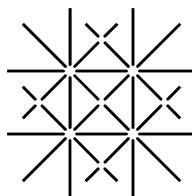


LOKALE MESSUNG VON ATOMAREN KRÄFTEN

INAUGURALDISSERTATION

ZUR
ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER PHILOSOPHIE
VORGELEGT DER
PHILOSOPHISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

VON
MARTIN GUGGISBERG
AUS BERN(BE)



UNI
BASEL

BASEL, 2000

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren:

Prof. Dr. H.-J. Güntherodt
Prof. Dr. E. Meyer

Basel, den 1. April 2000

Prof. Dr. S. M. Schmid, Dekan

Meinen lieben Eltern
Susanne und Heinz Guggisberg

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Instrumentierung	5
1.1 Betriebsarten des UHV-AFM	5
1.1.1 Statisches STM	5
1.1.2 Statisches AFM	5
1.1.3 Dynamische Raster-Sonden-Mikroskopie	6
1.1.4 Dynamisches AFM	7
1.1.5 Spektroskopie	7
1.1.6 Kalibrierung und Eichung	9
2 Trennung der verschiedenen Kraftbeiträge	13
2.1 Kräfte zwischen dem Kraftsensor und der Oberfläche	13
2.2 Störungstheorie	15
2.3 Messungen auf Cu(111)	18
2.3.1 Elektrostatik	18
2.3.2 Van der Waals Wechselwirkung	20
2.3.3 Chemische Wechselwirkung	20
2.4 Messungen auf Si(111) 7×7	22
2.4.1 Selbstkonsistente numerische Methode zur Kraftberechnung	25
2.4.2 Anteil der Elektrostatischen Wechselwirkung	26
2.4.3 Das A_{exc} Signal	26
2.5 Messungen auf Cu / NaCl	28
2.6 Minimal detektierbare Kraft	29
3 Vergleich von STM mit AFM	31
3.1 Dynamisches STM auf Si(111) 7×7 Terrassen	34
3.2 Dynamisches AFM auf Si(111) 7×7 Terrassen	39
3.3 Kontrastumkehr	41
3.4 Amplitudenabhängigkeit	45
3.5 Einfluss von Spitzenwechseln auf die Korrugation	46
3.6 Fazit	50
4 Stufen	53
4.1 Abbilden einer monoatomaren Stufe	55
Zusammenfassung	65

Anhang	69
Literaturverzeichnis	75
Publikationsverzeichnis	81
Publikationen	81
Vorträge	83
Poster	87
Danksagung	91
Curriculum vitae	93

Einleitung

Seit der Erfindung des *Scanning Tunneling Microscope* (STM) von G. Binnig, H. Rohrer und Ch. Gerber [1, 2] wird die Raster-Methode erfolgreich für verschiedenste Anwendungen in der Nanophysik eingesetzt. Besonders das Kraftmikroskop (AFM) entwickelte sich zu einem universellen Werkzeug zur Untersuchung von Oberflächen. Es wird auf verschiedenen Skalen ($0.1\text{nm} - 100\mu\text{m}$), unter verschiedenen Umgebungsbedingungen (tiefe Temperaturen, hohe Temperaturen, Ultrahochvakuum, in Flüssigkeiten) und auf unterschiedlichen Materialien (Isolator, Halbleiter, Metalle) in Forschung und Industrie verwendet.

Im Gegensatz zu den klassischen Streuexperimenten, bei der nichtlokale Eigenschaften des reziproken Gitters gemessen werden, erlaubt die Raster-Sonden-Technik ein ideales Abtasten der Oberflächentopologie. Ein Piezo verschiebt und positioniert die Spitze mit subatomarer Genauigkeit. Damit wird ein rechteckiger Bereich der Oberfläche zeilenweise mit einem mikrofabrizierten Sensor abgetastet. Als Sensor wird eine ultra scharfe Silizium-Spitze (Si) verwendet, die an einem Ende eines Balkens (typische Dimensionen $200\mu\text{m} \times 5\mu\text{m} \times 0.8\mu\text{m}$) angebracht ist. Das andere Ende ist direkt mit einer Halterung verbunden [3]. Dieser mikrofabrizierte, einseitig fixierte Biegebalken wird häufig auch mit dem englischen Namen Cantilever (CL) bezeichnet. Ein Distanz-Regler hält den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche an der aktuellen Position konstant: So kann das Höhenprofil Linie für Linie aufgezeichnet werden.

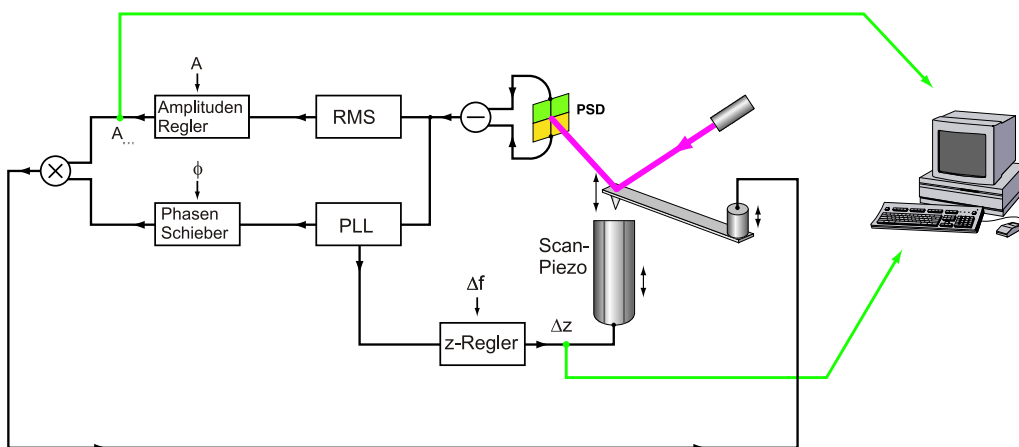


Abbildung 1: Schematische Darstellung des kombinierten STM/AFM mit der neuen Nicht-Kontakt Elektronik

Ein Messcomputer steuert die (x,y)-Positionierung (Abb. 1) des Sensors durch An-

legen entsprechender Spannungen auf den Scan-Piezo. Die Reaktionen des Sensors werden mit dem Lichtzeiger-Prinzip [4] gemessen. Dabei wird ein Lichtstrahl so auf die Rückseite des Sensors gerichtet, dass das reflektierte Signal auf eine photosensitive Diode fällt (PSD), wo das Lichtsignal in eine Spannung umgewandelt und vom Computer eingelesen wird. Der Distanzregler steuert die Spitze sicher über die Oberfläche, indem er das detektierte Lichtsignal als Steuerparameter für die Abstandsregelung verwendet.

Im Gegensatz zum STM, wo bereits ein Jahr nach der Erfindung die atomare Struktur der Si(111) 7×7 Oberfläche gemessen werden konnte [2], dauerte es beim AFM neun Jahre bis F. J. Giessibl einen schmalen Streifen mit atomarer Auflösung zeigen konnte [5]. Das Einschnappen des Cantilevers und die damit verbundenen irreversiblen Prozesse an der Spitze des Sensors und der Probenoberfläche waren die Hauptursachen für zahlreiche Misserfolge. Mit der dynamischen Betriebsart konnte der unerwünschte Einschnapp-Prozess verhindert werden und die atomare Struktur vieler verschiedener Oberflächen abgebildet werden.

Die vorliegende Arbeit behandelt Untersuchungen auf Oberflächen aus Kupfer und aus Silizium. Kupfer ist ein weiches Edelmetall mit hoher elektrischer Leitfähigkeit. Die Cu(111) Oberfläche kann durch Zyklen von Argon Sputtern und anschliessendem Tempern im UHV sehr rein präpariert werden. Silizium hat als IV-Element vier tetraedrisch angeordnete halbgefüllte Elektronenorbitale und ist daher sehr reaktiv.

Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur. Die halbgefüllten Elektronenorbitale gehen in zwei Bänder über, das Valanzband und das Leitungsband, welche durch eine Energielücke von 1.12 eV getrennt sind. In der Computerindustrie ist dieses Material unersetzbar, obwohl die Energielücke grösser ist als bei anderen Halbleitern (z.B. GaAs), weil die hohe thermische Leitfähigkeit von Silizium die erzeugte Wärme in den IC's (ca. 30 W Pentiumprozessor III) an die Kühler abgeben kann. Ausserdem ist Silizium im Gegensatz zu GaAs nicht toxisch, was bei der industriellen Nutzung von grossem Vorteil ist.

Die Oberflächenenergie ist im einfachsten Modell proportional zur Anzahl der Bindungen, die aufgebrochen werden müssen, um aus einem Festkörper zwei Hälften mit entsprechend neuen Oberflächen zu erzeugen. Daraus ist ersichtlich, dass es energetisch günstiger ist, die Anzahl der freien Oberflächen-Bindungen (*dangling bonds*) zu minimieren. Aus diesem Grund verändert sich die Struktur der obersten drei Schichten der Si(111) Oberfläche und rekonstruiert in einer 7×7 Überstruktur. So kann die Anzahl der *dangling bonds* um 61% reduziert werden.

Die vorliegende Arbeit beschreibt im ersten Kapitel die verschiedenen Betriebsmodi des AFM, sowie die verschiedenen Messkanäle und deren Kalibrierung. Im 2. Kapitel wird eine Methode zur Bestimmung lokal wirkender Kräfte aus experimentellen Frequenz-Distanz-Kurven erläutert. Dabei werden die elektrostatischen, die Van der Waals und die kurzreichweitigen Anteile der wirkenden Kräfte zwischen Sensor und Si(111), sowie Cu(111) Oberflächen untersucht. Die Untersuchung des atomaren Kontrasts beim dynamischen STM und beim dynamischen AFM ist Kernstück des dritten Kapitels. Eine systematische Untersuchung zeigt die Abhängigkeit der atomaren Korrugation als Funktion der verschiedenen experimentellen Parameter. Die atomare Spitzenkonfiguration beeinflusst zusätzlich zu den experimentell einstellbaren Parametern den abgebildeten Kontrast. Nach Spitzenänderungen kann sich die Korrugation um einen Faktor fünf ändern. Im letzten Kapitel werden monoatomare Stufen

mit den zwei dynamischen Abbildungstechniken untersucht. Aus dem Vergleich der beiden Methoden und lokaler Spektroskopie quer zu einer Stufe kann ein nicht trivialer Einfluss von langreichweitigen Wechselwirkungen experimentell bestimmt werden. Anhand eines einfachen Modells können die beobachteten Effekte, wie scheinbar invertierte Stufenhöhe und spannungsabhängige Differenz der Frequenzverschiebung zwischen der unteren und der oberen Terrasse, verstanden werden.

Kapitel 1

Instrumentierung

1.1 Betriebsarten des UHV-AFM

Mit dem im Haus gebauten *Scanning Probe Microscope* (SPM) [6, 7] können verschiedene Arten von Festkörper-Oberflächen (Leiter, Halbleiter, Isolatoren) unter extrem reinen Bedingungen im Ultrahochvakuum (UHV) abgebildet werden. Die Firma Omicron verwendet die Entwicklung von Lukas Howald in ihren nun kommerziell erhältlichen Geräten im Ultrahochvakuum. Die Betriebsarten unterscheiden sich durch verschiedene Techniken der Distanzregelung. Die experimentelle Fragestellung und die Art der Oberfläche (Struktur, Materialeigenschaften) bestimmen die Wahl der Betriebsart.

1.1.1 Statisches STM

Im statischen STM Modus (Abb. 1.1 (a)) wird der Tunnelstrom zwischen dem vordersten Spitzenatom und der Oberfläche konstant gehalten. Ein topographisches Profil wird mit konstantem Strom aufgezeichnet; gleichzeitig wird die Verbiegung des Kraftsensors gemessen. Sie ist proportional zur senkrecht wirkenden Kraft zwischen Spitze und Oberfläche [8].

1.1.2 Statisches AFM

Die zweite Betriebsart (Abb. 1.1 (b)) verwendet die statische Verbiegung des Cantilevers zur Distanzregelung. Profile mit konstanter Kraft werden aufgezeichnet; zusätzlich können der Tunnelstrom, welcher durch die Spitze fließt, und die torsionale Verbiegung des Cantilevers detektiert werden. Diese ist proportional zur Reibungskraft zwischen Spitze und Oberfläche. In den letzten Jahren ist es gelungen, kleinste laterale Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche zu messen. Dabei wurden die atomare Periodizität des Gitters, jedoch nie einzelne lokale Fehlstellen der Oberfläche abgebildet. Ein Überblick zur Reibungsmikroskopie und zu Stick-Slip Phänomenen steht in folgenden Publikationen [9, 10, 11, 12].

Bei beiden statischen Methoden wird eine angemessene Kraft-Sensitivität nur erreicht, wenn ein Kraftsensor mit kleiner Federkonstante ($k < 1N/m$) verwendet wird. Dies führt jedoch zu hinderlichen Einschnapp-Instabilitäten an der Grenze, wo der anziehende Kraftgradient grösser als die Federkonstante ist ($\partial F/\partial z > k$).

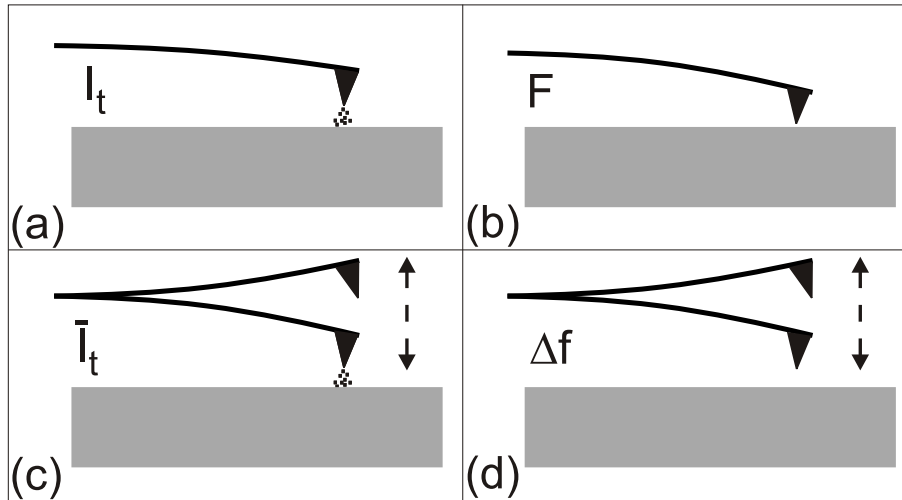


Abbildung 1.1: Die verschiedenen Abbildungsmethoden des kombinierten STM/AFM Mikroskops. (a) STM; (b) AFM; (c) dynamisch STM; (d) dynamisch AFM

Bei der konventionellen AFM Technik kann das Einschnappen beim Annähern nicht verhindert werden. Danach sollte jedoch die Spitze so weit zurückgezogen werden, dass der Druck auf die Oberfläche möglichst klein wird, die Spitze jedoch nicht wieder von der Oberfläche wegspringt. Im Kontakt mit der Oberfläche vergrößert sich die Adhäsionskraft auf die Spitze dramatisch; es treten irreversible Verschleissprozesse auf. Diese Art von Prozessen wurde zum Beispiel auf einer Si(111) 7×7 Oberfläche beobachtet, obwohl die Si-Spitze durch einen Teflonfilm (PTFE) geschützt war [13]. Starke Adhäsionskräfte entstehen ebenfalls, wenn chemische Bindungen zwischen Atomen der Spitze und der Oberfläche auftreten. Alle Versuche auf reaktiven Oberflächen mit der statischen AFM Methode zu messen, konnten bis jetzt keine atomare Auflösung mit einzelnen Defekten zeigen. In Flüssigkeiten jedoch gelang es Ohnesorge [14], wirkliche atomare Auflösung zu erhalten.

1.1.3 Dynamische Raster-Sonden-Mikroskopie

Bei den dynamischen Methoden wird der Cantilever mit seiner Resonanzfrequenz angeregt (ausgenommen *Tapping*). Auf Grund der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche verschiebt sich die Resonanzfrequenz leicht. Typische Kraftsensoren haben unter UHV-Bedingungen Q-Werte von 30'000 bis 100'000; das führt zu sehr schmalen Resonanzpeaks. Um diese kleinen Veränderungen aufzuzeichnen, wird ein ausserordentlich sensitives Messgerät benötigt. Ein *Phase Locked Loop* (PLL) erlaubt es, der verschobenen Resonanzfrequenz exakt nachzufahren (Genauigkeit im Bereich von mHz) und den Kraftsensor mit der verschobenen Frequenz anzuregen. Zusätzlich kann die Phase zwischen Anregungssignal und resultierender Schwingung immer auf 90 Grad justiert werden. Die Amplitude des schwingenden Cantilevers wird detektiert und über einen zweiten Regelkreis konstant gehalten. Im Gegensatz zu anderen Arten von Frequenzmessung (z.B. Amplituden Detektion [15]) liegt der Hauptvorteil darin, dass bei dieser Methode die Dämpfung quantitativ ausgewertet werden kann [16].

Der über die Zeit gemittelte Tunnelstrom $\bar{I}_t(z, A)$ an der Stelle der nächsten Annähe-

zung z des schwingenden Kraftsensors ist kleiner als der Tunnelstrom $I_t(z)$ bei statischen Messungen. Durch folgende Beziehung kann der Tunnelstrom von dynamischen mit statischen Experimenten verglichen werden:

$$I(z) = \overline{I_t(z, A)} \sqrt{2\pi A / \lambda_t},$$

falls die Amplitude A viel grösser als die charakteristische Länge des Tunnelstroms λ_t ist [17]. Beim dynamischen STM wird auf den über die Zeit gemittelten Tunnelstrom $\overline{I_t}(z, A)$ geregelt. Während der Aufzeichnung der Topographie wird gleichzeitig die Änderung der Resonanzfrequenz Δf und das Anregungssignal A_{exc} aufgezeichnet [8, 18, 19].

1.1.4 Dynamisches AFM

Die Änderung der Resonanzfrequenz Δf ist das Eingangssignal für den Distanzregler. Es werden also Profile mit konstanter Frequenzverschiebung aufgezeichnet. Die Änderung des Tunnelstroms $\overline{I_t}$ und des Anregungssignals A_{exc} werden gleichzeitig aufgezeichnet.

1.1.5 Spektroskopie

In aktuellen Forschungsergebnissen im Gebiet der Rastersondenmethoden wird der Begriff der Spektroskopie für unterschiedliche Messungen verwendet. Die ersten Arten von spektroskopischen Messungen stammen von Experimenten mit dem STM. Kurze Zeit nach der Entdeckung wurden $I(V)$ Kennlinien aufgezeichnet, damit wurde die Tunnelspektroskopie geboren. Natürlich existierten auch schon vor 1984 zahlreiche spektroskopische Methoden; meistens wurden Streuexperimente durchgeführt (z. B. UPS, XPS, usw.). Bei dieser Art von Spektroskopie wird die Anzahl der gestreuten Teilchen als Funktion der Teilchenenergie des Streuwinkels aufgezeichnet.

Beim topographischen Abbilden einer Oberfläche wird ein rechteckiger Bereich mit den verschiedenen Messtechniken abgetastet, dabei müssen viele experimentelle Parameter eingestellt werden (z.B. Bias Spannung U_B , Amplitude A , Frequenzverschiebung Δf oder der Tunnelstrom $\overline{I_t}$). Um die Abhängigkeit und die physikalische Bedeutung dieser Parameter genauer zu untersuchen, sollten ein Parameter variiert und die anderen möglichst konstant gelassen werden.

Wie auch bei der Hardware des Mikroskops, ist die ganze Steuersoftware für das Gerät von Mitarbeitern des Instituts für Physik der Universität Basel geschrieben worden. Die Arbeit an der Software wurde über Generationen von Doktoranden weitergeführt (Rosenthal [20], Brodbeck [21], Moser [22], Dominik Müller, Van Schendel [23], usw.). In Zusammenarbeit mit der Fachhochschule Baselland wurde 1994 das zusätzliche Modul Spectris [24] konzipiert. Mit Spectris sollten beliebige Kurven als Funktion wählbarer Parameter gemessen werden können. Es dauerte 1 Jahr, bis mit Spectris gemessen werden konnte, danach ging es noch 2 Jahre bis die größten Fehler und Lücken im Anfangskonzept behoben werden konnten. Das Modul liefert nun die Möglichkeit, an einem Ort (x, y) eine Messung mehrerer Eingangs-Kanäle $(\Delta f, \overline{I_t}, A_{exc}, c - d$ oder $a - b)$ aufzuzeichnen.

