \text{ Hz}$, $A = 500 \text{ pm}$, $\Delta f = 20 \text{ Hz}$, RH -Werte: $t = 0 - 27 \text{ h}$: $20,5\% < RH < 25,0\%$, $t = 27 - 72 \text{ h}$: $25,0\% < RH < 35,1\%$ und $t > 72 \text{ h}$: $18,5\% < RH < 23,0\%$. (Teil 2/2. Diese Abbildung gehört zur reduzierten Darstellung in Abschnitt 5.1 Abb. 5.1 und ist in Ref. [56] - *Supporting Information* veröffentlicht.)

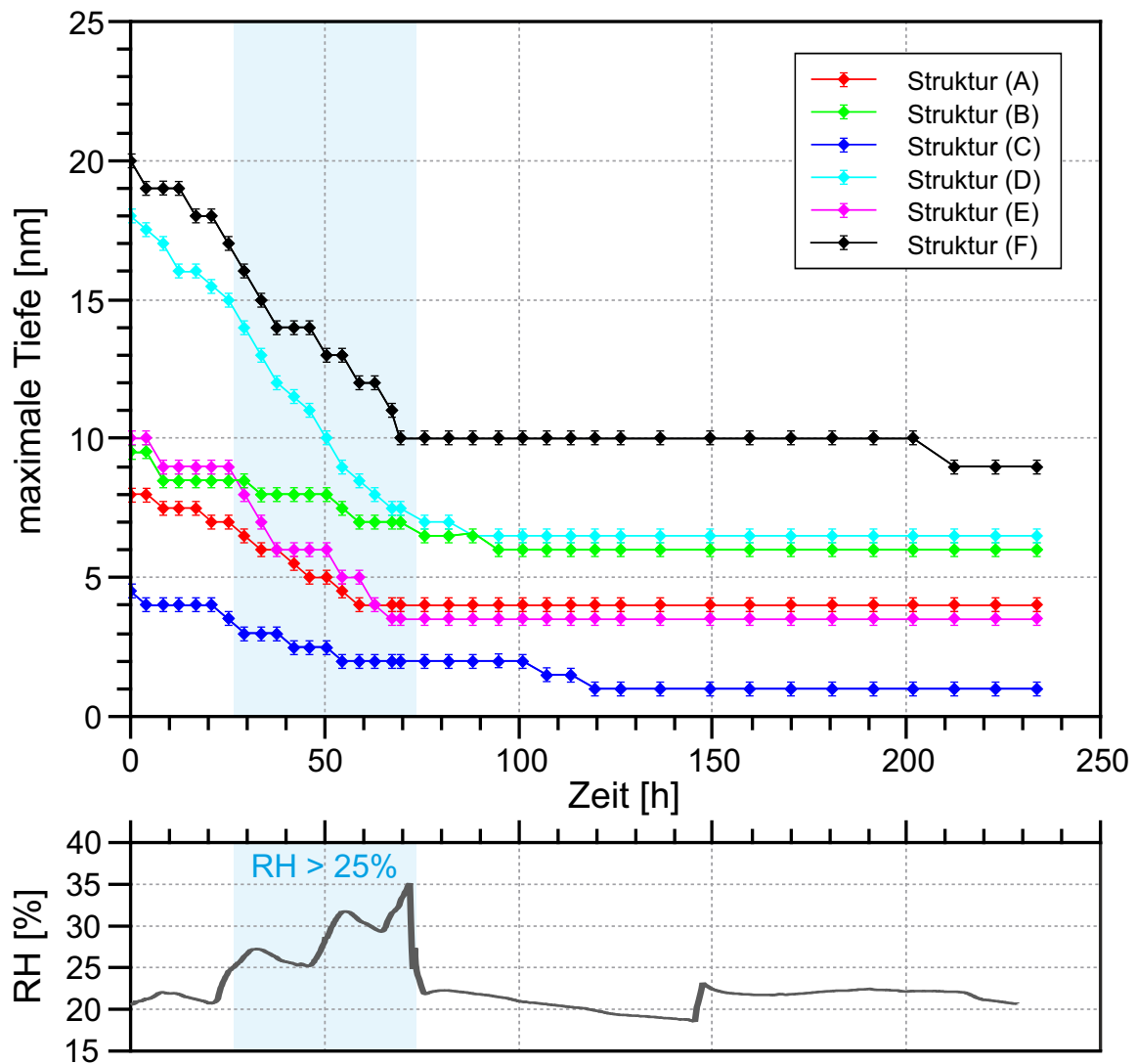


Abbildung A.4: Zeitlicher Verlauf der maximalen Tiefe der Einstechlöcher. Die Zuweisung der Löcher findet sich in Abschnitt 5.1 Abb. 5.1(a). Der hellblau hinterlegte Abschnitt kennzeichnet den mittleren Zeitabschnitt mit erhöhter Luftfeuchtigkeit $RH < 25\%$. (Diese Abbildung gehört zur reduzierten Darstellung in Abschnitt 5.1 Abb. 5.2 und ist in Ref. [56] - *Supporting Information* veröffentlicht.)

A.5 Zusätzliche Informationen zu Abschnitt 5.2

In diesem Abschnitt werden in Abb. A.5 die parallel zu den in Abschnitt 5.2 beschriebenen Aufnahmen fortlaufend gemessenen Strukturen gezeigt. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug während der Messreihe $3,0\% < RH < 5,5\%$.