In dieser Arbeit werden zwei Kategorien von spektroskopischen Messungen besprochen. Bei der ersten wird die Abhängigkeit der Messgrößen zur angelegten Span-

nung untersucht, Kontaktpotentialmessungen genannt. Bei der zweiten Kategorie werden die verschiedenen Messkanäle als Funktion der z-Distanz gemessen. Eine andere wichtige Anwendung von Spectris ist in der Dissertation von Ch. Loppacher beschrieben [25]. Bei dieser Messung wird die Phase ϕ variiert, die resultierende Frequenzverschiebung und die Änderung des Anregungssignals werden aufgezeichnet. Damit kann der Q Wert des Cantilevers bestimmt werden [26].

Vor jeder spektroskopischen Messung sollte sichergestellt werden, dass sich die Spitze nicht verändert hat und die gleichen Eigenschaften wie während des topographischen Abbildens der Oberfläche behält. Um dies zu erreichen wird vor und nach jeder spektroskopischen Messung die Oberfläche mit atomarer Auflösung abgebildet, damit kann gezeigt werden, dass sich die Spitze in einem guten Zustand befindet.

Kontaktpotentialmessungen

Ein Ablauf einer typischen Kontaktpotential(KPD)-Messung hat den folgenden Verlauf: die Frequenzverschiebung an einer fixen Position $\Delta f(z = konst)$ wird als Funktion der angelegten Bias Spannung aufgezeichnet. Zusätzlich wird das $A_{exc}(z = konst)$ Signal des Amplitudenreglers mitgemessen. Die Spitze wird in Position (x, y, z) gebracht, der Distanzregler wird angehalten. Danach wird die Bias Spannung $U(\text{Messung})$ auf die Start Spannung gestellt $U(\text{Start})$. Diese Spannung wird mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit zur End Spannung $U(\text{End})$ hin geändert, dabei wird die Frequenzverschiebung Δf und das Dämpfungssignal A_{exc} aufgezeichnet. Dann wird die Spannung wieder auf die ursprüngliche Spannung $U(\text{Messung})$ zurückgestellt. Der Regler wird wieder eingeschaltet und die Oberfläche kann wieder abgebildet werden.

Kraftspektroskopie

Bei dynamischen AFM Messungen wird nicht direkt die Kraft gemessen, sondern die Änderung der Resonanzfrequenz. Diese ändert sich als Funktion der wechselwirkenden Kraft $\Delta f(F_z)$. Trotzdem können durch das Aufzeichnen von $\Delta f(z)$ Kurven Aussagen über Kräfte und charakteristische Länge der Wechselwirkung gemacht werden (siehe Kapitel 2).

Der Verlauf einer Kraftspektroskopie-Messung ist vergleichbar mit KPD-Messungen, ausser dass anstelle der Spannung U_{Bias} die Distanz zwischen Oberfläche und Spitze geändert wird. Zuerst sucht man eine flache, defektfreie Stelle auf der Probe; so werden Topographie-Effekte ausgeschlossen. Schon in den ersten Pionierarbeiten von Giessibl und Lüthi [5, 27] wurden starke Kontraständerungen aufgrund von Veränderungen der atomaren Spitzenkonfiguration beschrieben. Diese konnte Perez [28] mit quantenchemischen Rechnungen verifizieren. Nach dem Neubau des Mikroskops [7] konnte auf verschiedenen Oberflächen mit stabiler Spitzenkonfiguration längere Zeit gemessen werden [29, 30]. Bei spektroskopischen Messungen sollte immer gezeigt werden, dass unmittelbar vor und nach der Messung stabil atomare Auflösung erreicht werden kann, um Einflüsse aus Änderungen der Spitzenkonfiguration zu vernachlässigen.

Danach kann die Spitze langsam um die zu beobachtende Distanz zurückgezogen werden ($d < 10nm$). Die Spitze wird von der zurückgezogenen Position langsam angenähert. Dabei werden gleichzeitig alle Signale aufgezeichnet ($\Delta f, \bar{I}_t, A_{exc}$). Die oszillierende Spitze sollte so nah wie möglich ($s < 0.5nm$) angenähert werden, ohne

einen Zusammenstoss zwischen Spitze und Oberfläche zu riskieren. Um diese delikate Messung erfolgreich durchzuführen, wurde das Spectrisprogramm um eine neue Funktion ergänzt: Eine Abbruchbedingung erlaubt, während der Annäherung einen Kanal zu überwachen und die Spitze sofort zurückzuziehen, sobald ein gewisses 'Level' (auf dem beobachteten Kanal) überschritten wird. Tunnelstrom, wie auch Dämpfungssignal eignen sich als Überwachungskanal; beide steigen bei Abständen kleiner als $s < 0.5nm$ charakteristisch an.

1.1.6 Kalibrierung und Eichung

Amplitude

Die maximale Rückstellkraft des schwingenden Kraftsensors ist eine Funktion der Amplitude: $F_{Max} = kA$. Für quantitative Messungen der wechselwirkenden Kraft muss daher die Amplitude möglichst präzise gemessen werden. Das detektierte a-b Signal vom Photodetektor zeigt, wie stark sich der Kraftsensor verbiegt. Verschiedene Möglichkeiten erlauben, vom gemessenen a-b Signal auf die wirkliche Auslenkung in nm zurückzuschliessen. Die Grundidee dabei ist, mittels des kalibrierten z-Piezoes eine Eichung der Amplitude durchzuführen.

Methode 1: Es wird eine minimale Schwingungsamplitude eingestellt, welche gerade noch konstant gehalten werden kann. Die Spitze wird angenähert, bis ein Tunnelstrom ($10pA > \bar{I}_t > 100pA$) fließt und der z-Regler diesen konstant hält. Nach einer kurzen Relaxationszeit wird die Amplitude schrittweise vergrößert und nach jedem Schritt die durch den Regler geänderte z-Piezospaltung gemessen. Diese Werte können nun als Eichkurve aufgezeichnet werden.

Methode 2: Bei einer nicht leitenden Oberfläche versagt die Methode 1, weil kein Tunnelstrom fließt. Anstelle von I_t kann das Δf Signal zur Eichung benutzt werden. Die Frequenzverschiebung hat eine bekannte Abhängigkeit von der Schwingungsamplitude ($\Delta f \propto A^{-3/2}$). Durch Neujustierung des Δf Setpoint des z-Reglers nach jeder Änderung der Amplitude kann diese Abhängigkeit berücksichtigt werden. Die Amplitudeneichung wird nun wie folgt durchgeführt: Wie bei der Methode 1 wird mit einer kleinen Amplitude gestartet. Die Spitze wird bis zu einer Frequenzverschiebung Δf_0 an die Oberfläche angenähert. Die Frequenzverschiebung hat einen funktionellen Zusammenhang verschiedener physikalischer Größen. Dies kann wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta f_0 = f(z, U) * A_0^{-3/2}$$

Danach wird die Amplitude A_0 um einen Faktor c vergrößert $A_1 = cA_0$. Nun muss der äquivalente Setpoint zur neuen Amplitude A_1 berechnet werden.

$$\Delta f_1 = f(z, U) * (c * A_0)^{-3/2}$$

$$\Delta f_1 = \Delta f_0 * c^{-3/2}$$

Bei dieser Methode wird nach jeder Amplitudenänderung der Δf Setpoint äquivalent angepasst und danach die geänderte z-Piezo Spannung erfasst. Daraus kann die Eichkurve zwischen Amplitude und z-Piezo aufgezeichnet werden.

Methode 3: Im Gegensatz zu den beiden ersten Methoden wird hier der Regler angehalten, und es werden von der gleichen Position aus, welche ca. $5nm$ von der

Nr.	A_{pp}	c	$c^{-3/2}$	Δf	Δz
0	0.92	-	-	-750	8.58
1	1.22	1.32	0.659	-494	8.17
2	1.32	1.08	0.885	-437	7.85
3	1.52	1.15	0.831	-363	7.53
4	1.72	1.13	0.831	-302	7.07
5	1.91	1.11	0.831	-251	6.74
6	2.11	1.10	0.831	-208	6.29

Tabelle 1.1: Tabelle zur Berechnung der äquivalenten Punkte auf der Schar von $\Delta f(z)$ Kurven. A_{pp} ist das mit der Photodiode gemessene und verstärkte Amplitudensignal (in V). c ist der Änderungsfaktor der Amplitude $A_x = cA_{x-1}$.

Oberfläche entfernt ist, $\Delta f(z)$ Kurven mit verschiedenen Amplituden aufgezeichnet (Abb.1.2). Die Kurve mit der grössten Frequenzverschiebung wurde mit der kleinsten Amplitude gemessen. Bei dieser Kurve wird ein Punkt nahe der maximalen negativen Frequenzverschiebung gewählt. Die auf den anderen Kurven äquivalenten Punkte können mit der Formel aus Methode 2 berechnet und in einer Tabelle eingetragen werden.

Die Änderung des z-Piezos als Funktion der Amplitude kann wieder als Eichkurve aufgezeichnet werden (Abb. 1.2). Zusätzlich liefert der Dämpfungskanal charakteristische Kurven, daraus kann auch direkt die Änderung des z-Piezos bei verschiedenen Amplituden abgelesen werden. Ausserdem zeigen diese Kurven, dass das Rauschen des A_{exc} Signal für kleine Amplituden grösser ist.

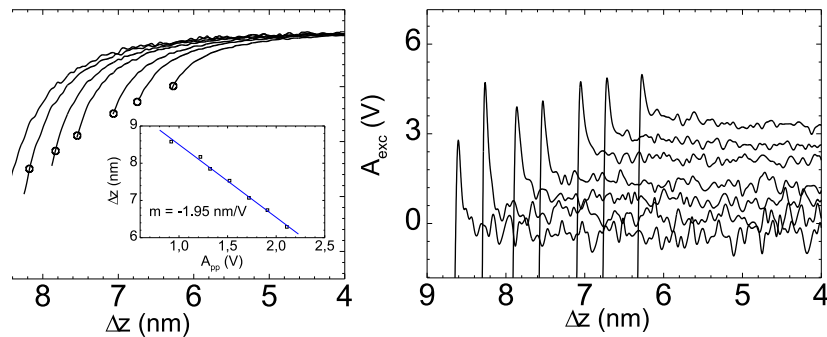


Abbildung 1.2: Links: Eine Schar von $\Delta f(z)$ Kurven zwischen einer Si-Spitze und einer NaCl Oberfläche mit verschiedenen Amplituden. Auf den Kurven sind die äquivalenten Punkte gleicher Wechselwirkung mit Kreisen markiert. Im Einschub ist die Eichkurve Δz als Funktion der Amplitude gezeichnet. Rechts sind die zu den Δf Kurven simultan aufgenommenen A_{exc} Kurven abgebildet, auch daraus kann die Änderung des z-Piezo als Funktion der Amplitude abgelesen werden.

Frequenz

Die im Haus gebaute digitale Elektronik mit integriertem PLL erlaubt eine extrem genaue Frequenzmessung. Sie ermöglicht Änderungen in der siebten Stelle des Frequenzsignals zu detektieren. Dank diesem auf 1/100 Hz genauen Messgerät können Kräfte im Bereich von pN detektiert werden. Der PLL liefert dem Messprogramm (Scanit) eine Spannung die proportional zur Frequenzverschiebung Δf ist (mit der Umrechnung $1V = 30Hz$).

Tunnelstrom

Der minimale Tunnelstrom von ein paar pA wird unmittelbar neben der Sensorhalterung mit einem speziellen rauschoptimierten Vorverstärker [7] in ein Spannungssignal umgewandelt. Dabei gibt es zwei Verstärkungsstufen: $1V \hat{=} 100pA$ und $1V \hat{=} 10nA$. Falls mit einer dynamischen Methode gemessen wird, ist die Spitze nur einen Bruchteil der Periodendauer im Tunnelregime. Weil die Bandbreite des Tunnelstromverstärkers unter den Resonanzfrequenzen des Cantilevers liegt, ist das gemessene Signal ein über die Zeit gemittelter Tunnelstrom \bar{I}_t .

Dämpfung

Der Amplitudenregler hält die Amplitude des schwingenden Kraftsensors konstant. Dabei verstärkt der Regler die Amplitude des Anregungssignals A_{exc} , falls die Oszillation aufgrund einer Wechselwirkung zwischen Kraftsensor und Oberfläche gedämpft wird. Durch das Aufzeichnen A_{exc} kann so eine Dämpfung gemessen werden. Der Energieverlust aufgrund innerer Reibung kann bei allen harmonisch schwingenden Systemen durch folgende Gleichung beschrieben werden: $P_0 = 2\pi f_0 \frac{1}{2} k A^2 / Q$ mit f_0 als Resonanzfrequenz, k als Federkonstante und Q als Gütefaktor der Schwingung. Der Q-Wert des CL kann mit einem Spektrumanalysator oder direkt durch eine $\Delta f(\phi)$ Kurve bestimmt werden. Der zusätzliche Energieverlust kann aus A_{exc} mit folgender Formel berechnet werden [31]: $P = P_0 (\frac{A_{exc}}{A_{exc,0}} - \frac{f}{f_0})$, wobei $A_{exc,0}$ der Anregungsspannung entspricht, um die Amplitude weit weg von der Oberfläche konstant zu halten. Bei allen Experimenten überschreitet die Frequenzverschiebung Δf nie die Größenordnung von 10^{-3} der Resonanzfrequenz, deshalb kann $f/f_0 = 1$ gesetzt werden.

Kapitel 2

Trennung der verschiedenen Kraftbeiträge

Eindrucksvolle Arbeiten verschiedener Forschungsgruppen zeigen Abbildungen der Topographie auf diversen Oberflächen, aufgenommen mit einem Rasterkraftmikroskop. Dabei wurde wirkliche atomare Auflösung, mit vergleichbarer Qualität zu hochaufgelösten STM Resultaten erreicht [5, 32, 33, 8, 27, 34, 35]. Als Erweiterung zu reinen topographischen Messungen werden zusätzlich spezifische Eigenschaften der Wechselwirkung zwischen Kraftsensor und Oberfläche untersucht. Diese sollen weiteren Aufschluss über den Kontrastmechanismus [36, 37] bei dynamischen AFM Experimenten geben.

2.1 Kräfte zwischen dem Kraftsensor und der Oberfläche

Spitzenmodell

Parallel zum Erfolg verschiedener Experimente mit dem AFM begann auch die Blütezeit vieler Theorien über Kräfte zwischen der Spitze des Kraftsensors und der Oberfläche [38, 39, 40, 41, 42, 43]. Die verschiedenen Theorien weisen jeweils eine Abhängigkeit von der geometrischen Form der Spitze und der Art der Wechselwirkung, die betrachtet wird, auf. Zuerst muss die Geometrie der Spitze beschrieben werden, um anschließend modellabhängige Kraftgesetze zu formulieren.

In dieser Arbeit wird ein konisches Spitzenmodell mit einem halben Öffnungswinkel von α verwendet. Ein sphärischer Hut (Radius R) bildet den Abschluss des Konus, auf welchem eine Nanospitze mit der Höhe $\bar{s} - s$ sitzt. Abbildung 2.1 zeigt links eine Skizze dieses Modells und daneben das originale Bild eines verwendeten Kraftsensors.

Alle Experimente wurden unter sehr reinen und wohl definierten Bedingungen im Ultrahochvakuum (UHV) bei einem Druck von 10^{-11} mbar durchgeführt. Adhäsions- und Kapillarkräfte können unter diesen Versuchsbedingungen vernachlässigt werden. Da auch keine magnetischen Felder angelegt wurden, müssen im weiteren nur die elektrostatische, die Van der Waals (VdW) und die kurzreichweitige chemische Kraft berücksichtigt werden.

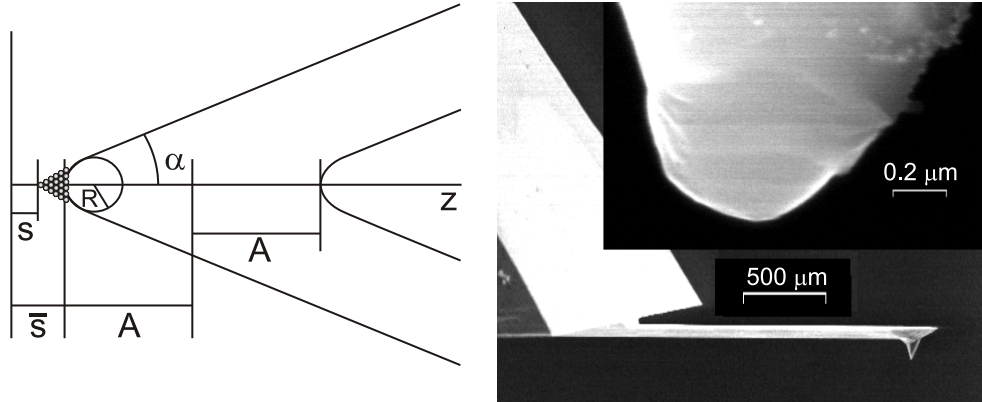


Abbildung 2.1: Links: Das verwendete Spitzenmodell besteht aus einem mesoskopischen Kegelstumpf mit einem halben Öffnungswinkel α und einem sphärischen Hut mit Radius R , auf welchem sich ein kleiner Nanotip der Länge $\bar{s} - s$ befindet. Rechts: Rasterelektronenbild des Kraftsensors mit einem eingezoomten, hochauflösenden Bild des vorderen Endes der Spitze.

Elektrostatische Wechselwirkung

Die elektrostatische Kraft zwischen der Oberfläche und der mesoskopischen Spitze kann als Summe der elektrostatischen Beiträge einerseits zwischen einer unendlich ausgedehnten Halbebene und einer Kugel und andererseits zwischen einem Kegelstumpf und einer unendlich ausgedehnten Halbebene geschrieben werden. Ein Korrekturterm berücksichtigt die Überlappung zwischen Kegelstumpf und Kugel [44].

$$F_v = -\pi\epsilon_0(V_S - V_C)^2 \left\{ \frac{R}{\bar{s}} + k(\alpha)^2 \left(\ln \frac{L}{\bar{s} + R_\alpha} - 1 \right) - \frac{R[1 - k(\alpha)^2 \cos^2 \alpha / \sin \alpha]}{\bar{s} + R_\alpha} \right\} \quad (2.1)$$

Dabei ist $R_\alpha = R(1 - \sin \alpha)$ die Höhe des sphärischen Hutes, $k(\alpha) = 1 / \ln(\cot(\alpha/2))$. Die Länge der Spitze ist viel grösser als der minimale Abstand der angenäherten Spitze $L \gg \bar{s}$. V_S ist die angelegte elektrische Spannung, V_C ist das Oberflächenkontaktpotential.

Van der Waals Kräfte

Das analoge Vorgehen wird benützt, um eine Formel für den Kraftbeitrag auf Grund der Van der Waals Wechselwirkung herzuleiten. Auch sie wird als Summe zwischen Kugel und unendlich ausgedehnter Halbebene, sowie zwischen Kegel und unendlich ausgedehnter Halbebene und einem Korrekturterm geschrieben.

$$F_{VdW} = -\frac{H}{6} \left[\frac{R}{\bar{s}^2} + \frac{\tan^2 \alpha}{\bar{s} + R_\alpha} - \frac{R_\alpha}{\bar{s}(\bar{s} + R_\alpha)} \right] \quad (2.2)$$

Eine gute Approximation für die Hamakerkonstante H ist das geometrische Mittel zwischen der Hamakerkonstante von der Spitze und jener der Oberfläche [40, 45]. Die gleiche Formel kann nach Vereinfachung eines allgemeineren Ausdrucks für dasselbe Spitzenmodell hergeleitet werden [46].

Chemische Kräfte

Als Potential für die kurzreichweitige Wechselwirkung wird ein Morse Potential verwendet. Die Parameter dieses Potentials können direkt mit molekulardynamischen Rechnungen [28] verglichen werden.

$$U_{Chem} = U_0 \left[\exp\left(-2\frac{s-s_0}{\lambda}\right) - 2 \exp\left(-\frac{s-s_0}{\lambda}\right) \right], \quad (2.3)$$

wobei s_0 die Position des Minimums des Potentials ist. λ ist die charakteristische Wechselwirkungslänge. Das Kraftgesetz für die kurzreichweitigen chemischen Kräfte kann wie folgt geschrieben werden:

$$F_{Chem} = \frac{2U_0}{\lambda} \left[\exp\left(-2\frac{s-s_0}{\lambda}\right) - \exp\left(-\frac{s-s_0}{\lambda}\right) \right] \quad (2.4)$$

2.2 Störungstheorie

Das Ziel dieses Abschnittes ist die Herleitung einer Beziehung zwischen den experimentell gemessenen Parametern und den wechselwirkenden Kräften. Historisch wurde zuerst eine Theorie für kleine Amplituden bezüglich des Wechselwirkungsbereichs erstellt. Für diese Annahme $A \ll s$ gilt die einfache Relation zwischen Kraftgradient und Frequenzverschiebung.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}, \quad (2.5)$$

wobei f_0 die ungestörte Resonanzfrequenz des frei schwingenden Kraftsensors mit der Federkonstante k ist. Unglücklicherweise gilt diese Approximation, wie schon beschrieben, nur für sehr kleine Amplituden. Experimentell bereitet es Schwierigkeiten, einen Kraftsensor mit kleiner Amplitude $A < 1nm$ konstant schwingen zu lassen. Beim unteren Umkehrpunkt zieht die Feder mit einer Kraft von kA die Spitze zurück. Bei zu kleinen Amplituden kann es wie beim statischen AFM zu Einschnapp Problemen kommen, falls $F_{int} > kA$ ist. Experimentell wurden die eindrücklichen Nichtkontakt AFM Experimente mit Amplituden im Bereich von $2nm < A < 50nm$ gemessen.

Die gesuchte neue Theorie für grosse Amplituden muss die gesamte Oszillation der Spitze anhand der Bewegungsgleichung berücksichtigen. Falls die maximale Rückstellkraft des CL grösser als die maximale Anziehungskraft $ka \gg F_{max}$ ist und der CL auf seiner verschobenen Resonanzfrequenz betrieben wird, kann eine Beziehung Δf als Funktion $F_{tot}(z)$ hergeleitet werden.

Bei grossem Abstand zur Oberfläche verhält sich der schwingende Kraftsensor wie ein freier harmonischer Oszillator. In der Nähe der Oberfläche, jeweils am unteren Umkehrpunkt, wirken die kurzreichweitigen Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche. A. Baratoff konnte an der STM97 in Hamburg zeigen, wie mittels einfacher Störungstheorie eine Beziehung zwischen Frequenzverschiebung des oszillierenden Sensors und der wirkenden Kraft hergeleitet wird. Die Kraft F_{int} wird als kleine harmonische Störung interpretiert und wie folgt in einer Fourierreihe geschrieben:

$$F(z) = \frac{F_0}{2} + F_1 \cos(\omega t) + F_2 \cos(2\omega t) + \dots$$

Die totale Kraft ist die Summe der Federrückstellkraft und der Interaktionskraft:

$$F = -k(z - z_0) + F_{int}$$

Mit dem Ansatz, $z = \bar{z} + A \cos(\varphi)$ mit $\varphi = \omega t$ folgt nach Newton:

$$-m\omega^2 A \cos(\varphi) = -k(z - z_0) + F_{int}$$

Nach Fouriertransformation und Vernachlässigung aller höheren Moden folgt:

$$-m\omega^2 A = kA + \widetilde{F_{int}}$$

Mit $k = m\omega_0^2$ vereinfacht sich die Gleichung:

$$m(\omega^2 - \omega_0^2)A = -\widetilde{F_{int}}.$$

Für kleine Frequenzverschiebungen kann die Gleichung wie folgt modifiziert werden:

$$m(2\omega_0(\omega - \omega_0))A = -\widetilde{F_{int}}$$

Mit $m = k/\omega_0^2$ folgt:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} 2kA = -\widetilde{F_{int}}$$

Daraus ergibt sich die viel zitierte Formel:

$$\frac{\Delta f}{f_0} kA = \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} F(\bar{z} + A \cos \varphi) \cos \varphi \quad (2.6)$$

F.J. Giessibl, U. Dürig und A. Sluger leiteten mit anderen mathematischen Methoden die gleiche Beziehung her. [36, 37, 47].

Die Grössen auf der linken Seite der Gleichung (2.6) können durch das Experiment bestimmt und mit der rechten Seite, wo nur die Kraft F während eines Oszillationszyklus integriert wird, direkt verglichen werden. Diese fundamentale Gleichung liefert nun unter Berücksichtigung, dass der harmonisch schwingende CL am einen Umkehrpunkt durch einen kurzen Wechselwirkungspuls leicht gestört wird, den fundamentalen Zusammenhang zwischen den wirkenden Kräften und der gemessenen Frequenzverschiebung Δf . Daraus ist auch ersichtlich, dass die alleinige Angabe der Frequenzverschiebung Δf nicht genügt, um quantitative physikalische Aussagen über die beteiligten Wechselwirkungen erstellen zu können. Im Gegenteil, es ist nun offensichtlich, dass der gesamte Parametersatz $\Delta f, f_0, k, A$ bei jedem dynamischen AFM Experiment angegeben werden muss.

Bei der Interpretation von Δf Spektren werden verschiedene Methoden und Nomenklaturen verwendet, obwohl von allen Autoren die fundamentale Gleichung (2.6) als Basis gebraucht wird. F. J. Giessibl führt unter Berücksichtigung des Skalierungsverhaltens die normalisierte Frequenzverschiebung $\gamma(s) = \Delta f(s)/f_0 * kA^{3/2}$ ein [36]; damit können Resultate aus Experimenten mit verschiedenen Parametern direkt miteinander verglichen werden. In seiner neusten Arbeit [17] berechnet er für verschiedene Kraftgesetze den Zusammenhang zwischen Kraft-, Potentialterm $F_{int}\sqrt{V_{int}F_{int}}$ und seiner normalisierten Frequenzverschiebung γ . Im Fall eines exponentiellen Kraftgesetzes $F_0 e^{-\frac{z}{\lambda}}$ ergibt sich $\gamma(s) = \frac{2\pi}{F_0\sqrt{\lambda}} e^{-\frac{z}{\lambda}}$.

A. Baratoff verwendet die Darstellungsform $\Delta f/f_0 * kA$; diese nimmt als Einheit die Kraft. $\Delta f/f_0 * kA$ entspricht dem zusätzlichen Kraftbeitrag, gemittelt über eine Periode. Auch daraus lässt sich die Kraft am unteren Umkehrpunkt berechnen:

$$F_{Max} = \Delta f/f_0 * kA * T_{1,2}, \quad (2.7)$$

wobei für die langreichweitigen Wechselwirkungen der Term $T_1 = 2\sqrt{\frac{2A}{s_{Min}}}$ eingesetzt wird; s_{Min} ist der kleinste Abstand zwischen der schwingenden Spitze und der Oberfläche. Für die kurzreichweitigen chemischen Wechselwirkungen kann der Term $T_2 = \sqrt{\frac{2\pi A}{\lambda_{chem}}}$ benutzt werden.

U. Dürig benutzt zur Interpretation von Δf Kurven eine effektive Federkonstante $c_{eff} = \frac{\Delta f}{f_0} 2k$. Durch Anwendung der mathematischen Theorie für lineare Integraloperatoren konnte er eine approximierte Inversionsformel für (2.6) finden. Damit lassen sich aus Δf Kurven, ohne Berücksichtigung des Modells der Spitze, die wirkenden Kräfte bestimmen (Abschnitt 2.4.1).

In erster Ordnung kann die totale Frequenzverschiebung als Summe von Anteilen aus den verschiedenen Wechselwirkungen beschrieben werden: $\Delta f \cong \Delta f_V + \Delta f_{VdW} + \Delta f_{chem}$, mit der Annahme, dass sich die wirkenden Kräfte $F_z \cong F_V + F_{VdW} + F_{chem}$ additiv verhalten. Der Beitrag Δf_V stammt von der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkung, während Δf_{VdW} der Beitrag auf Grund von VdW Kräften ist. Die kurzreichweitigen Beiträge (kovalente, ionische, metallische), welche hauptsächlich zum atomaren Kontrast beitragen, werden als Δf_{chem} bezeichnet.

Aus den Formeln (2.1, 2.2, 2.3) der verschiedenen Kraftbeiträge kann für die unterschiedlichen Wechselwirkungen die normalisierte Frequenzverschiebung $\Delta f/f_0$ mit Hilfe der Gleichung (2.6) numerisch berechnet werden.

Die Abbildung 2.2 zeigt ein log-log Graph der normalisierten Frequenzverschiebung Δf der verschiedenen Wechselwirkungen als Funktion des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche. Zur Berechnung der einzelnen Beiträge wurden realistische Parameter verwendet. Im Bereich zwischen $2nm$ und $10nm$ kann der elektrostatische Anteil durch ein Potenzgesetz mit -0.5 als Exponent beschrieben werden. Der VdW Anteil kann im gleichen Gebiet durch ein Potenzgesetz mit dem Exponent -1.5 approximiert werden ($\Delta f_V \sim \bar{s}^{-0.5}$, $\Delta f_{VdW} \sim \bar{s}^{-1.5}$). Der Einfluss von kurzreichweitigen Wechselwirkungen tritt erst bei Abständen von weniger als $1nm$ auf. Diese Potenzgesetze können auch direkt aus den analytischen Formeln hergeleitet werden. Im Bereich $\bar{s} < R$ werden die langreichweitigen Wechselwirkungen durch den Anteil der sphärischen Spitze dominiert. Das entspricht dem ersten Term in der Klammer auf der linken Seite der Gleichungen (2.1) und (2.2). Für den Fall $A \gg \bar{s}$ erhält man einen einfachen Ausdruck für die zugehörigen Frequenzverschiebungen:

$$\frac{\Delta f_V}{f_0} kA = - \frac{\pi \epsilon_0 R (V_s - V_c)^2}{(2\bar{s}A)^{0.5}} \quad (2.8)$$

$$\frac{\Delta f_{VdW}}{f_0} kA = - \frac{HR}{12\bar{s}(2\bar{s}A)^{0.5}} \quad (2.9)$$

\bar{s} ist der Abstand zwischen dem mesoskopischen Teil der Spitze beim unteren Umkehrpunkt und der Oberfläche.

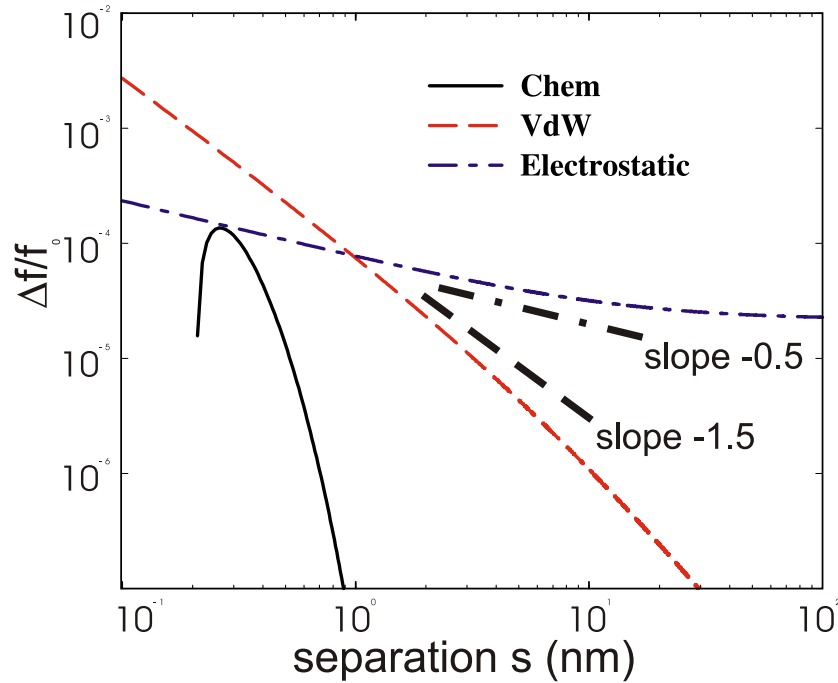


Abbildung 2.2: Gerechnete Distanzabhängigkeit der normalisierten Frequenzverschiebung für $k = 30$ N/m, $A = 20$ nm, $R = 10$ nm und $s = \bar{s}$. Der elektrostatische Anteil zeigt folgendes Verhalten: $\Delta f \sim s^{-0.5}$; der Van der Waals Anteil sogar $\Delta f \sim s^{-1.5}$ im Bereich $1\text{ nm} < s < 10\text{ nm}$. In den verschiedenen Kraftgesetzen wurden folgende Parameter verwendet: $\alpha = 10$, $V_s - V_c = 1$ V, $H = 4 \times 10^{-19}$ J, $U_0 = 2.27$ eV, $s_0 = 2.35 \text{ \AA}$, $\lambda = 0.79 \text{ \AA}$.

2.3 Messungen auf Cu(111)

Eine saubere Cu(111) Oberfläche wurde nach dem gleichen Rezept wie in der Referenz [29] präpariert. Circa 3 Stunden nach der Präparation hatte sich das System stabilisiert. Danach wurden spektroskopische Messungen auf den Terrassen durchgeführt.

2.3.1 Elektrostatik

Der Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkung wurde anhand von $\Delta f(U_{Bias})$ Kurven mit verschiedenen vertikalen Abständen zwischen Spitze und Cu(111) Oberfläche an der gleichen lateralen Position (x,y) gemessen. Vor dieser Messung wurden ein paar Bilder im dynamischen STM Modus aufgenommen, um die Stabilität der Spitze zu prüfen. Anschließend wurde der Abbildungsvorgang auf einem homogen flachen Gebiet gestoppt und der Distanzregler ausgeschaltet. Nach der Aufnahme einer $\Delta f(U_{Bias})$ Kurve (Kelvinmessung) wurde die Spitze um 1.9 nm zurückgezogen. Diese Prozedur wurde mehrmals bei verschiedenen Abständen wiederholt (Abb. 2.3).

Aus dem Maximum dieser Kurven kann die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Spitze und Oberfläche bestimmt werden ($V_c = -0.78\text{ V}$). Der elektrostatische Anteil von Δf ist wie vermutet proportional zum Quadrat des angelegten Spannungsunterschiedes $\Delta f_V \sim (V_s - V_c)^2$. Dieses Verhalten wird von allen gemessenen Kur-

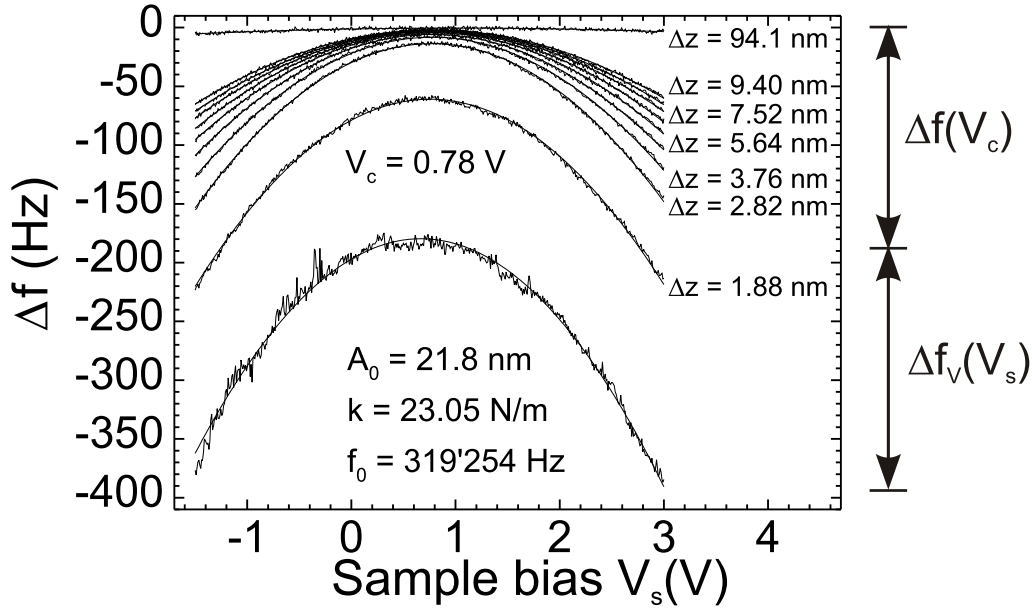


Abbildung 2.3: Spannungsabhängigkeit der Frequenzverschiebung Δf bei verschiedenen Abständen. Die tiefste Kurve wurde bei einem Abstand gemessen, wo ein Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe floss. Kurven mit $s < 1.5\text{nm}$ zeigen aufgrund der zusätzlichen kurzreichweitigen Wechselwirkung ein relativ grosses Rauschen. Bei den anderen Kurven spielen nur elektrostatische und VdW Kräfte eine Rolle.

ven mit unterschiedlichen Abständen bestätigt. Das Kontaktpotential zeigt im Bereich $s < 10\text{nm}$ keine Distanzabhängigkeit. Die erste $\Delta f(U_{Bias})$ Kurve wurde sehr nahe an der Oberfläche gemessen (bei $I_t = 7\text{pA}$). Diese Kurve zeigt die stärkste Spannungsabhängigkeit. Bei Abständen $s < 1\text{nm}$ wirken zusätzliche kurzreichweitige Kräfte auf die Spitze; diese erhöhen das Rauschen der jeweiligen Messungen.

Zur Untersuchung der elektrostatischen Distanzabhängigkeit wird die minimale Frequenzverschiebung $\Delta f(V_c)$ von $\Delta f(V_s = 3\text{V})$ abgezogen. Der Anteil der elektrostatischen Wechselwirkung kann an den verschiedenen Abständen extrahiert werden. An diese gemessenen Daten wird ein Potenzgesetz der Form $C(s + \Delta s)^m$ gefittet, dabei findet man als Offset $\Delta s = 6\text{nm}$ und als Exponent $m = -1.55$. Der Offset von $\Delta s = 6\text{nm}$ ergibt sich aus der Spitzengeometrie. Weil die Beiträge der elektrostatischen Wechselwirkung von den mesoskopischen Anteilen der Spitze kommen, gilt eine andere effektive Distanz als für die kurzreichweitigen Wechselwirkungen. Der unerwartete Exponent von $m = -1.55$ könnte vielleicht mit einem Modell gefrorener Ladungen an Spitze erklärt werden. Die Δf_V Kurve einer Punktladung (mit dem Kraftgesetz $F \sim C/z^2$) ergibt das beobachtete Potenzgesetz mit -1.5 als Exponent. Als simple Erklärung kann spekuliert werden, dass Ladungen an der Spitze während einer Oszillation gefroren sind, wobei die $V_s - V_c$ Abhängigkeit zeigt, dass sich diese Ladungen bei langsamen Änderungen von V_s oder s anpassen können. Aus experimenteller Sicht ist es interessant zu sehen, dass der langreichweitige Anteil der elektrostatischen Wechselwirkung durch Kompensierung des Kontaktpotentials $V_s = -V_c$ eliminiert wird.

2.3.2 Van der Waals Wechselwirkung

Zur Untersuchung der VdW Wechselwirkung wurde das Kontaktpotential kompensiert, in diesem Fall: $V_s = -V_c = 0.78V$. Frequenzdistanzkurven $\Delta f(s)$ wurden nach der in Abschnitt 1.1.5 beschriebenen Prozedur aufgenommen. Diese Kurven wurden jeweils mit einer Geschwindigkeit von $2nm/sec$ gemessen, die Abbruchbedingung war $\bar{I}_t = 7pA$. Nach Erreichen dieses Tunnelstroms wurde die Spitze von der Oberfläche zurückgezogen. Durch Vergleich zu früheren STM Untersuchungen [48] kann die kürzeste Distanz der Spitze zur Oberfläche mit $s = 0.3nm$ abgeschätzt werden.