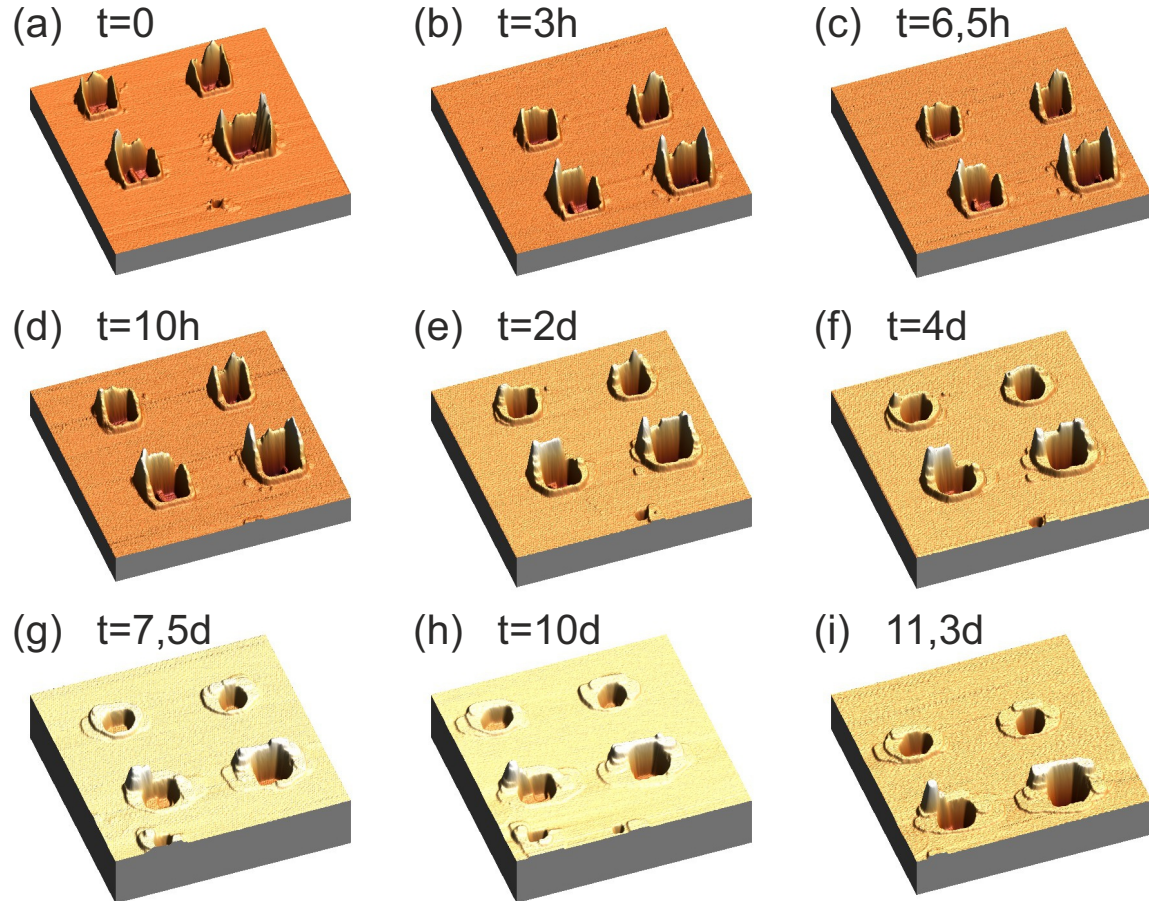


Abbildung A.5: Fortlaufende Messung künstlicher Oberflächendefekte parallel zur in Abschnitt 5.2 beschriebenen Messung bei $3,0\% < RH < 5,5\%$. Es kann ein ähnliches Verhalten beobachtet werden: Die Anhäufungen werden niedriger und breiten sich horizontal aus. Anmerkung: Die 3D-Darstellungen haben unterschiedliche z-Skalierungen, weshalb optisch der Eindruck entsteht, die Anhäufungen der ersten Aufnahmen seien kleiner, obwohl sie deutlich höher sind als bei späteren Aufnahmen.

A.6 Zusätzliche Informationen zu den Abschnitten 5.3 und 5.4

In diesem Abschnitt sind zusätzliche Daten zu den Messungen in den Abschnitten 5.3 und 5.4 abgebildet. Abb. A.6 zeigt die Veränderung mehrerer Einstechlöcher über einen Zeitraum von etwa 240 h in einem Luftfeuchtigkeitsbereich von $14,5\% < RH < 18,5\%$. Die Volumina sind auf einer logarithmischen Skala eingetragen und es werden vier topographische Aufnahmen als Beispiel für die Veränderung der Form gezeigt.

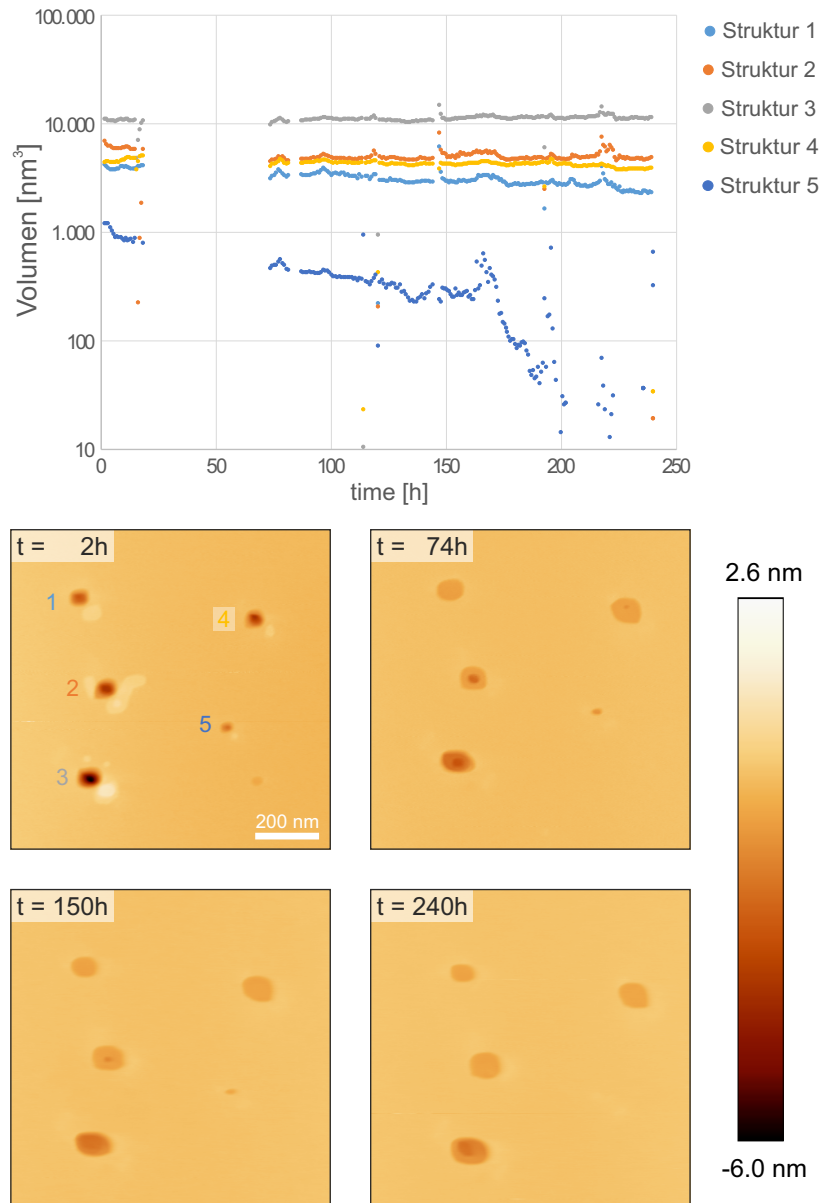


Abbildung A.6: Beobachtung mehrerer Einstechlöcher über einen Zeitraum von etwa 240 h in einem Luftfeuchtigkeitsbereich von $14,5\% < RH < 18,5\%$. Die Volumina der Löcher, abgesehen von der kleinsten (5), sind über den Beobachtungszeitraum stabil. Die Materialanhäufungen sind dagegen nach einigen Stunden abgetragen. (Diese Abbildung ist in Ref. [56] - *Supporting Information* veröffentlicht.)

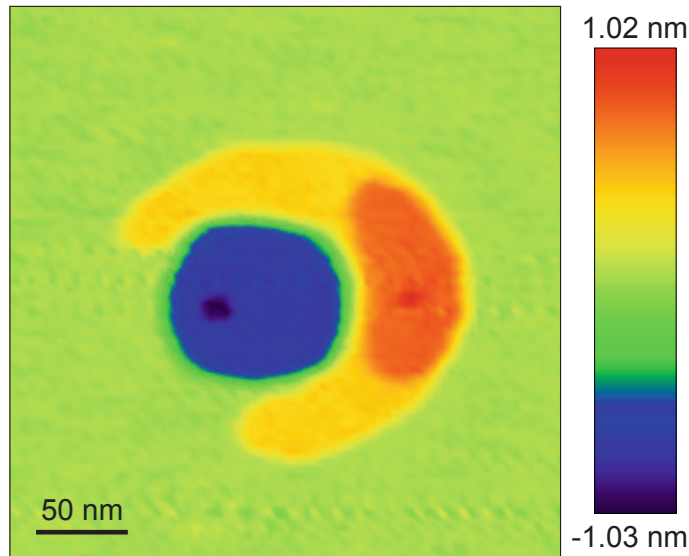


Abbildung A.7: Initiale Messung bei $RH = 28\%$. Aufnahmezeit etwa 4 Minuten. (Diese Abbildung ist in Ref. [56] - *Supporting Information* veröffentlicht.)

Abb. A.7 zeigt die initiale Aufnahme zu der in Abschnitt 5.4 Abb. 5.7 dargestellten Messung bei $RH = 28\%$. Die Aufnahme wurde direkt nach Erzeugung des Defekts gestartet und mit verringerter Pixelzahl und erhöhter Messgeschwindigkeit aufgenommen. Es lässt sich bereits eine deutliche Abrundung der Vertiefung erkennen. In der Tabelle A.2 sind die Volumina der Vertiefung und der Anhäufung sowie deren Änderungen über den Beobachtungszeitraum eingetragen.