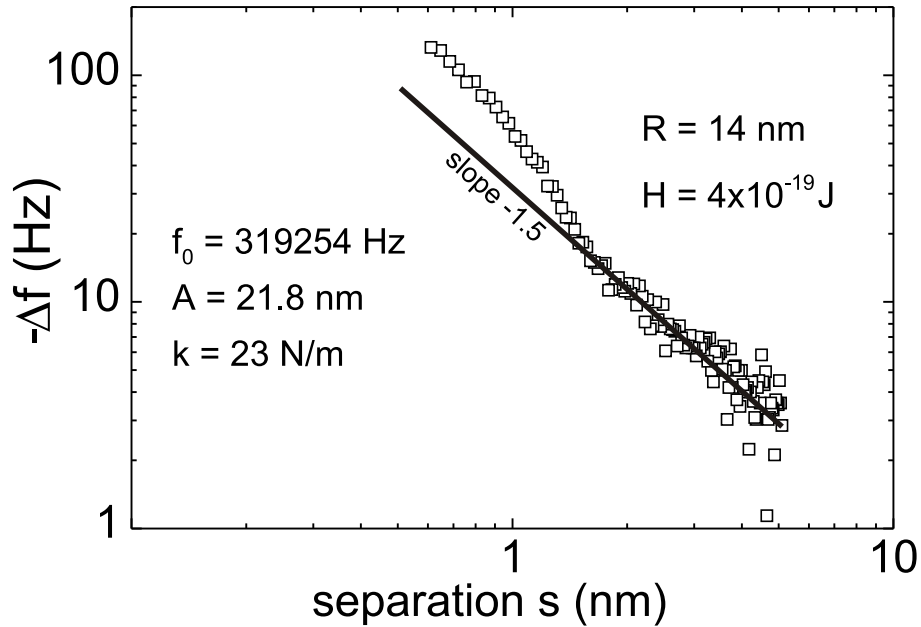


Abbildung 2.4: Fit an den VdW Anteil, mit der Annahme $\Delta f_{VdW} \propto \bar{s}^{-3/2}$ im Bereich zwischen 1 bis $6nm$ wo die kurzreichweitigen chemischen Kräfte vernachlässigt werden können. Der Kraftsensor wurde solange angenähert, bis ein mittlerer Tunnelstrom von $7pA$ gemessen wurde, danach wurde die Spitze zurückgezogen. Der beste Fit wurde mit $\bar{s} - s = 0.3nm$ erzielt.

Die Δf Kurve in Abb. 2.4 wurde mit kompensierter Spannung $V_s = -V_c$ aufgezeichnet; unter diesen Bedingungen wirken nur die VdW und die kurzreichweitigen chemischen Kräfte auf die Spitze. Bei grösseren Abständen ($\bar{s} > 1nm$) treten nur noch VdW Kräfte auf. Im Bereich $\bar{s} < R$ kann an die $\Delta f(s)$ Daten die Funktion (2.9) gefittet werden. Daraus ergibt sich ein Spitzenradius $R = 14nm$, bei Annahme einer Hamakerkonstanten von $4 \times 10^{-19} J$. Die Messwerte zeigen im Bereich $1nm < s < 5nm$ eine gute Übereinstimmung zur vorhergesagten Beziehung $\Delta f_{VdW} \sim \bar{s}^{-1.5}$. Im Bereich $s < 1nm$ zeigen die Messwerte eine signifikante Abweichung zur VdW Beziehung. Den Grund dafür liefert die zusätzliche kurzreichweitige Wechselwirkung.

2.3.3 Chemische Wechselwirkung

Im letzten Schritt wird die chemische Wechselwirkung durch Subtraktion des extrapolierten VdW Anteils von der totalen Frequenzverschiebung bestimmt: $\Delta f_{chem} =$

$\Delta f_{tot} - \Delta f_{VdW}$ (Abb. 2.5). Die Kurve Δf_{chem} zeigt einen abrupten aber kontinuierlichen Abfall bei einer Distanz von $s = 1.2nm$. In diesem Gebiet wachsen VdW und kurzreichweitige Beiträge ungefähr um die gleiche Grössenordnung. Dieses Verhalten hat Konsequenzen für die Regelung des Abstands. Laterale Änderungen des langreichweitigen VdW Anteils können den Regler beeinflussen. Die falschen Stufenhöhen bei dynamischen AFM Messungen (siehe Kapitel 4) liefern ein Beispiel dafür.

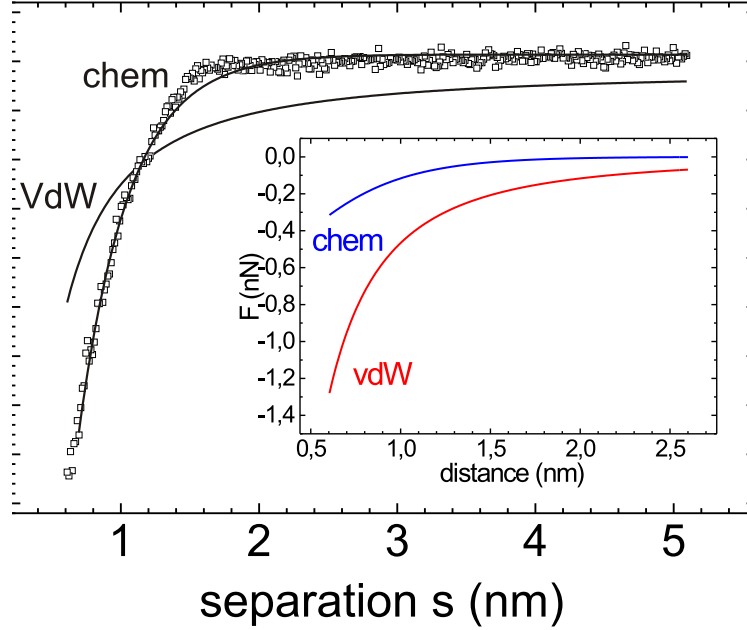


Abbildung 2.5: $\Delta f(s)$ Kurve nach der Subtraktion des extrapolierten VdW Anteils. Der exponentielle Fit an den zurückbleibenden Anteil $\Delta f_{chem} = \Delta f - \Delta f_{VdW}$ für $s < 1nm$ ergibt eine charakteristische Länge von $\lambda = 0.35 nm$ und ein Wechselwirkungspotential von $U_0 = 2.35 eV$. In dem eingeschobenen Graphen ist der Kraftanteil von VdW und Elektrostatik eingetragen.

Weil sich die Daten kaum unter das Minimum von Δf_{chem} erstrecken, wird nur der zweite, attraktive Term in der Gleichung (2.4) berücksichtigt. Daraus lässt sich für den Bereich $A \gg s$ folgende Formel aus (2.6) herleiten:

$$\Delta f_{chem} = -\frac{f_0}{kA} \frac{U_0}{\sqrt{\pi A \lambda}} \sqrt{2} \exp\left(-\frac{s-s_0}{\lambda}\right) \quad (2.10)$$

Aus dem Fit wurde die charakteristische Wechselwirkungslänge $\lambda = 0.34nm$ bestimmt: das Wechselwirkungspotential ergab $U_0 = 2.35eV$, mit der Annahme $s_0 = 0$. Weil U_0 nur durch den Faktor $\exp(s_0/\lambda)$ bestimmt werden kann, führt ein Fehler von $0.25nm$ in der vertikalen z-Position zu einer Unsicherheit mit Faktor 2. Der Wert von U_0 ist im Bereich für kurzreichweitige Wechselwirkungen zwischen einem einzelnen Atom auf der Spitze und auf der Cu(111) Oberfläche. Die charakteristische Wechselwirkungslänge λ ist überraschend grösser, als für kovalente [28] oder metallisch adhäsive Wechselwirkungen erwartet wurde [49]. Ähnliche Beobachtungen von unerwartet grossen charakteristischen Längen wurden ebenfalls auf Si(111) 7×7 [50, 19]

und Au(111) [51] festgestellt. Trotzdem können unabhängig von physikalischen Interpretationen die Kräfte $F_{VdW} = 1.08nN$ und $F_{chem} = 0.38nN$ in der nächsten Annäherung bei $s = 0.6nm$ für die Daten in 2.5 bestimmt werden.

2.4 Messungen auf Si(111) 7×7

Die Präparation des Si Kristalls verlief nach der konventionellen Prozedur [52]. Zuerst wurde die Probe in der Analysekommer während $15min$ auf 900° erhitzt, danach wurde sie während $30sek$ auf 1200° 'geflasht'. Schliesslich entstand nach dem langsamen Abkühlen die 7×7 rekonstruierte Oberfläche. Zur Entfernung der Oxidschicht des neu ins UHV eingeschleusten Kraftsensors wurden während des Abbildens ein paar Spannungspulse angelegt, bis ein Tunnelstrom floss. Dann konnte nach kurzer Zeit die rekonstruierte 7×7 Oberfläche atomar abgebildet werden.

Der Messverlauf der Δf Spektroskopie wurde aus Erfahrungen der ersten Messreihe auf Cu(111) bei der Ansteuerung des z-Piezos leicht optimiert. Die interessanten vertikalen Abstände liegen im Bereich $s < 20nm$. Mit Piezosensitivität von $2.45nm/V$ kann der Ausgang des Computers unverstärkt mit dem z-Piezo verbunden werden. Ohne Verstärkung werden für die gleichen Distanzen grössere Spannungen vom Computer ausgegeben; damit können Digitalisierungseffekte für kleine Abstände reduziert werden. Dieselben Digitalisierungseffekte treten beim Abbilden von kleinen Gebieten einer Oberfläche durch den Ebenenabgleich auf, weil der zusätzliche z-Offset vom Computer immer mit einem Faktor 12.8 verstärkt wird. Durch Anpassen der Verstärkung bei kleinen Bereichen können diese digitalen Artefakte eliminiert werden.

Auf einer flachen defektfreien Terrasse wurde Δf Spektroskopie mit verschiedenen, an die Oberfläche angelegten, elektrischen Spannungen durchgeführt. Die Spitze wurde $6nm$ zurückgezogen und dann langsam angenähert, bis im A_{exc} Kanal eine maximale Dämpfung von $20fW$ auftrat, und danach wieder von der Oberfläche zurückgezogen. Diese Prozedur wurde mit verschiedenen Spannungen durchgeführt. Während der gesamten Messreihe, bestehend aus 10 Kurven, kam es zu keinen Spitzenänderungen. Unmittelbar nach der letzten Kurve, wurde die Spitze wieder angenähert; sofort konnten die Atome mit gleicher Korrugation von $0.1nm$ wie vor der Kraftspektroskopie abgebildet werden.

In der Annahme, dass der minimale Abstand zwischen Spitze und Oberfläche beim Auftreten von atomarer Korrugation ca. $0.5nm$ beträgt [28], kann aus dem Vergleich zwischen der Frequenzverschiebung $\Delta f = -103Hz$, bei welcher die Oberfläche atomar abgebildet werden konnte, und der entsprechenden Δf Kurve die Distanz geeicht werden. Beim Abbruch der Δf Kurve befindet sich die Spitze um $0.35nm$ näher an der Oberfläche als bei der Abbildung. In den Abbildungen 2.6, 2.9, 2.10, 2.7 wird der Abstand s immer bezüglich dieser Distanzeichung angegeben.

Die mit kompensiertem Kontaktpotential $V_c = -0.89V$ aufgezeichnete Kurve wurde analog zu den Messungen auf Cu(111) in VdW und chemische Anteile aufgeteilt. Aus dem VdW Fit konnte der Spitzenradius $R = 11.6nm$ mit der Hamakerkonstante $H = 1.865 \times 10^{-19}J$ bestimmt werden. Aus dem Fit an den chemischen Anteil der Kurve $\Delta f_{chem} = \Delta f_{tot} - \Delta f_{VdW}$ ergeben sich die charakteristische Länge $\lambda = 0.16nm$ der kurzreichweitigen Wechselwirkung und das Wechselwirkungspoten-

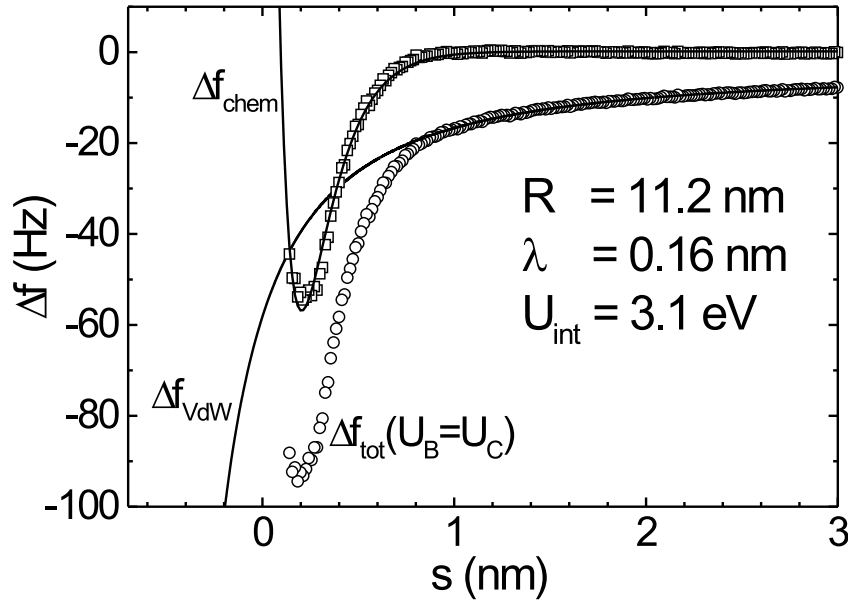


Abbildung 2.6: Separation von VdW und chemischer Wechselwirkung. Aus dem Fit an den langreichweitigen Teil der gemessenen Δf Kurve kann der Spitzenradius berechnet werden. Nach Abzug der extrapolierten VdW Wechselwirkung kann die charakteristische Wechselwirkungslänge λ und das Wechselwirkungspotential U_0 bestimmt werden.

tial $U_{\text{int}} = 3.14 \text{ eV}$.

Zwischen den ungesättigten Bindungen (*dangling bonds*) einer rekonstruierten Si(111) 7 × 7 Oberfläche und dem vordersten Spitzenatom werden starke kovalente chemische Bindungskräfte erwartet. Zahlreiche Abbildungen im dynamischen AFM Modus zeigen eine starke Korrugation, was ebenfalls auf grosse wirkende interatomare Kräfte schliessen lässt. Perez konnte mit quantenchemischen Rechnungen basierend auf der Dichte Funktional Theorie (DFT) verschiedene physikalische Parameter berechnen:

Die aus den Δf Spektroskopie extrahierten physikalischen Parameter der verschiedenen Wechselwirkungen können in die analytischen Kraftgesetze eingesetzt werden. Die verschiedenen Wechselwirkungen können als Funktion des Abstands geplottet werden.

Im Gegensatz zur Theorie für kleine Amplituden, in der die Frequenzverschiebung proportional zum Kraftgradienten ist $\Delta f \sim \frac{\partial F}{\partial z}$, verläuft die normalisierte Δf Kurve zwischen Potential- und Kraftkurve.

Alle spektroskopischen Messungen mit einem dynamischen AFM weisen verglichen mit theoretischen Modellen eine zu grosse charakteristische Länge auf. Die einzi-

	λ (nm)	V_0 (eV)	F_{Max} (nN)
tip - tip	0.086	3.094	-2.9
tip - RA	0.077	2.636	-2.7
tip - AA	0.076	2.273	-2.3

Tabelle 2.1: Charakteristische Länge, Wechselwirkungspotential und maximale Kraft. tip-RA zwischen Spitze und *restatom*, tip-AA zwischen Spitze und *adatom*

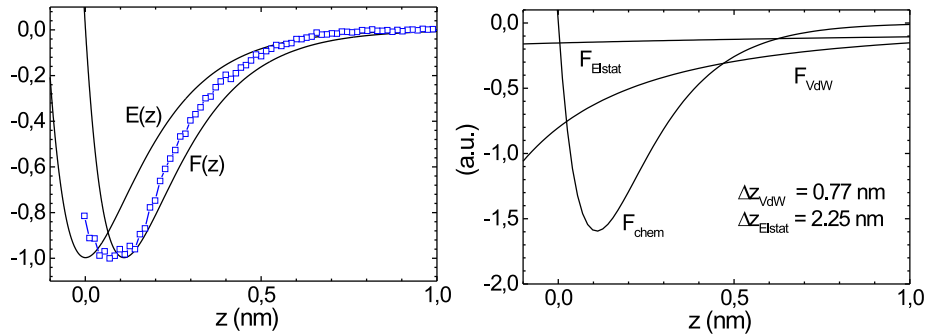


Abbildung 2.7: Links: Die Kraft, das Potential und die Frequenzverschiebung sind normalisiert aufgetragen. Die experimentell gemessene Kurve der Frequenzverschiebung liegt zwischen der Energie und der Kraft. Rechts: Aus den erhaltenen physikalischen Parametern können die verschiedenen Kräfte als Funktion des Abstandes eingezeichnet werden.

ge Ausnahme sind kürzlich durchgeführte Experimente bei tiefen Temperaturen [53]. Einerseits muss die Frage gestellt werden, wie genau die theoretischen Modelle mit der Wirklichkeit übereinstimmen. Gelten die theoretischen Annahmen, die prinzipiell von idealen, ungestörten Konfigurationen ausgehen? Und darf die komplizierte Wechselwirkung zwischen einer AFM Spitze, die ein kompliziertes Vielkörperproblem darstellt, mittels vereinfachten Paarwechselwirkungen approximiert werden. Auf der anderen Seite müssen natürlich auch die durchgeführten Experimente hinterfragt werden. Eine auf konstante Amplitude geregelte Spitzenoszillation ist auch mit der besten Elektronik nicht vollständig konstant. Eine kleine Ungenauigkeit der Amplitude bewirkt eine Änderung des minimalen Abstands und kann zu starken Effekten bei den exponentiellen Kraftgesetzen führen. Deshalb sollte in weiterführenden theoretischen Arbeiten der Einfluss von Fluktuationen der Amplitude über mehrere Perioden untersucht werden. Experimentell bedeuten grössere charakteristische Längen eine Art weichere Wechselwirkung, was die Distanzregelung vereinfacht.

2.4.1 Selbstkonsistente numerische Methode zur Kraftberechnung

U. Dürig hat eine auf Faltungen von linearen Operatoren basierende Methode entwickelt, mit der aus den Frequenzverschiebungen iterativ die Kräfte berechnet werden. Grundlage dieser Theorie ist die Annahme einer harmonischen Schwingung, deren Amplitude $A \gg \bar{s}$ ist.

In der Iteration wird aus Δf ein normalisierter Parameter c_{eff} , aus diesem eine Energie, und durch Ableiten eine Kraft berechnet. Diese Kraft liefert eine Korrektur zu c_{eff} . Es wird so lange iteriert, bis der Korrekturterm gegen Null geht [47]. Diese rein numerische Methode berechnet ohne Modellannahmen für die Spitze aus $\Delta f(z)$ Kurven direkt die Kräfte der Wechselwirkung; sie benötigt jedoch die Angabe der charakteristischen Wechselwirkungslänge λ . Als Voraussetzung für die Konvergenz der Iteration muss die Amplitude gegenüber der charakteristischen Wechselwirkung gross sein $A \gg \lambda$. Deshalb sollte diese Methode nur für den kurzreichweitigen Anteil der Wechselwirkung verwendet werden. In der Abbildung 2.8 wird die Methode von Dürig mit der Separationsmethode verglichen. Bei Abständen $z > 0.3 \text{ nm}$ stimmen die Resultate beider Methoden sehr gut überein. Bei kleineren Abständen zeigt die *Dürig*-Kurve signifikant höhere negative Kräfte. Die numerische Methode könnte anfälliger auf das erhöhte Rauschen Nahe der Oberfläche sein.

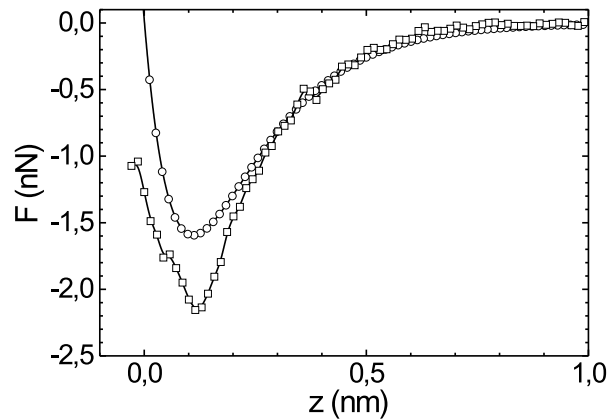


Abbildung 2.8: Kurzreichweitige chemische Kräfte zwischen Si-Spitze und Si-Oberfläche. \circ Kraft-Distanzkurve erhalten durch Separationsmethode. \square Kraft-Distanzkurve aus iterativer Methode von U. Dürig.

2.4.2 Anteil der Elektrostatischen Wechselwirkung

In einem weiteren Schritt wurde der elektrostatische Einfluss auf die Wechselwirkung untersucht. Die Beziehung $\Delta f \sim (V_s - V_C)^2$ zeigt wie auch bei Cu(111) keine Distanzabhängigkeit im Bereich $s < 10nm$ (Abb. 2.9). Durch Subtraktion zweier direkt hintereinander aufgezeichneter Δf Kurven mit verschiedenen angelegten elektrischen Spannungen wird der elektrostatische Anteil $\Delta f_V(\Delta V = 1.13V, s) = \Delta f(V_s = 2V) - \Delta f(V_s = 0.87V)$ extrahiert. Daraus kann direkt, ohne KPD Messungen bei verschiedenen Abständen, die Distanzabhängigkeit bestimmt werden. Aus dem Fit an ein Potenzgesetz der Form $\Delta f_V = A * (s + \Delta s)^r$ konnte der erwartete Exponent $r = 0.5$ verifiziert werden, für $\Delta s = 1.9nm$. Dieser Offset ist abhängig von der Form der Spitze und deren Ladungsverteilung. Die kurzreichweitige elektrostatische Wechselwirkung $s < 1nm$ ist wahrscheinlich eine Folge von halb gefüllten *dangling bonds*. Im Gegensatz zu den Messungen auf Cu(111) scheinen in diesem Fall die Ladungen in der Spitze nicht gefroren zu sein. Die verwendete Spitze wurde mit sehr vielen Spannungspulsen im UHV behandelt. Ausserdem wurden beim Abbilden mit dieser Spitze hohe Tunnelströme gemessen, was auf eine hohe elektrische Leitfähigkeit hindeutet.

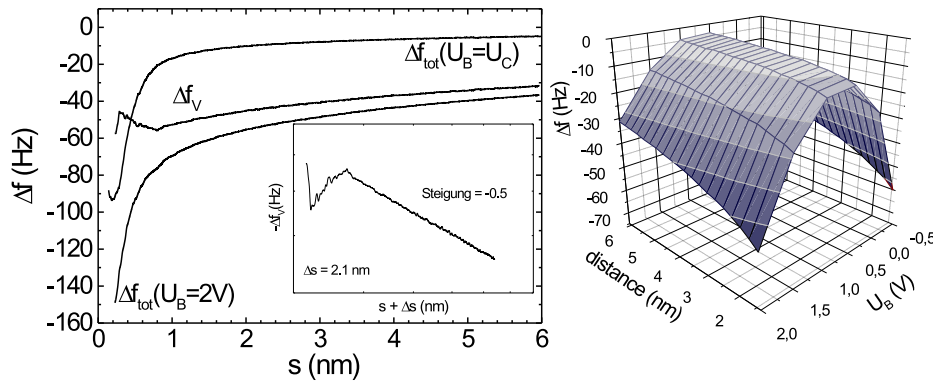


Abbildung 2.9: Elektrostatik: Aus zwei direkt nacheinander gemessenen Δf Kurven mit verschiedenen Spannungen kann der Anteil der elektrostatischen Wechselwirkung bestimmt werden. Links: Nach Abzug von $\Delta f(V_s = -V_C)$ von einer Kurve mit angelegter Spannung $V_s = 2V$ bleibt nur noch der elektrostatische Anteil Δf_V übrig. Der Anstieg bei kleinen Distanzen könnte ein Indiz für spannungsabhängige kurzreichweitige Kräfte sein. Die doppelt logarithmisch aufgetragene Kurve im eingeschobenen Graph bestätigt die theoretisch vorhergesagte $\Delta f_V \sim z^{-0.5}$ Beziehung. Rechts: Eine Schar von Δf Kurven mit verschiedenen Spannungen ist in einem 3-D Plot dargestellt. Die auch mit KPD gemessene Abhängigkeit $\Delta f \sim (V_s - V_C)^2$ ist deutlich sichtbar.

2.4.3 Das A_{exc} Signal

Zusätzlich zur Frequenz wurde immer auch die abgegebene Leistung gemessen $\Gamma(s)$. Ch. Loppacher konnte zeigen, dass die Dämpfung ebenfalls aus kurzreichweitigen und

langreichweitigen Anteilen besteht [26].

In der Abbildung 2.10 sind drei Dämpfungsdistanzkurven mit verschiedenen Probespannungen aufgezeichnet. Die drei Kurven zeigen einen steilen Anstieg der Dämpfung auf dem letzten Nanometer, bevor die Annäherung gestoppt wurde. Bei grösseren Abständen $s > 1\text{nm}$ wurden zusätzliche langreichweitige Anteile der Dämpfung beobachtet. Wie bei der Frequenzverschiebung wird auch bei der Dämpfung eine quadratische Abhängigkeit von der Probespannung beobachtet.

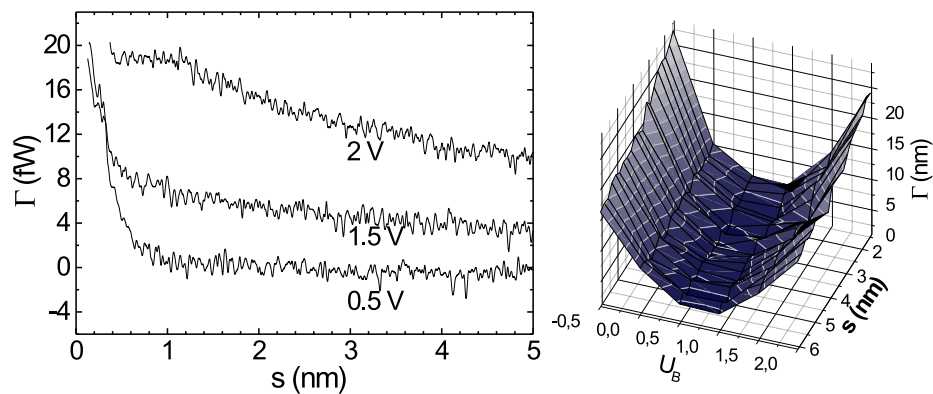


Abbildung 2.10: Zusätzlich zum Δf Signal wird immer auch das A_{exc} Signal aufgezeichnet. Links: Die bei verschiedenen Spannungen gemessenen A_{exc} Kurven zeigen einen langreichweitigen elektrostatischen Anteil der Dämpfung. Rechts: Im 3-D Plot ist die Spannungsabhängigkeit des Dämpfungssignals deutlich sichtbar.

2.5 Messungen auf Cu / NaCl

Auf einer heterogenen Oberfläche aus NaCl Inseln und unbedeckten Stellen von Cu(111) wurde die Wechselwirkung zwischen einer Si-Spitze und den atomar verschiedenen Bereichen der Oberfläche untersucht. Zusätzlich zu den unterschiedlichen Atomsorten können auf dieser Isolator / Leiter Oberfläche lokale elektrische Transporteigenschaften untersucht werden. Aufgrund lokal verschiedener elektrostatischer Kräfte können neue intelligente Distanzregler getestet werden. Diese Oberfläche wurde bezüglich Inselwachstum, atomarem Kontrast und unwirklichen Stufenhöhen sehr genau untersucht [29, 54, 30]. Auf NaCl / Al(111) als ähnlicher Oberfläche wurde untersucht, durch wieviele atomare Schichten von NaCl ein Tunnelstrom gemessen werden kann [55].

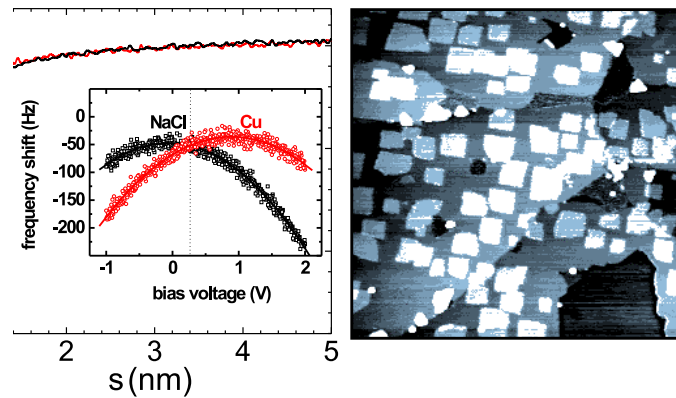


Abbildung 2.11: Links: Δf Kurven über einer unbedeckten Stelle Cu(111) und über einer Insel NaCl/Cu(111) mit $A = 3.1\text{nm}$, $f_0 = 156300\text{Hz}$, $k = 30\text{N/m}$. Die beiden Kurven wurden mit gleichem elektrostatischen Anteil bei einer Spannung $V_S = 0.3\text{V}$ gemessen. Dies ist der Schnittpunkt der entsprechenden KPD Messung (eingeschobener Graph). Rechts: NaCl Inseln auf einer Cu(111) Oberfläche ($460 \times 460\text{nm}$).

Zuerst wurde die Cu(111) Oberfläche durch einen Zyklus von *Ar-sputtern* und Heizen präpariert, bis die Oberflächenstruktur aus atomar glatten Terrassen und monoatomaren Stufen bestand. Danach wurde eine atomare Lage NaCl aufgedampft [56]. Mit dem dynamischen AFM konnten auf grosser Skala von $460 \times 460\text{nm}^2$ sowohl Stellen mit NaCl Inseln als auch Stellen mit atomaren Cu Stufen gefunden werden. Das Kontaktpotential zwischen der Spitze und den beiden Substanzen wurde mit der Kelvinmethode bestimmt ($V_C(\text{Cu}(111)) = -0.78\text{V}$, $V_C(\text{NaCl}/\text{Cu}(111)) = 0.21\text{V}$). Als Messspannung wurde nun der Schnittpunkt der zwei Kelvinmessungen (Abb. 2.11) gewählt, damit bei dieser Spannung $V_s = 0.3\text{V}$ der elektrostatische Anteil der Wechselwirkung für beide Materialien gleich wurde. Die zwei Kurven sind für $s > 1.4\text{nm}$ fast identisch. Erst aufgrund der kurzreichweitigen Wechselwirkung wird eine deutliche Abweichung bei kleineren Abständen sichtbar. Die Δf Kurve über der NaCl Schicht zeigt eine stärkere Wechselwirkung; deutlich erkennbar sind auch die Instabilitäten in der Nähe der Oberfläche. Livshits beschreibt in einem Modell einen reversiblen Prozess, bei dem sich Atome aus dem NaCl Film lösen können und eine neue Position zwischen Spitze und Oberfläche einnehmen [37]. Weil ein elektrostati-

scher Anteil der Wechselwirkung bei beiden Kurven vorhanden ist, kann zur Trennung der verschiedenen Kraftbeiträge der VdW Anteil nicht direkt abgezogen werden. Eine Abschätzung der totalen maximalen Kraft kann mit der Formel 2.7 durchgeführt werden. Dabei ergeben sich unter der Annahme einer gleichen charakteristischen Länge $\lambda = 0.35nm$ eine maximale Kraft $F_{Max} = 1.2nN$ auf Cu(111) und $F_{Max} = 4nN$ auf NaCl/Cu(111). Instabilitäten in den Kurven über NaCl traten bei Kräften von $2.2nN$ auf. Die maximalen Kräfte auf Cu(111) stimmen in der Grössenordnung mit den früheren Messungen überein.

2.6 Minimal detektierbare Kraft

Bei jedem Mikroskop stellt sich die interessante Frage nach der Auflösungsgrenze. Im Fall eines Kraftmikroskopes ist die maximale Auflösung durch die minimal detektierbare Kraft bestimmt. Diese wird im Wesentlichen durch das thermische Rauschen z_{th} des Kraftsensors beeinflusst. Im dynamischen Modus gilt für die oszillierende Spitze folgende Gleichung $z(t) = (z_0 + z_{th} * \cos(w_0t + z_{th}/A_0))$, dabei wird ein Amplitudenrauschen und ein Phasenrauschen berücksichtigt.

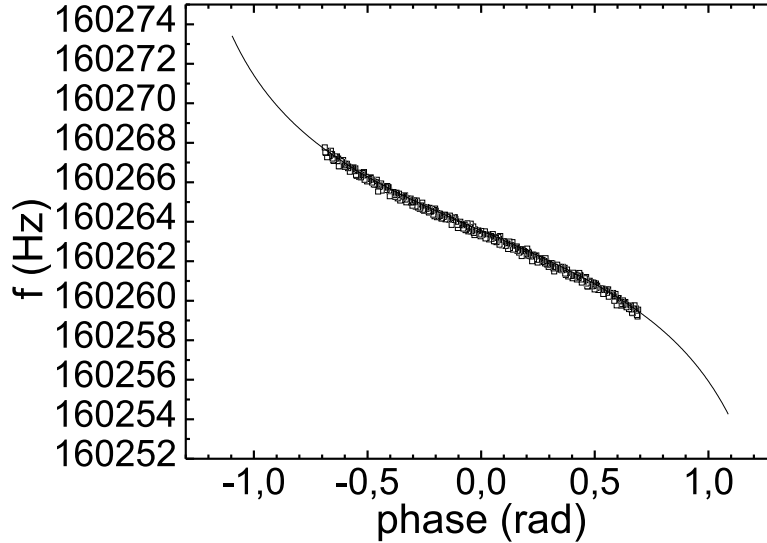


Abbildung 2.12: Frequenzphasen Kurve zur Bestimmung des Q-Werts eines freischwingenden Cantilevers $f = f_0(1 - \frac{1}{2Q} \times \tan(\phi))$.

Für den Fall, dass der Kraftsensor an der Resonanzfrequenz angeregt wird $f = f_0$, gilt die Gleichung für das thermische Rauschen:

$$\beta_{Rauschen} = z_{th} = \sqrt{\frac{2k_B T Q}{k \omega_0}} \quad (2.11)$$

Aus den Parametern der Messung, die bei der Spektroskopie auf der Si Oberfläche benutzt wurden ($f_0 = 160300$, $k = 27N/m$, $A = 11.3nm$, $T = 300K$, $Q = 16118$), kann ein thermisches Rauschen von $z_{th} = 2.2pm\sqrt{Hz}$ berechnet werden.

Das Phasenrauschen kann durch $\Delta\beta_{Rauschen} = \frac{z_{th} \times \sqrt{B}}{A_0}$ bestimmt werden und beträgt $\Delta\beta_{Rauschen} = 3.4 \times 10^{-30}$ für eine Bandbreite von $B = 300Hz$. Daraus kann aus der Frequenzphasen Beziehung das Frequenzrauschen abgeschätzt werden, wobei $\frac{\partial f}{\partial \phi}|_{f_0} \cong -\frac{f_0}{2Q}$ ist. Daraus ergeben sich $\Delta f_{Rauschen} = \beta_{Rauschen} \frac{f_0}{2Q}$ und für die betrachteten Parameter $\Delta f_{Rauschen} = 16.9mHz$

Die kleinste detektierbare kurzreichweitige Kraft kann anhand der Formel (2.7) aus dem Frequenzrauschen bestimmt werden. Mit

$$F_{Min} = \frac{\Delta f_{Min}}{f_0} k A_{Min} \sqrt{\frac{2\pi A_{Min}}{\lambda}}$$

kann aus dem benutzten Parameter und einer charakteristischen Wechselwirkungslänge $\lambda = 0.15nm$ die minimal detektierbare Kraft $F_{Min} = 0.61pN$ ausgerechnet werden.

Die analytische Formel für eine minimal detektierbare Kraft beim dynamischen AFM kann nach dem oben beschriebenen Vorgang hergeleitet werden:

$$F_{Min} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2Bk_B T k A}{f_0 \lambda Q}} \quad (2.12)$$

Kapitel 3

Vergleich von dynamischem STM mit dynamischem AFM

Um eine neue Methode mit einer etablierten Methode vergleichen zu können, muss ein wohldefiniertes, bekanntes Objekt vorhanden sein, auf das die Methode angewendet werden kann. Seit der erfolgreichen direkten Abbildung der Si(111) 7×7 dient diese Oberfläche als Standardprobe zum Testen neuer Geräte und neuer Messmethoden. Im folgenden Teil dieser Arbeit werden anhand von Messungen der Si(111) 7×7 Oberfläche die Kontrastmechanismen der neuen dynamischen Messmethoden untersucht.

Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur; diese ist bestimmt durch die Rehybridisierung der vier atomaren $3s^2 3p^2$ Orbitale von Si zu vier sp^3 Hybridorbitalen mit einer symmetrischen, tetraedrischen Struktur. Die Energie dieser Orbitale ist zu Bändern verbreitert: dem vollständig mit Elektronen gefüllten Valenzband und dem unbesetzten Leitungsband. Diese für Halbleiter charakteristischen Bänder sind durch eine Energielücke voneinander getrennt.

Beim Erzeugen einer (111) Fläche weist jedes Atom dieser Oberfläche ein halbgefülltes sp^3 Orbital auf. Diese *dangling bond* Zustände liegen innerhalb der Energielücke.

Durch Spalten erzeugte (111) Flächen von Si bilden eine 2×1 Rekonstruktion. Gestattet man einen Materialtransport, also Diffusion an der Oberfläche (z. B. durch Tempern), bildet sich für Si(111) eine 7×7 Rekonstruktion, die die energetisch günstigere Struktur ist.

R. E. Schlier [57] entdeckte 1959 an *low-energy electron diffraction* (LEED) Messungen auf einer Si(111) Oberfläche, die auf $1173K$ erhitzt wurde, eine 7×7 Überstruktur. Mittels einer Vielzahl von verschiedenen Modellen versuchte man während eines Vierteljahrhunderts die atomare Struktur der rekonstruierten Einheitszelle aufzuklären. Trotz intensiver Untersuchungen mit LEED und *reflection high-energy electron diffraction* (RHEED) konnte die atomare Struktur der Einheitszelle nicht entschlüsselt werden. Ein Grund dafür liegt in der riesigen Einheitszelle, welche bei Berücksichtigung der obersten zwei Schichten 98 Atome enthält. Erst als Binnig und Rohrer [2] 1983 die Einheitszelle im realen Raum mit dem STM abbilden konnten, entstanden neue Aktivitäten auf diesem Gebiet, um endlich das grosse Geheimnis der geometrischen Struktur der Si(111) Oberfläche zu lösen. Takayanagi [58] konnte 1985 mit

zusätzlichen *transmission electron diffraction* (TED) Experimenten ein *dimer-atom-stacking fault* (DAS) Modell aufstellen. Dieses 3-D Modell mit einer rhombischen Einheitszelle beschreibt die geometrische Struktur und erklärt zusätzlich die speziellen Eigenschaften der elektronischen Zustände der rekonstruierten Oberfläche. Die (111) Oberfläche von Germanium (Ge), dem nächsten Element in der IV Spalte des Periodensystems, zeigt eine 2×8 Rekonstruktion. Takayanagi [59] fand einen allgemeinen Mechanismus für beide Rekonstruktionen, wobei der Antrieb in einer Reduktion der Anzahl *dangling bonds* besteht. Bei der Si(111) 7×7 Einheitszelle existieren nur noch 19 *dangling bonds* oder 39% der 49 *dangling bonds* der nicht rekonstruierten Oberfläche.