Bild	Zeit [min]	Vertiefung Volumen [nm ³]	Änderung total [nm ³]	Änderung prozentual	Anhäufung Volumen [nm ³]	Änderung total [nm ³]	Änderung prozentual
0	4	4613			6144		
1	22	3713	-900	-20 %	4571	-1573	-26 %
2	39	2825	-888	-24 %	3286	-1285	-28 %
3	57	2342	-483	-17 %	2627	-659	-20 %
4	74	1832	-510	-22 %	2075	-552	-21 %
5	92	1462	-370	-20 %	1651	-424	-20 %
6	109	1115	-347	-24 %	1151	-500	-30 %
7	127	836	-279	-25 %	754	-397	-34 %
8	144	414	-422	-50 %	257	- 497	-66 %
9	162	102	-312	-75 %	0	-257	-100 %

Tabelle A.2: Messwerte zu Abb. 5.8 in Abschnitt 5.4: Volumina der Vertiefung und der Anhäufung sowie deren Änderungen.

A.7 Zusätzliche Informationen zu Abschnitt 5.6

In diesem Abschnitt sind zusätzliche Daten zu den Messungen in Abschnitt 5.6 abgebildet. Abb A.8 zeigt analog zu den Messungen bei $RH = 2,7\%$, $RH = 15,0\% - 16,0\%$ und $RH = 23\%$ ebenfalls Flächen veränderter Dissipation bei $RH = 32,7\% - 34,9\%$. Abb. A.9 zeigt die Dissipation der in Abb.5.14(e) dargestellten Aufnahme. Die Dissipation über der mobilen Struktur ist geringer als abseits davon.

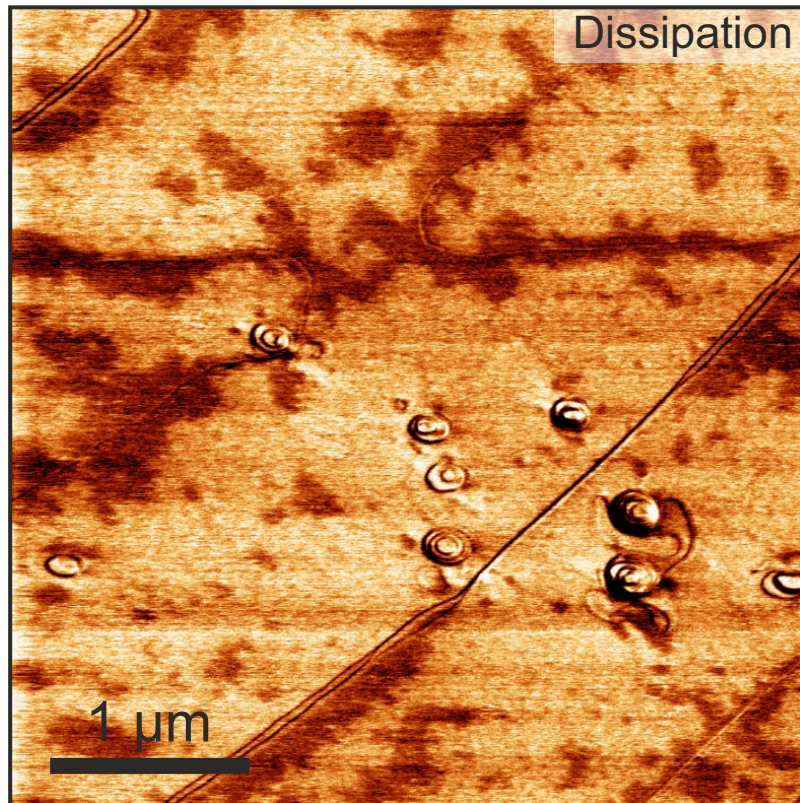


Abbildung A.8: Dissipationsmessung bei $32,7 < RH < 34,9\%$. Es sind deutlich Flächen mit unterschiedlicher Dissipationsstärke zu erkennen. Die Linien in der Aufnahme sind Stufenkanten der Oberfläche, die runden Linien sind Ränder der künstlich erzeugten Oberflächendefekte.

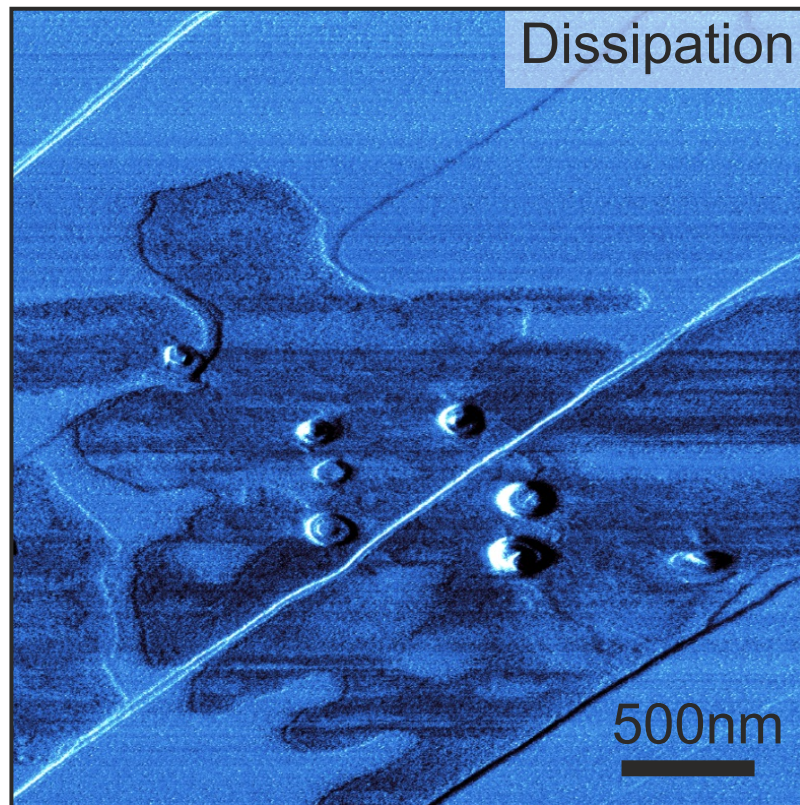


Abbildung A.9: Dissipation der in Abb. 5.14(e) dargestellten Messung. Die beobachteten Strukturen weisen eine relativ zur Umgebung verringerte Dissipation auf.

A.8 Zusätzliche Informationen zu Abschnitt 7

In diesem Abschnitt sind die in Abb. 7.5 gezeigten Daten nochmals zur Veranschaulichung vergrößert dargestellt. Abb. A.10 zeigt die vergrößerte Ansicht von Abb. 7.5(c) und Abb. A.11 die vergrößerte Ansicht von Abb. 7.5(d). Zu sehen sind großflächige atomar aufgelöste Aufnahmen künstlich erzeugter WSe₂-Proben.