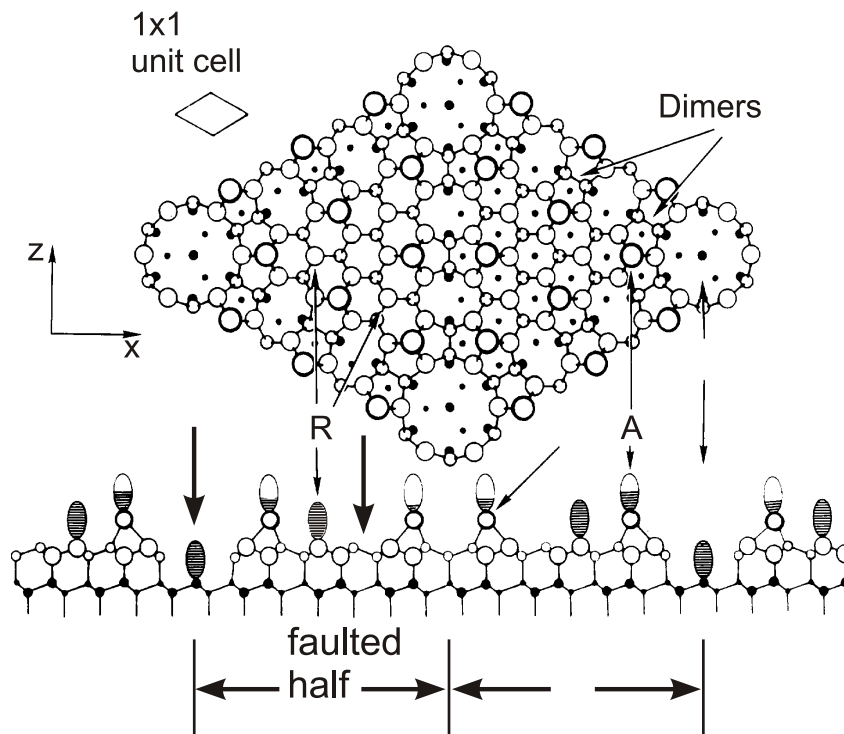


Abbildung 3.1: *dimer-atom-stacking fault* Modell. Die 7×7 Einheitszelle ist unterteilt in zwei dreieckige Teilzellen. In der obersten Schicht einer solchen Teilzelle sitzen 6 *adatoms* (dicke grosse Kreise). Am Rand bilden sich Dimerreihen (jeweils drei Dimerbindungen). An den Ecken der rhombischen Einheitszelle befinden sich die *corner holes*. Über jedem *corner hole* und über jedem *restatom* befindet sich ein gefülltes *dangling bond*; über den *adatoms* befinden sich halbgefüllte Zustände.

Die rhombische Einheitszelle (Abb. 3.1) enthält in der obersten Schicht 12 *adatoms* (A). An den 4 Ecken befindet sich je eine Leerstelle; diese wird mit *corner hole* (CH) bezeichnet. Zwischen den *adatoms* befinden sich in der zweiten Schicht 6 *restatoms* (R). Die kürzere Diagonale unterteilt die rhombische Einheitszelle in zwei dreieckige Teilzellen mit regelmässiger Stapelung der zweitobersten Schicht, wobei die linke Teilzelle mit gefalteter Sequenz gestapelt ist. 19 *dangling bonds* pro Einheitszelle befinden sich jeweils auf den 12 *adatoms*, auf den 6 *restatoms* und auf dem Atom im *corner hole*. Auch die elektronischen Eigenschaften waren, wie die geome-

trische Struktur, ein viel diskutiertes und umkämpftes Feld. Dabei lieferten Photoemissionsspektroskopie und inverse Photoemissionsspektroskopie Informationen über die besetzten und unbesetzten Zustände. Hamers [60, 61] konnte anhand von Tunnel-spektroskopieexperimenten zeigen, dass die *dangling bonds* über den *adatoms* halb gefüllt sind und am Fermi-niveau liegen. Im Gegensatz dazu befinden sich die anderen *dangling bonds* bei $-0.8eV$ und werden daher als vollständig gefüllt betrachtet. Die halb gefüllten *dangling bonds* liefern eine Erklärung des metallischen Charakters der (7×7) Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Fermikante ist stark an das schmale halb-gefüllte Band der Oberflächenzustände der *dangling bonds* gepinnt [62]. Folglich kann ein externes elektrisches Feld nicht unter die Oberflächenschicht eindringen, ausser in der Nähe von Defekten, an denen die Dichte der Oberflächenzustände geringer ist.

Bei der Interpretation der ersten STM Experimente konnte auf die Pionierarbeiten von J. Frenkel zurückgegriffen werden [63]. Er konnte den Tunnelstrom zwischen zwei Metallen, die durch Vakuum oder eine Oxidschicht voneinander getrennt sind, anhand der Quantenmechanik voraussagen. Bardeen [64] entwickelte daraus einen Formalismus, bei dem der Tunnelstrom anhand einer leichten Überlappung von Wellenfunktionen zweier Metalle beschrieben wird:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu - eV)]\delta(E_\mu - E_\nu) |M_{\mu\nu}| \quad (3.1)$$

Wobei $f(E)$ die Fermifunktion ist und $M_{\mu\nu}$ eine Tunnelmatrix im Transferhamiltonian darstellt.

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{s} \times (\Psi_\mu^* \vec{\nabla} \Psi_\nu - \Psi_\nu \vec{\nabla} \Psi_\mu^*) \quad (3.2)$$

Die Tunnelmatrix entspricht der Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangs- in den Endzustand. Beim eindimensionalen Fall und unter Annahme einer rechteckigen Tunnelbarriere kann (3.1) vereinfacht werden:

$$I \propto \sum |\Psi_\mu^0|^2 |\Psi_\nu^0|^2 \exp(-2\kappa s) \quad (3.3)$$

Die Grössen $|\Psi_\mu^0|^2$ und $|\Psi_\nu^0|^2$ entsprechen den Zustandsdichten an der Oberfläche der Elektroden. Der Bardeenformalismus lässt sich auf den dreidimensionalen Fall erweitern; dabei ist der Tunnelstrom eine Funktion der lokalen Zustandsdichte der Oberfläche und der Spitze an der Fermikante. Deshalb sind STM Experimente empfindlich auf die *local density of states at the fermi energy* (LDOS).

Bei negativ angelegter Probespannung tunneln die Elektronen aus den besetzten Zuständen der Oberfläche in die Spitze. Umgekehrt tunneln bei positiven Spannungen die Elektronen aus der Spitze in freie Zustände der Oberfläche. Bei $+2V$ wird dabei die geometrische Struktur der Si(111) 7×7 Oberfläche abgetastet. Durch Variation der angelegten Spannung (*current imaging tunneling spectroscopy* (CITS)) können Oberflächenzustände untersucht werden und ihre genaue Position auf der Oberfläche bestimmt werden. Die elektronischen Zustände bei $-0.35eV$ und $+0.05eV$ stammen von den 12 *adatoms*, wobei die Zustände bei $-0.7eV$ von den *restatoms* stammen. Schliesslich wird der Zustand bei $-1.75eV$ den Bindungen aus tieferen Schichten zugeschrieben [65].

3.1 Dynamisches STM auf Si(111) 7×7 Terrassen

Analog zum konventionellen STM wird beim dynamischen STM ein zeitgemittelter Tunnelstrom konstant gehalten. Dieser ist nach der Gleichung 3.1 eine Funktion des Abstandes und ebenfalls eine Funktion der Zustandsdichte der Spitze und der Oberfläche.

Anstelle einer metallischen Wolframspitze wird ein mikrofabrizierter Kraftsensor aus p-dotiertem Silizium ($0.1 - 0.2 \text{ ohm/cm}$) verwendet. Die Interpretation dieser Experimente erweist sich als nicht trivial, da die elektronische Struktur einer halbleitenden Siliziumspitze sehr komplex aufgebaut ist. Chen [66] beschreibt die Schwierigkeiten, aus den Daten eines STM Experiments zwischen Zuständen an der Spitze und auf der Oberfläche zu unterscheiden. Zusätzlich hängen die langreichweitigen Kräfte zwischen Oberfläche und Sensor stark von der geometrischen Form der Spitze ab. Trotz dieser Vorbehalte konnte die geometrische Struktur der rekonstruierten Si(111) 7×7 Oberfläche vollständig abgebildet werden. Um Informationen über die Variation verschiedener Eigenschaften auf der atomaren Skala zu erhalten, die stark vom Überlappen der elektronischen Zustände abhängen, erscheint es sinnvoll, die Kräfte, welche auf die Spitze wirken, gleichzeitig mitzumessen. Der Frequenzkanal liefert Information über die wirkenden Kräfte beim Betrieb im dynamischen STM Modus. Zusätzlich liefert das Anregungssignal Informationen über die an die Oberfläche abgegebene Energie [26].

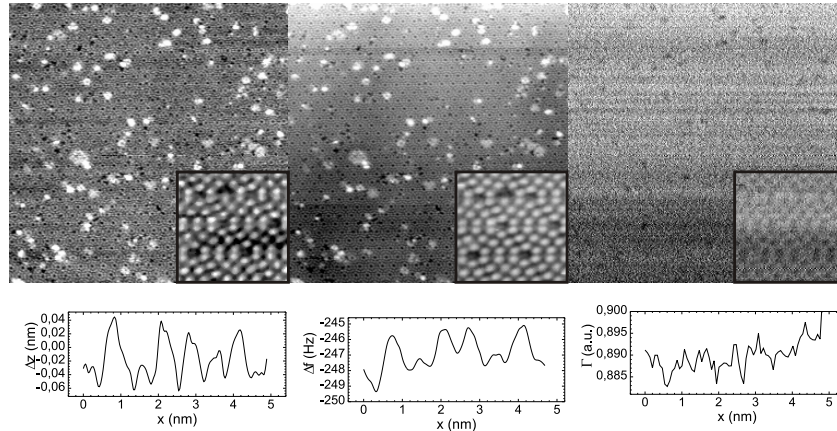


Abbildung 3.2: Dynamisches STM auf einer flachen Si(111) 7×7 Terrasse. Links: Topographie; Mitte: Frequenzverschiebung; Rechts: Anregungssignal. Im z-Regler Signal (Topographie) und bei der Frequenzverschiebung sind die vier *adatoms* entlang der längeren Diagonalen deutlich erkennbar. Zusätzlich erscheint zwischen *corner*- und *centeradatom* eine kleine Erhöhung an der Stelle des *restatom*. ($\bar{I}_t = 11 \text{ pA}$, $f_0 = 281310 \text{ Hz}$, $A = 21 \text{ nm}$, $k = 20.8 \text{ N/m}$, $V = 2 \text{ V}$)

In Abb. 3.2 wird eine flache $63 \text{ nm} \times 63 \text{ nm}$ Terrasse abgebildet. Die 12 *adatoms* und die 4 *corner holes* einer Einheitszelle sind deutlich sichtbar. Eine grosse Anzahl von fehlenden *adatoms* ist erkennbar; zusätzlich adsorbieren viele Moleküle in kleinen Clustern (Sauerstoff oder Kohlenstoff) an verschiedenen Positionen auf der Oberfläche.

Im Frequenzkanal erscheint die typische 7×7 Struktur klarer als in der Topographie. Speziell die Stellen, an denen nur einzelne Atome adsorbiert sind, können präziser analysiert werden. Die bevorzugten Positionen befinden sich auf den *corner atoms* oder am Rande grösserer Fehlstellen der obersten Schicht. Bei grösseren Clustern zeigen sich zwei Typen: erstens diffuse Gebiete, unter denen die Struktur der Si Oberfläche immer noch erkennbar ist, und zweitens sehr helle Gebiete, bei denen die Spitze sehr stark zurückgezogen wird. Eine Ursache für die starken topographischen Erscheinungen könnten lokale Änderungen der Tunnelbarriere sein.

In der rechten unteren Ecken der drei Kanäle in Abbildung 3.2 ist ein $5 \times 5 \text{ nm}^2$ grosses, defektfreies Gebiet vergrössert dargestellt. Die bessere Qualität des Frequenzkanals ist noch offensichtlicher. Ein heller Kontrast im Frequenzkanal bedeutet eine kleinere negative Frequenzverschiebung. Die *adatoms* erscheinen heller als die anderen Stellen; somit ist an dieser Position die totale negative Frequenzverschiebung minimal. Dies scheint im Widerspruch zu den Rechnungen von Perez zu stehen, in denen über den *adatoms* die grössten und attraktivsten Kräfte auftreten. Dabei muss beim dynamischen STM Modus berücksichtigt werden, dass die Spitze über jedem *adatom* zurückgezogen wird; diese Abstandsänderungen beeinflussen zusätzlich die Frequenzverschiebung. Die atomare Korrugation von 0.1 nm kann mit $\Delta f(z)$ Kurven für die gleichen physikalischen Parameter verglichen werden. Daraus ergibt sich eine maximale mögliche Variation von 4 Hz , was jedoch den Widerspruch noch nicht vollständig klärt. Eine alternative Erklärung für die beobachtete Kontrastumkehrung könnte ein Vorzeichenwechsel des Gradienten der Frequenzverschiebung über den *adatoms* liefern. An der Position der *corner holes* befindet sich die Spitze in einem Distanzbereich rechts des Minimums. Fährt die Spitze, geregelt auf einen konstanten Tunnelstrom, hingegen über ein *adatom*, könnte sie in den Distanzbereich links des Minimums der Frequenzverschiebung eindringen. Trotzdem würde sie sich bezogen auf das Wechselwirkungspotential immer noch im attraktiven Bereich befinden (Abb. 2.7). Bei simultanen Messungen von Tunnelstrom und Frequenzverschiebung wurde experimentell gezeigt, dass der Tunnelstrom leicht links des Minimums bei $\Delta f(z)$ Kurven zu steigen beginnt [19].

Im dritten Kanal wurde das U_{exc} Signal gemessen. Erst im $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ Ausschnitt erscheinen die *adatoms* leicht dunkler. Aufgrund der relativ grossen Amplitude und des riesigen Q-Wertes ist der Energieverlust pro Zyklus im Verhältnis zur potentiellen Energie des schwingenden Sensors sehr klein.

Die Profile in Abbildung 3.2 wurden entlang der längeren Diagonalen einer Einheitszelle für alle drei Kanäle dargestellt. Im Profil der Topographie erkennt man deutlich die vier *adatoms*; dazwischen befinden sind zwei kleine Peaks an den Positionen der *restatoms*. Das Profil der Frequenz zeigt ebenfalls eine höhere Qualität. Auch hier sind die zusätzlichen Peaks an den Positionen der *restatoms* sichtbar. Die atomare Variation der Frequenzverschiebung stammt ausschliesslich aus der kurzreichweitigen Wechselwirkung. Daraus kann mit der Formel (2.7) und mit $\lambda = 0.16 \text{ nm}$ die Änderung der kurzreichweitigen chemischen Kraft auf $F_{chem} = 0.18 \text{ nN}$ abgeschätzt werden. Das entspricht sehr genau den molekulardynamischen Rechnungen von A. Abdurixit [67]. Er erhielt für die Variation der Kraft $F = 0.2 \text{ nN}$ beim Abstand von $s = 0.5 \text{ nm}$.

In Abbildung 3.3 ist ein $16 \times 16 \text{ nm}^2$ Bereich mit einem konstanten Tunnelstrom von $\bar{I}_t = 18 \text{ pA}$ aufgezeichnet worden. Dieser mittlere Tunnelstrom entspricht einem

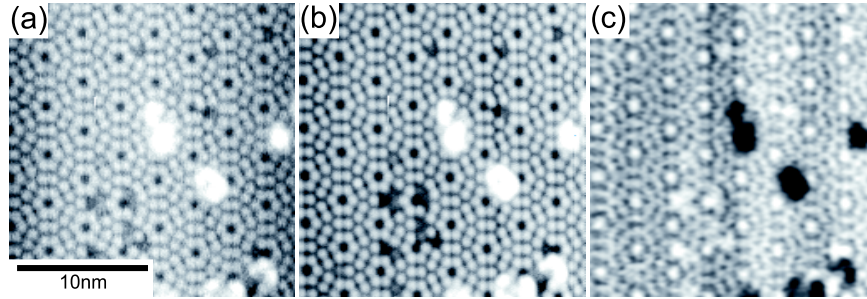


Abbildung 3.3: Dynamisches STM ($16 \times 16 \text{nm}^2$) auf einer Si(111) 7×7 Terrasse. ($\bar{I}_t = 18 \text{pA}$, $f_0 = 281310 \text{Hz}$, $A = 21 \text{nm}$, $k = 20.8 \text{N/m}$, $V = 2 \text{V}$). Verunreinigungen und fehlende Atome sind in allen drei Bildern sichtbar. (a) Vertikale Spitzenverschiebung (z-Regler Ausgang), (b) simultan aufgenommene Frequenzverschiebung Δf , die von -251 zu -243Hz zwischen *adatoms* und *corner holes* variiert; (c) simultan aufgezeichnete Anregungsspannung U_{exc}

statischen Tunnelstrom von $I_t = 0.52 \text{nA}$ bei einer konventionellen STM Messung ($I(z) = \bar{I}_t(z, A) \sqrt{2\pi A / \lambda_t}$). Im Topographiebild erscheinen die *adatoms* gegenüber den *corner holes* um 0.2nm erhöht; diese Korrugation stimmt mit STM Messungen mit einem DC Strom $I_t \sim 1 \text{nA}$ überein [2, 60]. Das Frequenzbild zeigt den gleichen atomaren Kontrast; die *adatoms* erscheinen verglichen mit der Topographie wiederum viel schärfer, weil gegenüber der vorangegangenen Messung der Setpoint des z-Reglers erhöht wurde. Dadurch erscheint auch der atomare Kontrast verstärkt; dies ist speziell im U_{exc} Kanal erkennbar. Die *adatoms* erscheinen dort dunkel und die *corner holes* leuchten hell; dies lässt eine erhöhte Dämpfung des schwingenden Sensors über den *corner holes* und eine reduzierte Dämpfung über den *adatoms* vermuten. Es bleibt jedoch zu beachten, dass dieses Signal durch die vertikale z-Bewegung, welche den Tunnelstrom I_t konstant hält, beeinflusst sein kann. Dieses Phänomen wurde zuerst bei Tunnelsspektroskopie Experimenten gefunden [68], danach wieder übersehen und schliesslich bei SNOM Messungen erneut gefunden [69]. Es tritt immer dann auf, wenn ein Steuerparameter (z-Distanz, *shear force*) auf einer kleinen Skala variiert. Das gemessene Signal (Tunnelstrom, optische Transmission oder Reflexion) zeigt dann die gleiche Variation. Um diesen Effekt zu vermeiden, kann die Oberfläche schneller abgetastet oder mit konstanter Höhe gemessen werden. Trotzdem steigt die Dämpfung im Distanzbereich, in dem in den anderen Kanälen der atomare Kontrast erscheint, steil an (Abb. 2.10). Dies ist immer noch ein Indiz dafür, dass ein echter atomarer Kontrast im U_{exc} Kanal abgebildet wird, was später auch experimentell gezeigt wird (Abbildung 3.6).