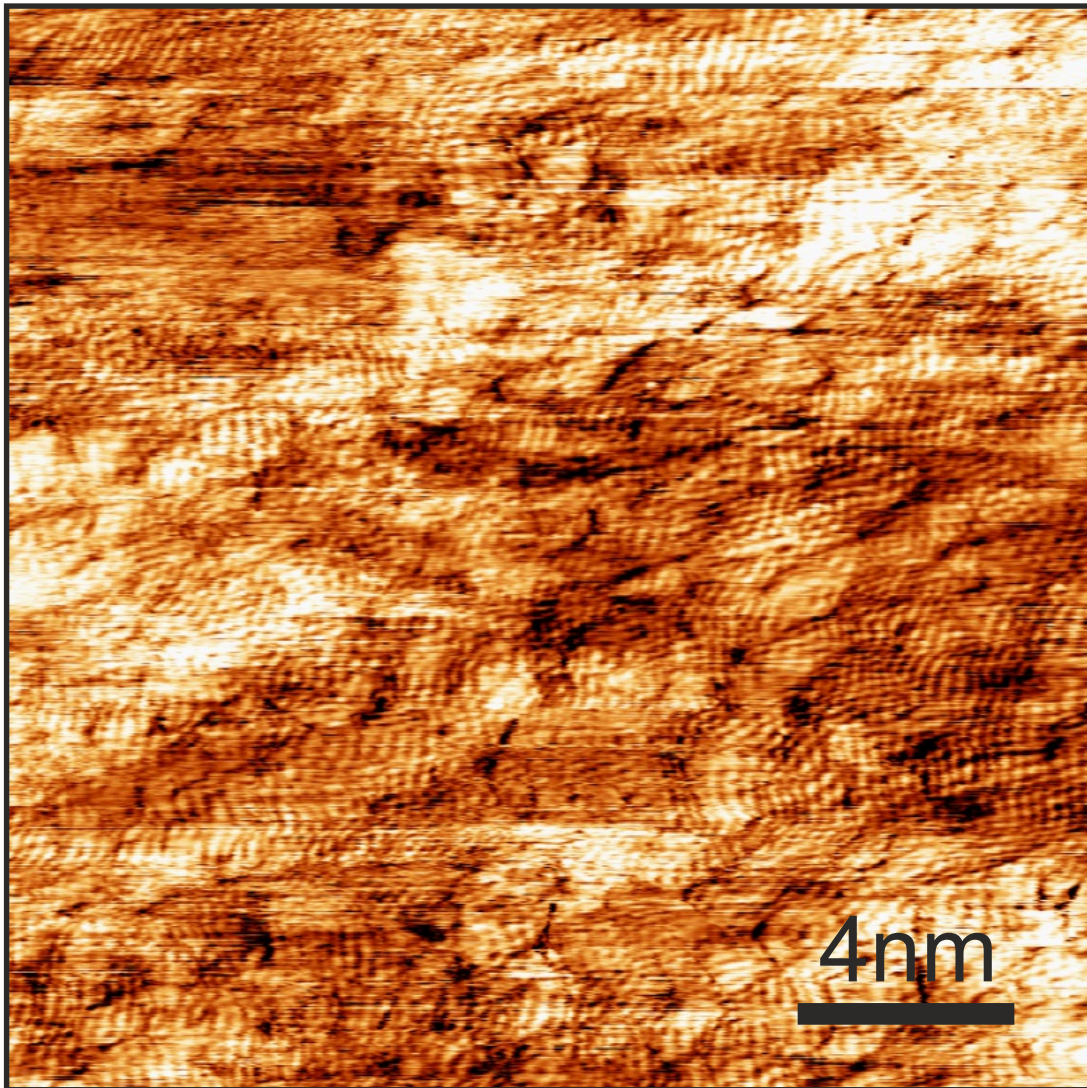


Abbildung A.10: Vergrößerte Darstellung der Abb. 7.5(c) aus Kapitel 7.

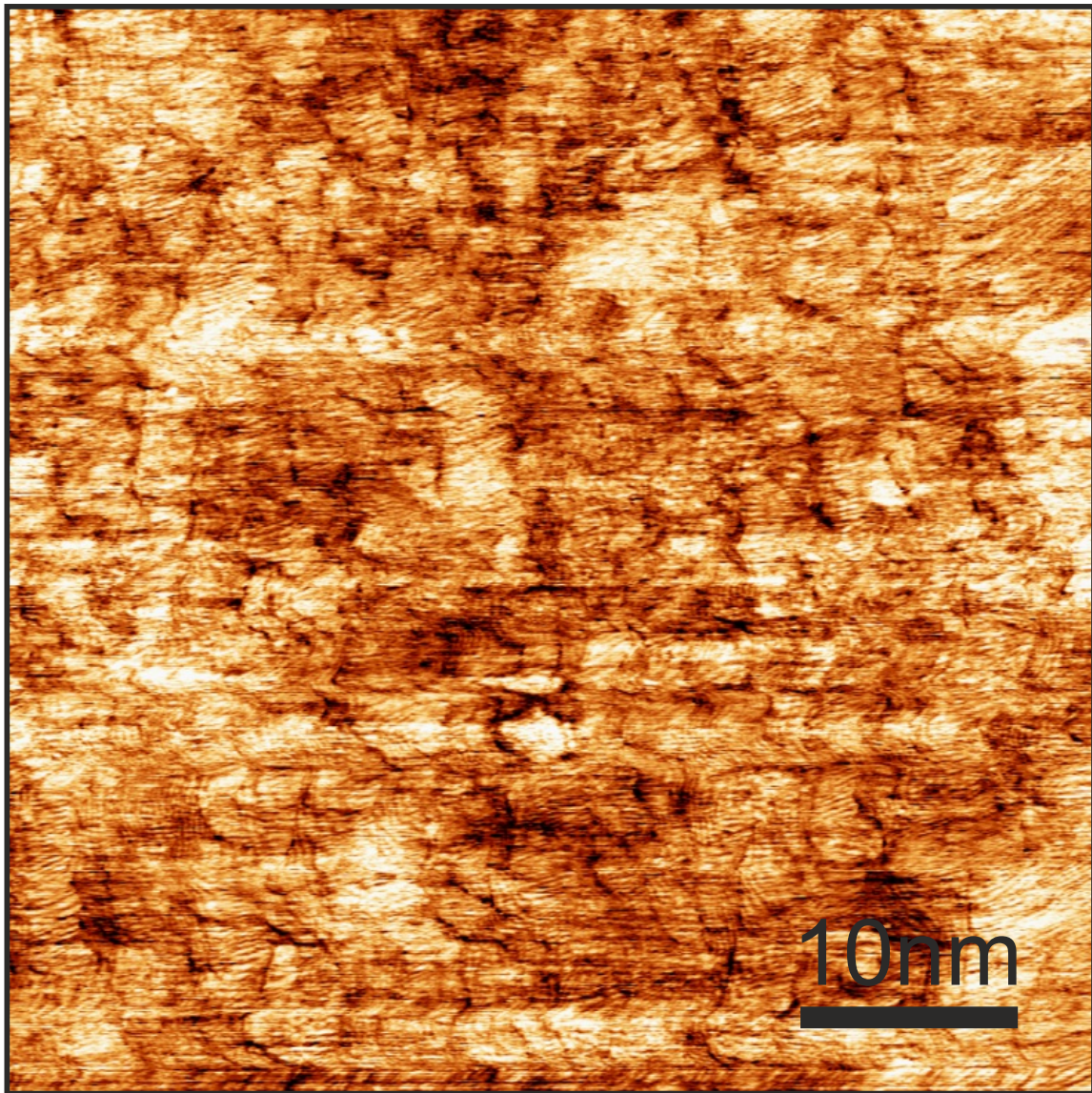


Abbildung A.11: Vergrößerte Darstellung der Abb. 7.5(d) aus Kapitel 7.

Literatur

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, “Tunneling through a controllable vacuum gap”, *Applied Physics Letters*, Jg. 40, Nr. 2, S. 178–180, 1982.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy”, *Physical Review Letters*, Jg. 49, Nr. 1, S. 57, 1982.
- [3] G. Binnig und H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy”, *Surface Science*, Jg. 126, Nr. 1-3, S. 236–244, 1983.
- [4] M. J. Sanderson, I. Smith, I. Parker und M. D. Bootman, “Fluorescence microscopy”, *Cold Spring Harbor Protocols*, Jg. 2014, Nr. 10, S. 1042–1065, 2014.
- [5] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*. New York: Oxford University Press, 1993.
- [6] D. Polcari, P. Dauphin-Ducharme und J. Mauzeroll, “Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015”, *Chemical Reviews*, Jg. 116, Nr. 22, S. 13 234–13 278, 2016.
- [7] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber, “Atomic Force Microscope”, *Physical Review Letters*, Jg. 56, Nr. 9, S. 930–933, März 1986.
- [8] F. J. Giessibl, “Advances in atomic force microscopy”, *Review of Modern Physics*, Jg. 75, Nr. 3, S. 949–983, 2003.
- [9] A. J. Weymouth, “Non-contact lateral force microscopy”, *Journal of Physics Condensed Matter*, Jg. 29, Nr. 32, S. 323 001, 2017.
- [10] D. Kirpal, “Dynamische Rasterkraftmikroskopie unter Umgebungsbedingungen mit verschiedenen Biegemoden Masterarbeit”, Masterarbeit, Universität Regensburg, 2016.
- [11] N. Li, Q. Wang, C. Shen, Z. Wei, H. Yu, J. Zhao, X. Lu, G. Wang, C. He, L. Xie, J. Zhu, L. Du, R. Yang, D. Shi und G. Zhang, “Large-scale flexible and transparent electronics based on monolayer molybdenum disulfide field-effect transistors”, *Nature Electronics*, Jg. 3, Nr. 11, S. 711–717, 2020.
- [12] F. J. Giessibl, “The qPlus sensor, a powerful core for the atomic force microscope”, *Review of Scientific Instruments*, Jg. 90, Nr. 1, S. 011 101, 2019.
- [13] D. M. Eigler und E. K. Schweizer, “Positioning single atoms with scanning tunnelling microscope”, *Nature*, Jg. 344, S. 524, 1990.
- [14] O. Custance, R. Perez und S. Morita, “Atomic force microscopy as a tool for atom manipulation”, *Nature Nanotechnology*, Jg. 4, Nr. 12, S. 803–810, 2009.
- [15] F. London, “Zur theorie und systematik der molekularkräfte”, *Zeitschrift für Physik*, Jg. 63, Nr. 3-4, S. 245–279, 1930.

- [16] J. N. Israelachvili, “Intermolecular and Surface Forces”, *Academic press*, 2011.
- [17] J. N. Munday, F. Capasso und V. A. Parsegian, “Measured long-range repulsive Casimir-Lifshitz forces”, *Nature*, Jg. 457, Nr. 7226, S. 170–173, 2009.
- [18] H. C. Hamaker, “The London-van der Waals attraction between spherical particles”, *Physica*, Jg. 4, Nr. 10, S. 1058–1072, 1937.
- [19] F. J. Giessibl, “Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy”, *Physical Review B*, Jg. 56, Nr. 24, S. 16 010–16 015, 1997.
- [20] S. Morita, F. J. Giessibl, E. Meyer und R. Wiesendanger, Hrsg., *Noncontact Atomic Force Microscopy*, Ser. NanoScience and Technology. Cham: Springer International Publishing, 2015, Bd. 3.
- [21] B. M. Law und F. Rieutord, “Electrostatic forces in atomic force microscopy”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Jg. 66, Nr. 3, S. 035 402, 2002.
- [22] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, 2. Aufl. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2009.
- [23] F. J. Giessibl, “Theory for an electrostatic imaging mechanism allowing atomic resolution of ionic crystals by atomic force microscopy”, *Physical Review B*, Jg. 45, Nr. 23, S. 13 815–13 818, 1992.
- [24] A. Liebig, “From non-contact to contact – high-precision atomic force microscopy with atomically-characterized tips”, Dissertation, Universität Regensburg, 2021.
- [25] G. E. Ewing, “Ambient thin film water on insulator surfaces”, *Chemical Reviews*, Jg. 106, Nr. 4, S. 1511–1526, 2006.
- [26] D. B. Asay und S. H. Kim, “Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature”, *Journal of Physical Chemistry B*, Jg. 109, Nr. 35, S. 16 760–16 763, 2005.
- [27] S. J. Peters und G. E. Ewing, “Thin Film Water on NaCl(100) under Ambient Conditions: An Infrared Study”, *Langmuir*, Jg. 13, Nr. 24, S. 6345–6348, 1997.
- [28] S. J. Peters und G. E. Ewing, “Water on salt: An infrared study of adsorbed H₂O on NaCl(100) under ambient conditions”, *Journal of Physical Chemistry B*, Jg. 101, Nr. 50, S. 10 880–10 886, 1997.
- [29] M. Luna, F. Rieutord, N. A. Melman, Q. Dai und M. Salmeron, “Adsorption of Water on Alkali Halide Surfaces Studied by Scanning Polarization Force Microscopy”, *The Journal of Physical Chemistry A*, Jg. 102, Nr. 34, S. 6793–6800, 1998.
- [30] B. L. Weeks, M. W. Vaughn und J. J. Deyoreo, “Direct imaging of meniscus formation in atomic force microscopy using environmental scanning electron microscopy”, *Langmuir*, Jg. 21, Nr. 18, S. 8096–8098, 2005.
- [31] B. Bhushan, “Adhesion and stiction: Mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction”, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, Jg. 21, Nr. 6, S. 2262, 2003.

- [32] H. J. Butt, B. Cappella und M. Kappl, “Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications”, *Surface Science Reports*, Jg. 59, Nr. 1-6, S. 1–152, 2005.
- [33] Z. Wei und Y. P. Zhao, “Growth of liquid bridge in AFM”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Jg. 40, Nr. 14, S. 4368–4375, 2007.
- [34] K. Pürckhauer, “Rasterkraftmikroskopie an biologischen Probensystemen, Übergangsmetall-Dichalkogeniden und im Lichtfeld”, Dissertation, Universität Regensburg, 2021.
- [35] D. S. Wastl, A. J. Weymouth und F. J. Giessibl, “Atomically resolved graphitic surfaces in air by atomic force microscopy”, *ACS Nano*, Jg. 8, Nr. 5, S. 5233–5239, 2014.
- [36] D. S. Wastl, “Atomar aufgelöste Rasterkraftmikroskopie an Luft: Aufbau, Technik, Optimierung und Anwendung auf Graphit, Graphen, Kaliumbromid, Calcit und Molekülfilmen”, Dissertation, Universität Regensburg, 2015.
- [37] D. S. Wastl, A. J. Weymouth und F. J. Giessibl, “Optimizing atomic resolution of force microscopy in ambient conditions”, *Physical Review B*, Jg. 87, Nr. 24, S. 245 415, Juni 2013.
- [38] N. A. Burnham und R. J. Colton, “Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Jg. 7, Nr. 4, S. 2906–2913, Juli 1989.
- [39] F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher und J. Mannhart, “Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy”, *Applied Surface Science*, Jg. 140, Nr. 3-4, S. 352–357, 1999.
- [40] Y. Martin, C. C. Williams und H. K. Wickramasinghe, “Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale”, *Journal of Applied Physics*, Jg. 61, Nr. 10, S. 4723–4729, 1987.
- [41] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar, “Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity”, *Journal of Applied Physics*, Jg. 69, Nr. 2, S. 668, Jan. 1991.
- [42] F. J. Giessibl, “A direct method to calculate tip-sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy”, *Applied Physics Letters*, Jg. 78, Nr. 1, S. 123–125, 2001.
- [43] E. Wutscher und F. J. Giessibl, “Atomic force microscopy at ambient and liquid conditions with stiff sensors and small amplitudes”, *Review of Scientific Instruments*, Jg. 82, Nr. 9, S. 093 703, 2011.
- [44] F. Pielmeier, “Atomic Force Microscopy in the Picometer Regime - Resolving Spins and Non-Trivial Surface Terminations”, Dissertation, Universität Regensburg, 2014.