Die Elektronen tunneln bei negativen Probespannungen aus den gefüllten Zuständen der Oberfläche in die freien Zustände der Spitze. In klassischen statischen STM Messungen bei negativen Spannungen unterscheidet sich die gefaltete von der nicht gefalteten Hälfte der Einheitszelle um $\Delta z = 20 \text{pm}$ [70]. Der Hauptanteil des Tunnelstroms stammt aus den partiell gefüllten *dangling bonds* über den *adatoms* der Oberfläche. In der Abbildung 3.4 wurde eine Spannung von $V = -3 \text{V}$ angelegt. Der z-Regler (Topographie) zieht den Sensor deutlich über den Dimerreihen zurück, welche hell erscheinen. In der Abbildung 3.5 (a) sind die ersten drei Lagen der rekonstruierten Si(111)

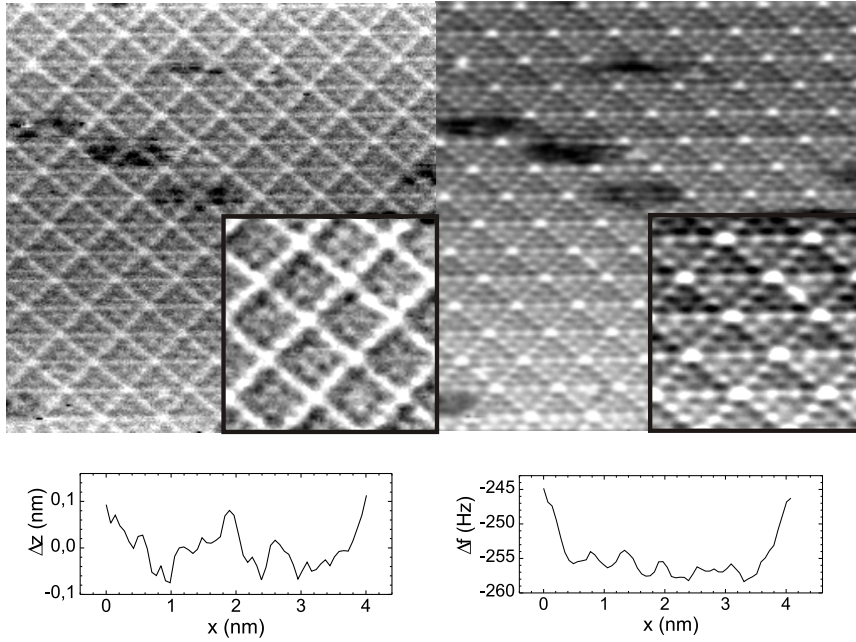


Abbildung 3.4: Dynamisches STM bei negativer Probespannung. Links: Topographie, *corner holes* und Dimerreihen scheinen erhöht. Rechts: Im Frequenzbild sind *adatoms* dunkel, wobei sich die *adatoms* der gefalteten Hälfte leicht von der anderen Hälfte unterscheiden. ($\bar{I}_t = -5\text{pA}$, $f_0 = 156675\text{Hz}$, $A = 23.3\text{nm}$, $k = 26.6\text{N/m}$, $V = -3.7\text{V}$, $\bar{F} = 1.01\text{nN}$)

Oberfläche dargestellt, daneben in (b) sind nur die Atome mit Dimerbindung schematisch dargestellt. In 3.5 (c) sind die zwölf *adatoms* der obersten Schicht mit halbgefüllten *dangling bonds* eingezeichnet. Fast kein Kontrastunterschied ist zwischen den *adatoms* erkennbar. Dieses Hervorheben der Dimerreihen könnte ein elektronischer Effekt sein, welcher von den gefüllten Oberflächenzuständen stammt. Der kleine Setpoint von $\bar{I}_t = 5\text{pA}$ deutet auf einen grösseren Abstand hin; bei weiterer Erhöhung des Setpoints wurde jedoch die z -Regelung instabil. Im Gegensatz zu Messungen mit positiven Spannungen unterscheidet sich hier die Topographie vom Frequenzsignal.

Die hellen *corner holes* im Frequenzbild sind erkennbar, die *adatoms* erscheinen dunkel. Ein Unterschied zwischen den beiden Hälften der Einheitszelle ist sichtbar. Aus dem Profil entlang der langen Diagonale kann ein Unterschied der Frequenzverschiebung zwischen *adatoms* der verschiedenen Ebenen von ca. 1Hz gemessen werden. Dies ergibt nach der Formel (2.7) eine unterschiedliche Kraft zwischen *adatoms* der einen und der anderen Hälfte von $F_{Max} = -0.12\text{nN}$. Es bleibt zu bemerken, dass bei dieser Messung die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und *adatoms* attraktiv ist, im Gegensatz zu allen Messungen mit positiv angelegter Spannung. Dies könnte ein Indiz für einen zusätzlichen elektrostatischen Beitrag zur kurzreichweitigen Wechselwirkung sein. Das Anlegen von Spannungen ändert das Fermi-niveau; damit werden auch die gepinnten *dangling bond* Zustände beeinflusst. Bei negativen Spannungen werden zusätzliche Ladungen an die Oberfläche gebracht, was die lokale Ladungsdich-

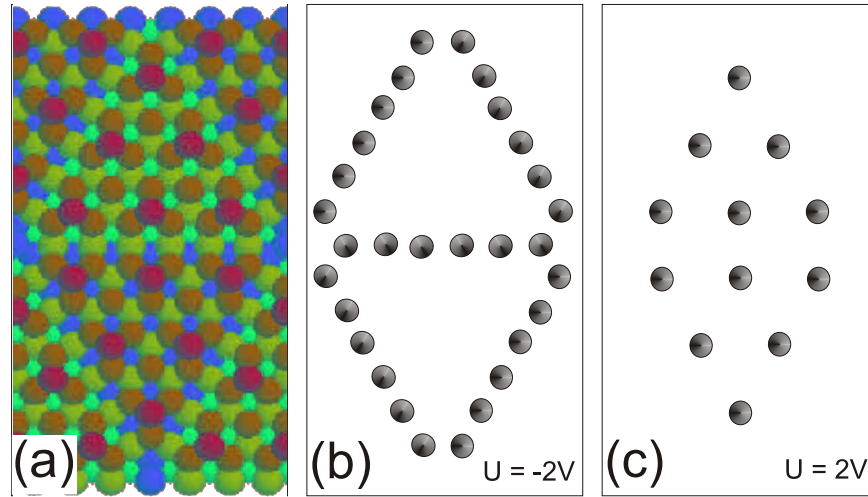


Abbildung 3.5: (a) Modell der obersten vier Schichten der Si(111) 7×7 Ebene (Molekulardynamikrechnungen von A. Abdurixit); (b) Dimerreihen entlang der dreieckigen Teilzellen, zwei benachbarte Atome bilden jeweils eine Dimerbindung; (c) Position der *adatoms* in der obersten Schicht der Einheitszelle, welche den Tunnelstrom I_t konstant hält.

te verändern und zu zusätzlichen kurzreichweitigen elektrostatischen Effekten führen könnte.

Das Abbilden bei Raumtemperatur mit konstanter Höhe erweist sich als besondere experimentelle Herausforderung. Erstens wird die Schiefelage der Probe durch das Scanprogramm angeglichen. Zusätzlich wird der gleichmässige z -Drift korrigiert, so dass der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche möglichst konstant bleibt. Im ersten Teil einer solchen Messung wird der Abstand mit der Regelung des Tunnelstroms \bar{I}_t konstant gehalten. Nach ein paar Zeilen im dynamischen STM Modus kann der z -Regler ausgeschaltet werden. Beim Abbilden mit konstanter Höhe variiert sowohl die Frequenzverschiebung als auch das U_{exc} Signal (Abbildung 3.6).

Beim Profil (1) entlang der kurzen Diagonalen der Einheitszelle wurde die Frequenzverschiebung und die Anregung U_{exc} mit z -Regelung aufgezeichnet. Wie bei den vorangegangenen Messungen variieren beide Kanäle mit atomarer Periodizität. Das Profil (2) wurde mit angehaltenem Regler aufgenommen. Das Frequenzsignal entspricht dem Signal bei (1), ausser dass die Minima über den *corner holes* nicht so tief sind. Weil die Spitze mit konstanter Höhe und nicht dem geometrischen Profil entlang fährt, ist der Abstand zwischen dem vordersten Spitzenatom und dem *corner hole* grösser als mit z -Regelung; deshalb ist die Variation der Frequenz zwischen *adatom* und *corner hole* kleiner als bei (1). Die Korrugation zwischen den *adatoms* entspricht jedoch der Grössenordnung bei geregelten dynamischen STM.

Auch das Anregungssignal variiert entgegen den zuvor geäusserten Vermutungen auf der atomaren Skala und besitzt folglich einen kurzreichweitigen Anteil, welcher zum atomaren Kontrast führt. Nach dem Anhalten des z -Reglers driftet die Spitze trotz der Korrektur um 0.05 nm/min gegen die Oberfläche. Deutlich ist dies im immer stärker werdenden U_{exc} Signal erkennbar. Bevor die Spitze die Oberfläche irreversibel

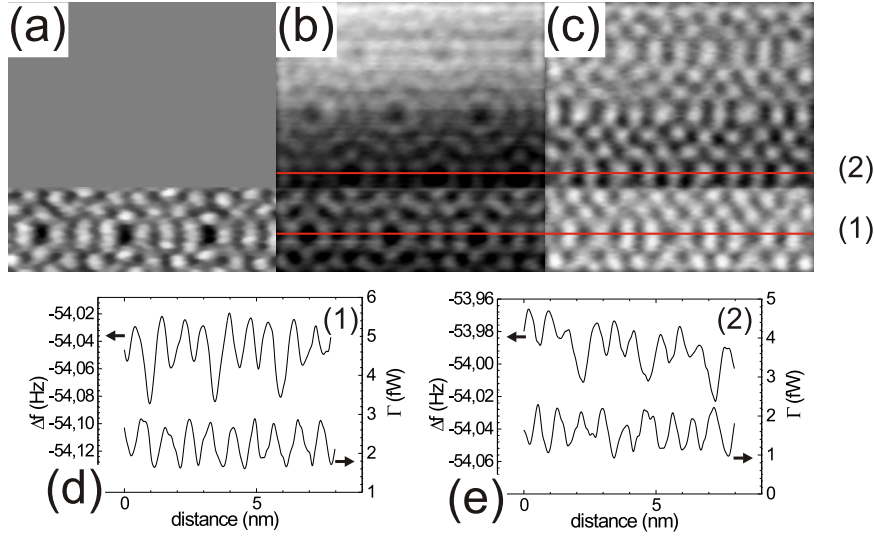


Abbildung 3.6: Messungen in konstanter Höhe. Im unteren Drittel wurde auf einen konstanten Tunnelstrom geregelt, danach wurde der Regler ausgeschaltet. (a) Topographie (Reglerausgang); (b) Δf Bild; (c) Anregungssignal; (d), (e) Profile der Frequenzverschiebung und des Anregungssignals entlang der kurzen Diagonale; (d) mit z-Regelung bei (2); (e) bei abgeschaltetem Regler. ($\bar{I}_t = 48pA$, $f_0 = 160322.4Hz$, $A = 8.8nm$, $k = 28.5N/m$, $V = 2V$, $Q = 15710$)

modifizierte, wurde der z-Regler wieder eingeschaltet; nach ein paar Scanlinien konnte dieses Experiment ohne Zerstörung der Spitze reproduziert werden. Diese Messungen beweisen, dass erstens U_{exc} und Δf wirkliche Variationen auf atomarer Skala zeigen und dass zweitens die negative Frequenzverschiebung über den *adatoms* abnimmt (bei $V = 2V$) und somit nicht nur ein Topographieeffekt ist. Damit wird wiederum die Vermutung gestärkt, dass sich die Spitze über den *adatoms* im Regime links des Minimums der Frequenzverschiebung befindet.

3.2 Dynamisches AFM auf Si(111) 7 × 7 Terrassen

Lange Zeit waren die Vorteile des dynamischen AFM bekannt, trotzdem konnte wirkliche atomare Auflösung von keiner auf diesem Gebiet aktiven Forschungsgruppen erreicht werden. Die Probleme erschienen vor allem auf der technischen Seite, speziell bei der Sensitivität gegenüber kleinen Kräften, aber auch bei stabiler Anregung des Kraftsensors. Giessibl [5] konnte schliesslich als Erster mit dynamischen AFM Messungen einen schmalen Streifen von wenigen Einheitszellen der Si(111) 7 × 7 Oberfläche abbilden. Er verwendete eine grosse Schwingungsamplitude und eine hohe Federkonstante, so dass sich die Sensorspitze nur während eines Bruchteils der Oszillation im Bereich der attraktiven chemischen Kräfte befand. Zusätzlich wurde durch die grosse Amplitude das Phasenrauschen minimiert und die Stabilität der Schwingung verbessert.

Auf einer flachen Terrasse der Si(111) 7 × 7 Oberfläche wurde im dynamischen

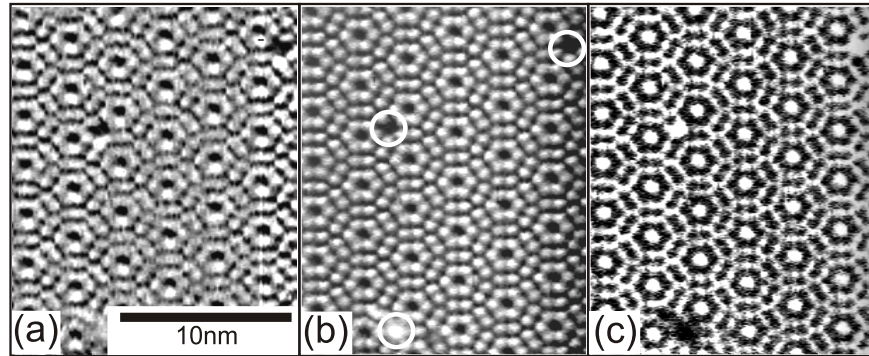


Abbildung 3.7: Dynamisches AFM an einer flachen Stelle auf der Si(111) 7×7 Probe; der Setpoint war auf $\Delta f = -148 \text{ Hz}$ gestellt. (a) z-Regler Signal (Topographie) mit einer maximalen Korrguration von 0.15 nm . (b) simultan aufgezeichneter Tunnelstrom $\Delta I = 0.4 \text{ nA}$. Defekte sind mit weissen Kreisen markiert. (c) simultan aufgezeichnetes Anregungssignal. ($\Delta f = -148 \text{ Hz}$, $f_0 = 156710 \text{ Hz}$, $A = 16 \text{ nm}$, $k = 25 \text{ N/m}$, $V = 1.38 \text{ V}$)

AFM Modus gemessen (Abbildung 3.7). Das Topographiebild 3.7 (a) zeigt eine atomare Korrguration von 0.15 nm zwischen *corner holes* und *adatoms*, was qualitativ mit anderen Messungen übereinstimmt [71, 72, 53], wobei alle anderen Messungen bei 0 Volt Probespannung durchgeführt wurden. Alle *adatoms* sind identisch; die zwei Hälften der Einheitszelle unterscheiden sich nicht, was auch bei den klassischen STM Experimenten bei gleicher Probespannung beobachtet wurde. Abbildung 3.7 (b) und (c) zeigen den Tunnelstrom I_t und das Anregungssignal der Amplitude U_{exc} . Beide sind simultan mit der Topographie (a) aufgenommen. Alle Bilder zeigen eine korrelierte Variation auf der atomaren Skala. Punktdefekte sind, in der Abbildung 3.7 durch Kreise hervorgehoben. Sie erscheinen dunkel an den Stellen wo ein *adatom* fehlt und hell, wo ein Sauerstoff- oder Kohlenstoffatom auf einem *adatom* adsorbiert ist. Diese Defekte werden eindeutig in allen Kanälen beobachtet. Damit ist auch überzeugend gezeigt, dass wirkliche atomare Auflösung erreicht wird. Die Variation des umgerechneten Tunnelstroms ($\Delta I_t = 0.4 \text{ nA}$) zeigt wiederum, dass die Spitze bei konstanter Frequenzverschiebung einem anderen Profil folgt als beim dynamischen STM. Binig [68] vermutete, dass kurzreichweitige Kräfte nicht von der elektronischen Struktur beeinflusst werden sollten, aber dem Profil der konstanten Ladungsdichte folgen. Erinnerung man sich daran, dass der Tunnelstrom von der lokalen Zustandsdichte abhängt [2] und deshalb speziell bei Halbleitern durch die elektronische Struktur beeinflusst wird, scheint es vernünftig, dass bei dynamischem AFM und dynamischem STM Unterschiede auftreten. Theoretische Untersuchungen [38] deuten darauf hin, dass bei konstanter Höhe die Kraft stärker variiert als der Tunnelstrom, weil sie durch einsetzende Bindungen zwischen dem nächsten Spitzen- und Oberflächenatom beeinflusst wird. Zusätzlich fand auch Perez eine stärkere Wechselwirkung, wenn am äussersten Atom seiner modellierten Spitze ein *dangling bond* positioniert war [28].

Infolgedessen zeigen dynamische AFM Experimente wie jenes in Abbildung 3.7 *adatoms* als Hügel, mit der Konsequenz, dass der Distanzregler die Spitze über dem *adatom* zurück zieht, um die Frequenzverschiebung konstant zu halten. Aus dieser

Sicht zeigen konstante Δf Profile nicht die totale Ladungsdichte, sondern spiegeln eher die lokale Bindungskraft zwischen Oberfläche und vorderstem Spitzenatom. Das stimmt mit Bemerkungen anderer Autoren [73, 71, 72] überein, die dynamisches AFM in Verbindung mit lokalem chemischem Kontrast betrachtet haben. Weil die Korrugation sowohl beim konventionellen STM, wie auch beim dynamischen AFM meistens in der Grössenordnung von $0.2nm$ ist, überrascht es nicht, dass der Tunnelstrom über den *adatoms* ansteigt und über den *corner holes* vollständig verschwindet.

Das U_{exc} Bild in der Abbildung 3.7 (c) erscheint im Kontrast invertiert, verglichen mit den zwei anderen. Es ist wichtig zu beachten, dass die mit Graustufen visualisierte Variation des U_{exc} Signals nur etwa 5% des Mittelwerts von U_{exc} ausmacht, dieses steigt bei der Annäherung an die Oberfläche bis zu einem Faktor vier.

3.3 Kontrastumkehr

Die oben beschriebene dynamische AFM Messung (bei $V = 1.38V$) stimmte insofern mit den theoretischen Vorhersagen überein, dass die Wechselwirkung über den *adatoms* am attraktivsten ist. Die Topographie entspricht qualitativ den STM Resultaten. Auch der Kontrast im Anregungssignal stimmt mit den dynamischen STM Messungen überein. Bei der Wiederholung des dynamischen AFM Experimentes mit einer neuen Spitze und bei höheren Probespannungen $V = 2V$ trat überraschenderweise ein invertierter Kontrast in der Topographie auf. Dieses widersprüchliche Resultat wurde von den Experimentatoren stark angezweifelt und in einer ersten Phase als unglaublich verworfen. Sofort wurde das Mikroskop und auch die Datenerfassung gründlich auf Fehler untersucht; ausserdem wurden die gemessenen Resultate von verschiedenen Personen noch einmal ausgewertet. Nachdem kein Fehler gefunden werden konnte, wurde die Messung nochmals mit einer neuen Si(111) Probe und einem neuen Kraftsensor reproduziert. In Gesprächen mit Wissenschaftlern aus anderen Gruppen kam ebenfalls zum Vorschein, dass diese unerwartete Kontrastinversion auch schon bei Experimenten mit anderen dynamischen AFM Mikroskopen beobachtet wurde. Schliesslich publizierte Arai [74] als erste diese kontroversen Ergebnisse der Kontrastumkehr auf Si(111) 7×7 .

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden verschiedene experimentelle Beobachtungen im Zusammenhang mit einer Kontrastumkehr aufgezeigt. Danach wird eine mögliche Erklärung für dieses unerwartete Phänomen diskutiert.

Bei allen Rastersondenmethoden bereitet die makroskopische Annäherung des Sensors an die Oberfläche eine experimentelle Herausforderung. Zuerst müssen makroskopische Distanzen von mehreren Millimetern zurückgelegt werden. Sobald der Abstand zwischen Oberfläche und Sensor mit der CCD Kamera nicht mehr beobachtet werden kann, befindet sich die Spitze in einem Bereich $s < 50\mu m$. Nun kann mit Schritten in der Grössenordnung von $0.5 - 1\mu m$ der Sensor weiter an die Oberfläche angenähert werden; dabei wird nach jedem Schritt der z-Regler eingeschaltet ($\Delta f = -5Hz$) und beobachtet, ob sich die Probe schon im Bereich des z-Piezobereichs befindet (bei $s < 600nm$). Die Oberfläche kann noch etwas weiter angenähert werden, so dass sie ungefähr in der Mitte des z-Piezobereichs positioniert ist. Der z-Regler wird eingeschaltet und das Scannen der Oberfläche kann beginnen. Der Scanbereich sollte ca. der Grössenordnung der vierfachen Länge der Einheitszelle entsprechen, damit die

atomare Korrugation gut sichtbar wird. Der Setpoint des z-Reglers (Δf) wird kontinuierlich in Schritten von $1Hz$ verkleinert, bis eindeutiger atomarer Kontrast auftritt. Bei einer sauber präparierten Oberfläche und einer scharfen Spitze wird mit dieser Methode reproduzierbar atomarer Kontrast erreicht.