- [45] F. J. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An und Y. Hasegawa, “Comparison of force sensors for atomic force microscopy based on quartz tuning forks and length-extensional resonators”, *Physical Review B*, Jg. 84, Nr. 12, S. 125 409, 2011.
- [46] K. Pürckhauer, A. J. Weymouth, K. Pfeffer, L. Kullmann, E. Mulvihill, M. P. Krahn, D. J. Müller und F. J. Giessibl, “Imaging in Biologically-Relevant Environments with AFM Using Stiff qPlus Sensors”, *Scientific Reports*, Jg. 8, Nr. 9330, S. 1–9, 2018.
- [47] S. Hembacher, F. Giessibl und J. Mannhart, “Evaluation of a force sensor based on a quartz tuning fork for operation at low temperatures and ultrahigh vacuum”, *Applied Surface Science*, Jg. 188, Nr. 3-4, S. 445–449, 2002.
- [48] T. An, T. Nishio, T. Eguchi, M. Ono, A. Nomura, K. Akiyama und Y. Hasegawa, “Atomically resolved imaging by low-temperature frequency-modulation atomic force microscopy using a quartz length-extension resonator”, *Review of Scientific Instruments*, Jg. 79, Nr. 3, 2008.
- [49] F. Huber und F. J. Giessibl, “Low noise current preamplifier for qPlus sensor deflection signal detection in atomic force microscopy at room and low temperatures”, *Review of Scientific Instruments*, Jg. 88, Nr. 7, S. 073 702, 2017.
- [50] A. J. Weymouth, E. Riegel, S. Matencio und F. J. Giessibl, “Evaluating the potential energy landscape over single molecules at room temperature with lateral force microscopy”, *Applied Physics Letters*, Jg. 112, Nr. 18, S. 181 601, 2018.
- [51] R. Garcia und E. T. Herruzo, “The emergence of multifrequency force microscopy”, *Nature Nanotechnology*, Jg. 7, Nr. 4, S. 217–226, 2012.
- [52] H. Ooe, D. Kirpal, D. S. Wastl, A. J. Weymouth, T. Arai und F. J. Giessibl, “Amplitude dependence of image quality in atomically-resolved bimodal atomic force microscopy”, *Applied Physics Letters*, Jg. 109, Nr. 14, S. 141 603, Okt. 2016. arXiv: 1605.06584.
- [53] G. Meyer und N. M. Amer, “Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope”, *Applied Physics Letters*, Jg. 57, Nr. 20, S. 2089–2091, 1990.
- [54] Y. Yamada, T. Ichii, T. Utsunomiya und H. Sugimura, “Simultaneous detection of vertical and lateral forces by bimodal AFM utilizing a quartz tuning fork sensor with a long tip”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Jg. 58, Nr. 9, S. 095 003, 2019.
- [55] R. C. Tung, T. Wutscher, D. Martinez-Martin, R. G. Reifenberger, F. Giessibl und A. Raman, “Higher-order eigenmodes of qPlus sensors for high resolution dynamic atomic force microscopy”, *Journal of Applied Physics*, Jg. 107, Nr. 10, S. 104 508, 2010.
- [56] D. J. Kirpal, K. Pürckhauer, A. J. Weymouth und F. J. Giessibl, “Ion mobility and material transport on KBr in air as a function of the relative humidity”, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, Jg. 10, S. 2084–2093, Okt. 2019.

- [57] C. Odin, J. Aimé, Z. El Kaakour und T. Bouhacina, “Tip’s finite size effects on atomic force microscopy in the contact mode: simple geometrical considerations for rapid estimation of apex radius and tip angle based on the study of polystyrene latex balls”, *Surface Science*, Jg. 317, Nr. 3, S. 321–340, Okt. 1994.
- [58] A. Winzer, C. Kraft, S. Bhushan, V. Stepanenko und I. Tessmer, “Correcting for AFM tip induced topography convolutions in protein–DNA samples”, *Ultramicroscopy*, Jg. 121, S. 8–15, 2012.
- [59] H. J. Butt und M. Jaschke, “Calculation of thermal noise in atomic force microscopy”, *Nanotechnology*, Jg. 6, Nr. 1, S. 1, 1995.
- [60] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*. Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 1982.
- [61] K. A. Hofmann, *Anorganische Chemie*, 21. Springer-Verlag, 1973, S. 865.
- [62] J. W. Strutt, Rayleigh, M.A. und F.R.S., *The Theory of Sound*. London: Macmillan und co., 1877, Bd. 1.
- [63] Y. Sugimoto und J. Onoda, “Force spectroscopy using a quartz length-extension resonator”, *Applied Physics Letters*, Jg. 115, Nr. 17, S. 173104, 2019.
- [64] F. J. Giessibl, *F. J. Giessibl, Patent DE-19633546, German Patent and Trademark Office*, 1996.
- [65] F. J. Giessibl, “High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork”, *Applied Physics Letters*, Jg. 73, Nr. 26, S. 3956–3958, 1998.
- [66] D. Sarid, *Scanning force microscopy: with applications to electric, magnetic, and atomic forces*, 5. Aufl. New York: Oxford University Press, 1994, S. 284.
- [67] SPECS GmbH, *KolibriSensorTM*, 2015.
- [68] D. Kirpal, J. Qiu, K. Pürckhauer, A. J. Weymouth, M. Metz und F. J. Giessibl, “Biaxial atomically resolved force microscopy based on a qPlus sensor operated simultaneously in the first flexural and length extensional modes”, *Review of Scientific Instruments*, Jg. 92, Nr. 4, S. 043703, Apr. 2021.
- [69] D. S. Wastl, “Dynamische Rasterkraftmikroskopie mit Quarzsensoren unter Umgebungsbedingungen und in Flüssigkeiten”, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2011.
- [70] F. J. Giessibl, “Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork”, *Applied Physics Letters*, Jg. 76, Nr. 11, S. 1470–1472, 2000.
- [71] C. Zwick Rosen, B. V. Hiremath und R. Newnham, Hrsg., *Constants of Alpha Quartz in Piezoelectricity*. New York: American Institute of Physics, 1992, S. 211–220.
- [72] F. Huber, “Charakterisierung und Optimierung des Auslenkungsrauschens von Vorverstärkern für piezoelektrische Kraftsensoren”, Bachelorarbeit, Universität Regensburg, 2011.

- [73] G. H. Simon, M. Heyde und H.-P. Rust, “Recipes for cantilever parameter determination in dynamic force spectroscopy: spring constant and amplitude”, *Nanotechnology*, Jg. 18, Nr. 25, S. 255 503, Juni 2007.
- [74] Texas Instruments, *OPA657 1.6-GHz , Low-Noise , FET-Input Operational Amplifier*, 2015.
- [75] M. Smolka, “Minimierung des Bildrauschens in der dynamischen Rasterkraftmikroskopie”, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2008.
- [76] Analog Devices, *Precision 20 MHz CMOS Rail-to-Rail Input / Output Operational Amplifiers*, 2014.
- [77] Analog Devices, *Dual , 16 MHz , Rail-to-Rail FET Input Amplifier*, 2011.
- [78] K. Pürckhauer, S. Maier, A. Merkel, D. Kirpal und F. J. Giessibl, “Combined atomic force microscope and scanning tunneling microscope with high optical access achieving atomic resolution in ambient conditions.”, *The Review of scientific instruments*, Jg. 91, Nr. 8, S. 083 701, Aug. 2020.
- [79] Y. Qin und R. Reifengerger, “Calibrating a tuning fork for use as a scanning probe microscope force sensor.”, *The Review of scientific instruments*, Jg. 78, Nr. 6, S. 063 704, Juni 2007.
- [80] D. Kirpal, “Vergleich der elektrischen und mechanischen Anregung für qPlus-Sensoren”, Bachelorarbeit, Universität Regensburg, 2013.
- [81] F. Elsner, “Untersuchung der Rauschgrenzen bei der Messung kleinster mechanischer Auslenkungen”, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2010.
- [82] E. Dobrovinskaya, L. Lytvynov und V. Pishchik, *Sapphire*. Springer-Verlag, 2009.
- [83] E. V. Gorb, N. Hosoda, C. Miksch und S. N. Gorb, “Slippery pores: Anti-adhesive effect of nanoporous substrates on the beetle attachment system”, *Journal of the Royal Society Interface*, Jg. 7, Nr. 52, S. 1571–1579, 2010.
- [84] J. P. Ibe, P. P. Bey Jr., S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian und R. J. Colton, “On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Jg. 8, Nr. 4, S. 3570–3575, Juli 1990.
- [85] A. I. Oliva, A. Romero G., J. L. Peña, E. Anguiano und M. Aguilar, “Electrochemical preparation of tungsten tips for a scanning tunneling microscope”, *Review of Scientific Instruments*, Jg. 67, Nr. 5, S. 1917–1921, 1996.
- [86] I. Ekvall, E. Wahlström, D. Claesson, H. Olin und E. Olsson, “Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM”, *Measurement Science and Technology*, Jg. 10, Nr. 1, S. 11–18, 1999.
- [87] B.-F. Ju, Y.-L. Chen und Y. Ge, “The art of electrochemical etching for preparing tungsten probes with controllable tip profile and characteristic parameters”, *Review of Scientific Instruments*, Jg. 82, Nr. 1, S. 013 707, Jan. 2011.

- [88] J. W. Arblaster, “Densities of Osmium and Iridium”, *Platinum Metals Rev.*, Jg. 33, Nr. 1, S. 14–16, 1989.
- [89] S. Park und C. F. Quate, “Theories of the feedback and vibration isolation systems for the scanning tunneling microscope”, *Review of Scientific Instruments*, Jg. 58, Nr. 11, S. 2004–2009, Nov. 1987.
- [90] M. James, T. A. Darwish, S. Ciampi, S. O. Sylvester, Z. Zhang, A. Ng, J. J. Gooding und T. L. Hanley, “Nanoscale condensation of water on self-assembled monolayers”, *Soft Matter*, Jg. 7, Nr. 11, S. 5309–5318, 2011.
- [91] K. Arima, P. Jiang, X. Deng, H. Bluhm und M. Salmeron, “Water adsorption, solvation, and deliquescence of potassium bromide thin films on SiO₂ studied by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 114, Nr. 35, S. 14 900–14 906, 2010.
- [92] J. Hu, X.-D. Xiao, D. F. Ogletree und M. Salmeron, “Imaging the Condensation and Evaporation of Molecularly Thin Films of Water with Nanometer Resolution”, *Science*, Jg. 268, Nr. 5208, S. 267–269, Apr. 1995.
- [93] P. B. Miranda, L. Xu, Y. R. Shen und M. Salmeron, “Icelike water monolayer adsorbed on mica at room temperature”, *Physical Review Letters*, Jg. 81, Nr. 26, S. 5876–5879, 1998.
- [94] K. Pürckhauer, D. Kirpal, A. J. Weymouth und F. J. Giessibl, “Analysis of Airborne Contamination on Transition Metal Dichalcogenides with Atomic Force Microscopy Revealing That Sulfur Is the Preferred Chalcogen Atom for Devices Made in Ambient Conditions”, *ACS Applied Nano Materials*, Jg. 2, Nr. 5, S. 2593–2598, 2019.
- [95] L. Liu, M. Krack und A. Michaelides, “Density oscillations in a nanoscale water film on salt: Insight from ab initio molecular dynamics”, *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 130, Nr. 27, S. 8572–8573, 2008.
- [96] F. Giessibl und G. Binnig, “Investigation of the (001) cleavage plane of potassium bromide with an atomic force microscope at 4.2 K in ultra-high vacuum”, *Ultramicroscopy*, Jg. 42-44, Nr. PART 1, S. 281–289, Juli 1992.
- [97] W. M. Haynes, D. R. Lide und T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition*, 96, rework. CRC Press, 2015, S. 2677.
- [98] E. Meyer, H. Heinzelmann, H. Rudin und H. J. Güntherodt, “Atomic resolution on LiF (001) by atomic force microscopy”, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, Jg. 79, Nr. 1, S. 3–4, 1990.
- [99] E. W. Radoslovich, “The structure of muscovite, KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂”, *Acta Crystallographica*, Jg. 13, Nr. 11, S. 919–932, 1960.
- [100] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige und H. Yamada, “True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy”, *Applied Physics Letters*, Jg. 87, Nr. 3, S. 034 101, Juli 2005.
- [101] F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt und J. Mannhart, “Subatomic Features on the Silicon (111)-(7×7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy”, *Science*, Jg. 289, Nr. 5478, S. 422–425, Juli 2000.

- [102] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, “7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space”, *Physical Review Letters*, Jg. 50, Nr. 2, S. 120, 1983.
- [103] F. J. Giessibl, “Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7×7) Surface by Atomic Force Microscopy”, *Science*, Jg. 267, Nr. 5194, S. 68–71, Jan. 1995.
- [104] T. Ichii, M. Negami und H. Sugimura, “Atomic-resolution imaging on alkali halide surfaces in viscous ionic liquid using frequency modulation atomic force microscopy”, *Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 118, Nr. 46, S. 26 803–26 807, 2014.
- [105] R. Bahadur, L. M. Russell, S. Alavi, S. T. Martin und P. R. Buseck, “Void-induced dissolution in molecular dynamics simulations of NaCl and water”, *Journal of Chemical Physics*, Jg. 124, Nr. 15, S. 154 713, 2006.
- [106] D. E. Brown, D. J. Moffatt und R. A. Wolkow, “Isolation of an Intrinsic Precursor to Molecular Chemisorption”, *Science*, Jg. 279, Nr. 5350, S. 542–544, Jan. 1998.
- [107] S. A. Safron, J. Duan, G. G. Bishop, E. S. Gillman und J. G. Skofronick, “Investigation of epitaxial growth via high-resolution helium atom scattering: potassium bromide onto rubidium chloride (001)”, *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 97, Nr. 9, S. 1749–1757, März 1993.
- [108] H. Ohtaki, N. Fukushima, E. Hayakawa und I. Okada, “Dissolution Process of Sodium Chloride Crystal in Water”, *Pure and Applied Chemistry*, Jg. 60, Nr. 8, S. 1321–1324, 1988.
- [109] Y. Yang, S. Meng, L. F. Xu, E. G. Wang und S. Gao, “Dissolution dynamics of NaCl nanocrystal in liquid water”, *Physical Review E*, Jg. 72, Nr. 1, S. 012 602, Juli 2005.
- [110] T. Fukuma und R. Garcia, “Atomic- and Molecular-Resolution Mapping of Solid-Liquid Interfaces by 3D Atomic Force Microscopy”, *ACS Nano*, Jg. 12, Nr. 12, S. 11 785–11 797, 2018.
- [111] S. Santos, “Enhanced sensitivity and contrast with bimodal atomic force microscopy with small and ultra-small amplitudes in ambient conditions”, *Applied Physics Letters*, Jg. 103, Nr. 23, S. 231 603, 2013.
- [112] S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, B. Such, A. Baratoff und E. Meyer, “Ultra-sensitive detection of lateral atomic-scale interactions on graphite (0001) via bimodal dynamic force measurements”, *Physical Review B*, Jg. 81, Nr. 8, S. 085 420, Feb. 2010.
- [113] J. A. Wilson und A. D. Yoffe, “The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties”, *Advances in Physics*, Jg. 18, Nr. 73, S. 193–335, 1969.
- [114] A. D. Yoffe, “Layer Compounds”, *Annual Review of Materials Science*, Jg. 3, Nr. 1, S. 147–170, 1973.

- [115] A. Eftekhari, “Tungsten dichalcogenides (WS_2 , WSe_2 , and WTe_2): Materials chemistry and applications”, *Journal of Materials Chemistry A*, Jg. 5, Nr. 35, S. 18 299–18 325, 2017.
- [116] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman und M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides”, *Nature Nanotechnology*, Jg. 7, Nr. 11, S. 699–712, 2012.
- [117] A. H. Castro Neto, “Charge density wave, superconductivity, and anomalous metallic behavior in 2D transition metal dichalcogenides”, *Physical Review Letters*, Jg. 86, Nr. 19, S. 4382–4385, 2001.
- [118] A. Kuc, N. Zibouche und T. Heine, “Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS_2 ”, *Physical Review B*, Jg. 83, Nr. 24, S. 245 213, Juni 2011.
- [119] B. Sipos, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forró und E. Tutiš, “From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂”, *Nature Materials*, Jg. 7, Nr. 12, S. 960–965, Dez. 2008.
- [120] J. R. Arthur, “Molecular beam epitaxy”, *Surface Science*, Jg. 500, Nr. 1-3, S. 189–217, 2002.
- [121] E. Grasser, “Native point defects and standing waves - scanning probe microscopy of the topological insulator Bi_2Te_3 ”, Bachelorarbeit, Universität Regensburg, 2021.
- [122] T. Mayer, H. Werner, F. Schmid, R. Diaz-Pardo, J. Fujii, I. Vobornik, C. H. Back, M. Kronseder und D. Bougeard, “Transport properties of band engineered p-n heterostructures of epitaxial $\text{Bi}_2\text{Se}_3/(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ topological insulators”, *Physical Review Materials*, Jg. 5, Nr. 1, S. 014 202, 2021.
- [123] I. N. Stranski, “Zur Theorie des Kristallwachstums”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Jg. 136, Nr. 1, S. 259–278, 1928.
- [124] K. Oura, M. Katayama, A. V. Zotov, V. G. Lifshits und A. A. Saranin, *Surface Science*, Ser. Advanced Texts in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.

Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Franz J. Gießibl für die Gelegenheit bedanken, dass ich in seiner Arbeitsgruppe meine Promotion durchführen konnte. Ich habe im Laufe der Jahre sehr von seiner Erfahrung profitiert und konnte mich stets auf seine Unterstützung und guten Ratschläge für meine Arbeit verlassen, gleichzeitig wurde ich immer ermutigt, die aufkommenden Herausforderungen eigenständig zu meistern. Auch waren nicht nur die Themen des eigenen Arbeitsbereichs wichtig, sondern er hat auch seine Begeisterung für andere Themen an die Mitglieder der Arbeitsgruppe weitergegeben, beispielsweise betreffend der physikalischen Phänomenen in Alltagsbereichen. Es fanden aber auch Themen aus Kunst, Natur und dem aktuellen Weltgeschehen Platz in den Gesprächen und Diskussionen.

Außerdem danke ich Dr. Jonathan Eroms für die Erstellung des Zweitgutachtens dieser Dissertation.

Mein Dank gilt auch allen derzeitigen und auch ehemaligen Mitgliedern der AG Gießibl. Die Zusammenarbeit, gemeinsamen Diskussionen, betreffend unsere Forschung, aber auch unzählige andere Themen und die gemeinsame Zeit waren mir eine große Freude. Die gemeinsamen Tagungen und Ausflüge, insbesondere auch unser Hüttenseminar in der Hanauer Hütte, haben die Zeit in der Arbeitsgruppe unvergesslich gemacht.

An dieser Stelle möchte ich mich nochmals besonders bei meinem guten Freund und Trauzeugen Dr. Korbinian Pürckhauer bedanken, für die gemeinsame Arbeit an einigen Projekten oder auch für die gemeinsame Betreuung einiger Übungsgruppen, für die unzähligen Diskussionen, für seine Unterstützung sowohl im Labor als auch bei der Analyse und Aufbereitung der Forschungsergebnisse, aber auch für die gemeinsame Zeit und die gemeinsamen Aktivitäten außerhalb des Universitätsalltags.

Auch danke ich Dr. A. Jay Weymouth, der mir immer als Ansprechpartner für meine Projekte und auch bei den weiteren universitären Aufgaben half sowie für die Zusammenarbeit und gemeinsamen Diskussionen.

Im Verlauf meines Studiums und meiner Promotion hatte ich die Gelegenheit, auch mit Kollegen aus anderen Ländern zusammenzuarbeiten und so viel über andere Herangehensweisen und Arbeitsweisen zu lernen. So möchte ich Dr. Hiroaki Ooe danken, der für ein knappes Jahr von der Kanazawa University, Japan, zu unserer Arbeitsgruppe dazukam. Durch unsere gemeinsame Arbeit konnte ich mich besonders sprachlich weiterentwickeln und habe von seiner unermüdlichen Ausdauer an einem Thema zu arbeiten gelernt, dass Geduld oft der Schlüssel zu einem erfolgreichen Experiment ist. Unsere gemeinsame Zeit und unsere Freundschaft haben sehr zu meiner persönlichen Entwicklung beigetragen.

Auch hatte ich die Gelegenheit, mit Prof. Dr. Jinglan Qiu von der Hebei Normal University, China, für ein Jahr zusammen an einem Projekt zu arbeiten. Gemeinsam haben wir verschiedene Messreihen unter Umgebungsbedingungen und bei UHV

9 Danksagung

durchgeführt. Dabei konnten wir gegenseitig einiges von den jeweils etwas unterschiedlichen Herangehensweisen lernen. Auch bleibt mir das gemeinsame Kochen vieler verschiedener Rezepte in der Lehrstuhlküche in besonderer Erinnerung, was auch zum Zusammenhalt der Arbeitsgruppe beigetragen hat.

Weiterhin will ich mich bei Dr. Alexander Liebig bedanken. Der gemeinsame Austausch und die Gespräche haben mir dabei geholfen zu fokussieren, was wichtig ist und was weniger. Seine Art hat oft dazu beigetragen den Stress aus dem Arbeitsalltag zu nehmen.

Auch gilt mein Dank Anja Merkel, die mir beim Design neuer Bauteile sowie den Umbauten und Modifikationen meiner experimentellen Aufbauten geholfen hat.

Vielen Dank an Petra Wild, die mir bei Anträgen und Verwaltungsfragen immer weiterhelfen konnte.

Auch danke ich Dr. Julian Berwanger für die gemeinsamen Diskussionen, die zu meiner persönlichen Entwicklung beigetragen haben.

Ich möchte auch Leo Waldhauser, Michael Metz und Franz Angerer für die angenehme Zusammenarbeit danken.

Besonderer Dank gilt auch allen, die meine Arbeit Korrektur gelesen haben, darunter Dr. Korbinian Pürckhauer, Dr. Alexander Liebig, Theresa Seeholzer, Adrian Weindl, Oliver Gretz und Marco Weiß.

Auch will ich mich an dieser Stelle bei meinen Freunden und Kommilitonen der Fachschaftsinitiative Mathe/Physik bedanken, die mich im ersten Semester aufgenommen haben und im Laufe meines Studiums immer ein wichtiger Teil meines universitären Lebens waren.

Abschließend will ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken, ohne deren Unterstützung mein Promotionsstudium nicht möglich gewesen wäre. Vielen Dank an meinem Vater, der mich immer unterstützt hat und auf den ich mich immer verlassen kann. Auch meinen Geschwistern und ihren Partnern möchte ich danken, besonders meiner Schwester, die immer ein offenes Ohr für mich hatte. Meiner langjährigen Partnerin und jetzt meine Ehefrau Nicole Kirpal danke ich für ihre Unterstützung sowie ihr Verständnis, wenn ich oft erst nach Mitternacht aus der Uni kam. Meinen guten Freunden Michi, Johannes und Martin möchte ich dafür danken, dass sie trotz geringer Zeit immer wieder meinen Alltag bereichert haben.