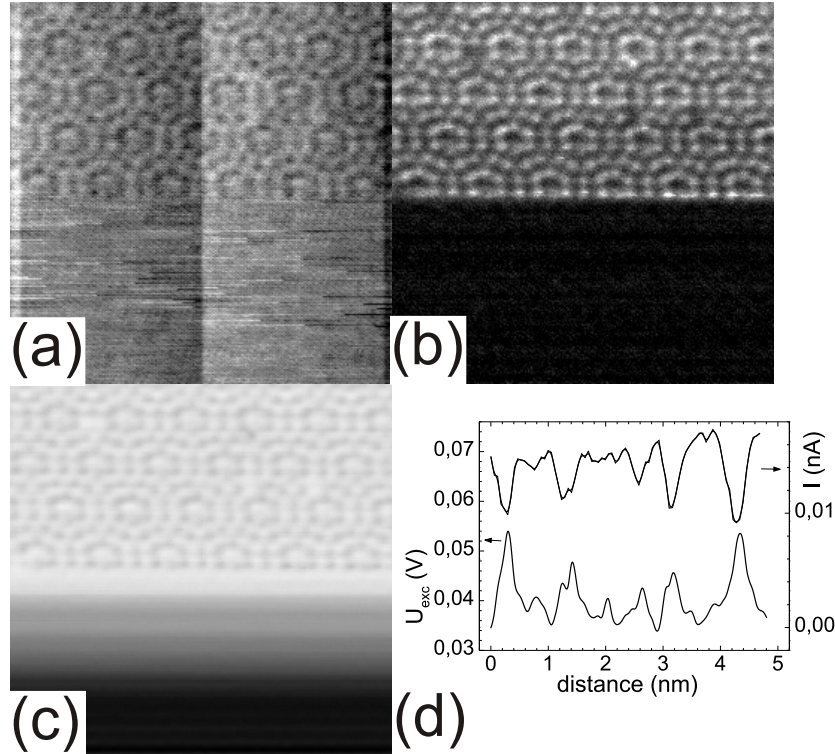


Abbildung 3.8: Kontinuierliches Annähern bei $s < 5nm$ bis atomarer Kontrast auftritt. (a) z-Regler Signal, mit maximaler atomarer Korrugation von $15pm$, (b) Tunnelstrom $\Delta I = 8pA$, (c) Anregungssignal U_{exc} . ($\Delta f = -263.7Hz$, $f_0 = 156688.7Hz$, $A = 6nm$, $k = 27N/m$, $V = 2.0V$)

Abbildung 3.8 zeigt eine typische Annäherung des Sensors an die Oberfläche. Ausserhalb des Bereichs der kurzreichweitigen Wechselwirkung erscheinen alle Kanäle flach und strukturlos. Beim zeilenweise Scannen von unten nach oben wurde kontinuierlich der Setpoint Δf verkleinert und somit die Distanz zwischen Spitze und Oberfläche verringert. Der starke Anstieg des U_{exc} Signal ist ein deutliches Zeichen für den Beginn des kurzreichweitigen Wechselwirkungsbereichs. Bei $\Delta f = -263.7Hz$ erscheint unmittelbar in allen Kanälen atomarer Kontrast. Der Tunnelstrom variiert zwischen $0pA$ über den *corner holes* und $10pA$ über den *adatoms*. Analog zum dynamischen STM sinkt das U_{exc} Signals über den *adatoms* und erreicht sein Maximum über den *corner holes*. Die Topographie erscheint dagegen von der ersten Scanlinie invertiert, ihre Korrugation beträgt $0.015nm$. Die vertikalen Streifen haben ihren Ursprung im digitalen Ebenenabgleich. Die Spannungsaufösung der 16-Bit ADC's beträgt $20V/2^{16}$, dies entspricht einer z-Auflösung von $9.5pm$. Diese minimale Korrektur des Ebenenabgleiches ist von der Grössenordnung der atomaren Korrugation und führt deshalb zu diesen groben Störungen.

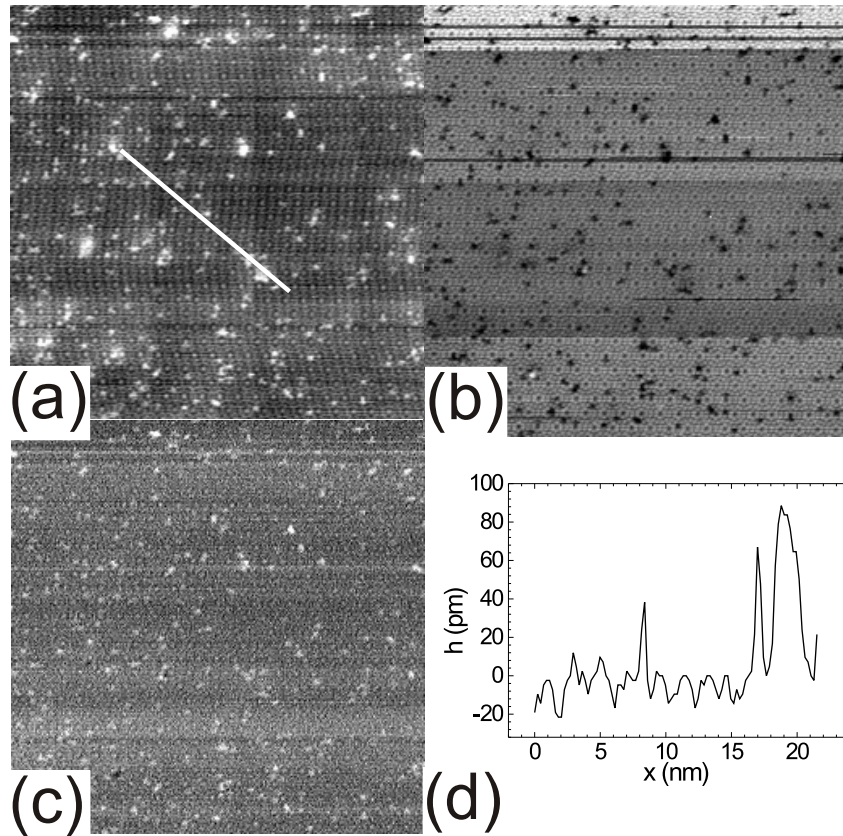


Abbildung 3.9: Übersichtsbild $60 \times 60 \text{ nm}^2$. (a) z-Regler Signal (Topographie) mit atomarer Korngitterstruktur von 20 pm . (b) Simultan aufgezeichneter Tunnelstrom $\Delta I = 10 \text{ pA}$; (c) Anregungssignal; (d) Höhenprofil entlang der Linie in (a). ($\Delta f = -89 \text{ Hz}$, $f_0 = 156688.7 \text{ Hz}$, $A = 6 \text{ nm}$, $k = 26.6 \text{ N/m}$, $V = 2.0 \text{ V}$)

Adsorbierte Verunreinigungen sollten beim Abbilden deutlich über der obersten Schicht liegen und als Erhöhungen analog zu STM Messungen erscheinen. Um dies zu verifizieren wurde ein grösserer Bereich von $60 \times 60 \text{ nm}^2$ aufgenommen (Abbildung 3.9). Im Topographiebild sind viele Stellen von Defekten und Verunreinigungen deutlich sichtbar; sie erscheinen hell und sind somit höher als die umliegenden Gebiete. Dazwischen sind die typischen Ringe der 7×7 Rekonstruktion sichtbar, wobei die *corner holes* wiederum erhöht und die *adatoms* vertieft erscheinen. Die atomare Korngitterstruktur beträgt 20 pm . Die adsorbierten Verunreinigungen sind nicht leitend, deshalb sinkt dort der Tunnelstrom auf null; dafür ist das U_{exc} Signal über den Verunreinigungen erhöht.

Der zuvor beobachtete Einfluss der angelegten Spannung bei STM Abbildungen der Si(111) 7×7 Oberfläche liefert die analoge Fragestellung für den dynamischen AFM Modus. Dabei sollen im Konkreteren die Kontrasteigenschaften bei negativen Spannungen untersucht werden. Die Abbildung 3.10 zeigt Messungen bei 2 V und -1 V Probespannung. Die Topographie der ersten Messung (a) bei 2 V erscheint wiederum invertiert, wobei die Korngitterstruktur nur 0.03 nm beträgt. Dafür fließen über den *adatoms* riesige Tunnelströme bis zu $\bar{I}_t = 0.2 \text{ nA}$; sogar über den *corner holes* wird

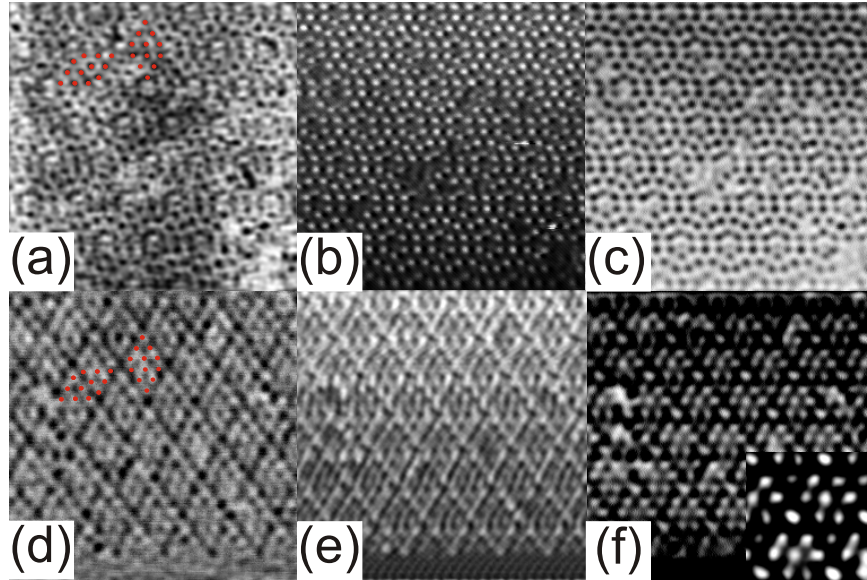


Abbildung 3.10: Zwei direkt nacheinander aufgenommene dynamische AFM Messungen mit verschiedenen Probespannungen. (a) Topographie mit einer maximalen Korrugation von $\Delta z = 30 \text{ pm}$; (b) der Tunnelstrom variiert von 0 bis 200 pA ; (c) Anregungssignal; (a)-(c) z-Regler Setpoint $\Delta f = -42.3 \text{ Hz}$ bei einer Probespannung von $V = 2.0 \text{ V}$; (d) Dimerreihen in der Topographie werden sichtbar, maximale Korrugation von $\Delta z = 20 \text{ pm}$; (e) der Tunnelstrom variiert von 0 bis -9 pA ; (f) Anregungssignal; (d)-(f) z-Regler Setpoint $\Delta f = -38.5 \text{ Hz}$ bei einer Probespannung von $V = -1.0 \text{ V}$ ($f_0 = 174171.3 \text{ Hz}$, $A = 8.8 \text{ nm}$, $k = 34.6 \text{ N/m}$)

noch ein Tunnelstrom von $\bar{I}_t = 30 \text{ pA}$ aufgezeichnet. Der U_{exc} Kanal ist gegenüber der Topographie sehr kontrastreich; die *adatoms* erscheinen als relativ kleine dunkle Kreise; auch fehlende *adatoms* sind deutlich sichtbar.

Bei der darauf folgenden Messung 3.10 (d)-(f) wurde die Spitze zurückgezogen und eine negative Spannung $V = -1 \text{ V}$ angelegt. Die Topographie zeigt eine dreifache Symmetrie. Die dreieckigen Hälften der Einheitszelle werden deutlich sichtbar. Die Dimerreihen erscheinen dunkel. Die *corner holes* liegen tiefer und die *adatoms* sind leicht erhöht, dabei ist die Korrugation noch schwächer und beträgt nur 0.02 nm . Es fließt im Gegensatz zur vorangegangenen Messung nur ein geringer negativer Tunnelstrom von Maximal $\bar{I}_t = -90 \text{ pA}$. Daraus kann vermutet werden, dass die Spitze ausschliesslich aus gefüllten Zuständen besteht; somit können die Elektronen mit stark verringerter Wahrscheinlichkeit von der Oberfläche in die Spitze tunneln. Auch in diesem Fall scheint der Hauptanteil der Elektronen aus den Zuständen der *adatoms* zu kommen. Wiederum ist der Kontrast beim U_{exc} Signal am ausgeprägtesten. Der vergrößerte Ausschnitt (Abb. 3.10) zeigt einen merkwürdigen Kontrast: hier treten an der Stelle der *corner holes* deutlich helle Peaks hervor. Die zwei Teile der Einheitszelle unterscheiden sich folgendermassen: in der einen Hälfte erscheinen sieben Peaks, angeordnet wie ein dreiblättriges Kleeblatt, in der anderen Hälfte befindet sich jeweils nur ein Peak im Zentrum. Keiner dieser beobachteten Peaks befindet sich an einer Position der *adatoms*, sondern jeweils am Rand einer Hälfte über den Dimeren und im

Zentrum der beiden Hälften.

Das Anlegen einer Spannung verschiebt das Fermi-niveau; die *dangling bonds* über den *adatoms* sind daran gepinnt und deshalb davon am stärksten betroffen. Bei positiver Spannung werden Ladungen von der Oberfläche abgesogen. Andere Autoren haben die Vermutung geäußert, dass AFM sensitiv auf lokale elektrische Ladungsdichten ist und deshalb Änderungen der Spannung auch in der Topographie, analog zum STM Modus, sichtbar werden können.

3.4 Amplitudenabhängigkeit

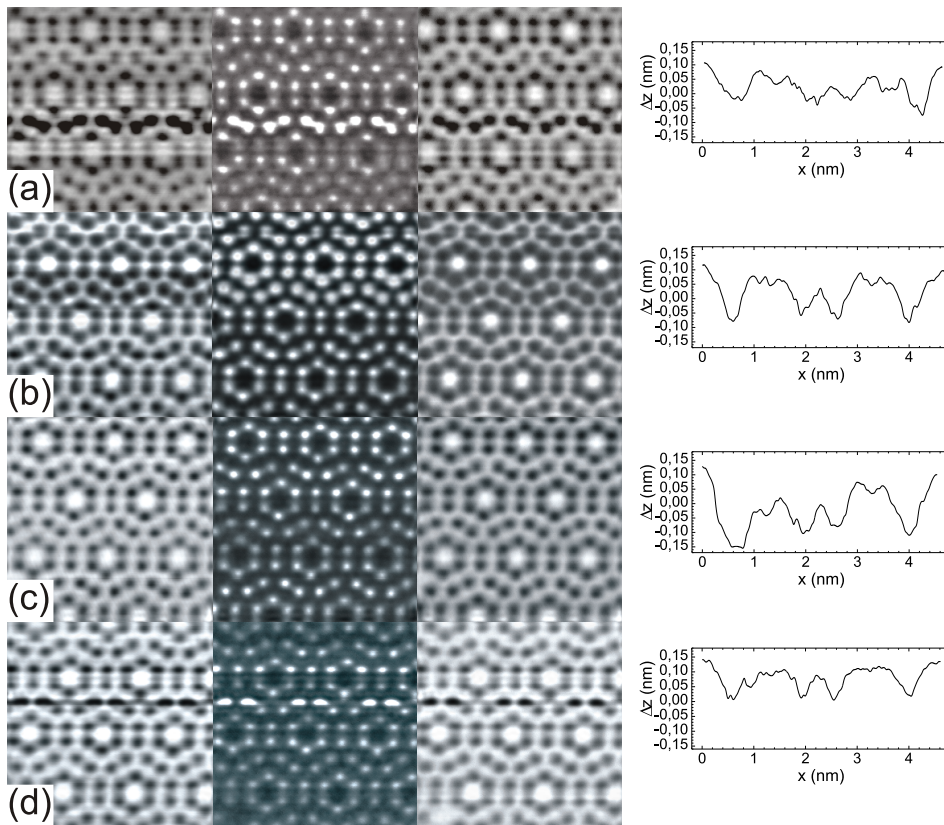


Abbildung 3.11: Vier dynamische AFM Messungen mit verschiedenen Amplituden. Die Topographie ist in der ersten Spalte dargestellt, der Tunnelstrom in der zweiten, das Anregungssignal in der dritten. In der vierten Spalte ist ein Profil entlang der langen Diagonalen aufgetragen. Für alle vier Messungen gelten folgende Parameter: $f_0 = 156688.7\text{Hz}$, $k = 27\text{N/m}$, $V = 2\text{V}$. (a) ($\Delta f = -59\text{Hz}$, $A = 5\text{nm}$, $\bar{F} = 51\text{pN}$, $\gamma = 0.36 \times 10^{-14}\text{N}\sqrt{\text{m}}$, $\Delta I_t = 20\text{pA}$, $\Delta U_{exc} = 0.007\text{V}$) (b) ($\Delta f = -61\text{Hz}$, $A = 4\text{nm}$, $\bar{F} = 42\text{pN}$, $\gamma = 0.265 \times 10^{-14}\text{N}\sqrt{\text{m}}$, $\Delta I_t = 50\text{pA}$, $\Delta U_{exc} = 0.01\text{V}$) (c) ($\Delta f = -87\text{Hz}$, $A = 3\text{nm}$, $\bar{F} = 45\text{pN}$, $\gamma = 0.230 \times 10^{-14}\text{N}\sqrt{\text{m}}$, $\Delta I_t = 20\text{pA}$, $\Delta U_{exc} = 0.08\text{V}$) (d) ($\Delta f = -109\text{Hz}$, $A = 2\text{nm}$, $\bar{F} = 38\text{pN}$, $\gamma = 0.170 \times 10^{-14}\text{N}\sqrt{\text{m}}$, $\Delta I_t = 15\text{pA}$, $\Delta U_{exc} = 0.015\text{V}$).

Einerseits muss die Amplitude genügend gross sein ($A \gg F_{Max}/k$), andererseits

sollte das Verhältnis zwischen der potentiellen Energie des schwingenden Sensors und dem Wechselwirkungspotential nicht zu gross werden. Ausserdem bleibt zu beachten, dass das Phasenrauschen bei kleinen Amplituden zunimmt. Experimentell wurde eine Serie von Bildern mit verschiedenen Amplituden aufgenommen; dabei lag das hauptsächliche Interesse bei kleinen Amplituden $A < 5nm$, weil erfolgreiche Experimente mit solchen kleinen Amplituden gelungen sind [30]. Nach jeder Messung wurde der Sensor um $10nm$ von der Oberfläche zurückgezogen. Die Amplitude wurde um $1nm$ verkleinert und der Sensor wurde mit $1/10Hz$ Schritten sehr vorsichtig angenähert, bis wieder atomarer Kontrast auftrat. Mit der Verkleinerung der Amplitude nimmt die negative Frequenzverschiebung zu. Die ausgerechnete mittlere Kraft \bar{F} bewegt sich zwischen $\bar{F} = -51pN$ und $\bar{F} = -38pN$, auch die reduzierte Frequenzverschiebung γ nimmt kontinuierlich ab. Dabei wurde bei geringeren Amplituden ein atomarer Kontrast schon bei kleinerer mittlerer Wechselwirkungskraft gemessen. In den Profilen entlang der langen Diagonale der Einheitszelle variiert die Korrugation zwischen $0.1nm$ und $0.25nm$; dabei ist sie sehr sensitiv auf den Abstand zwischen Sensor und Oberfläche. Für mittlere Kräfte $\bar{F} = -0.15nN$ erhält Abdurixit mit seinen molekulardynamischen Rechnungen bei einem Abstand von $s = 0.35nm$ eine Korrugation von $0.15nm$. Die Reduktion der Amplitude führt auch zu einer kleineren reduzierten Frequenzverschiebung γ . Dabei erscheinen die Peaks der *adatoms* immer schmaler und schärfer, was auf eine Verkleinerung der Überlappung der entsprechenden Wellenfunktionen hinweist. Bei allen Kurven zwischen *corner-* und *centeradatoms* erscheint ein kleiner Peak, lokalisiert an der Stelle der *restatoms*. Während der ganzen Serie trat keine Spitzenänderung auf. Alle Messungen zeigten eine invertierte Topographie und nichts deutete auf eine Abhängigkeit zwischen dieser Inversion und den unterschiedlichen Amplituden hin.

3.5 Einfluss von Spitzenwechseln auf die Korrugation

Nach der Serie von Messungen mit verschiedenen Amplituden verlor die Spitze ihre stabile Konfiguration und der atomare Kontrast verschwand vollständig. Die Ursache könnte ein Materialtransfer von der Oberfläche an das Ende des Kraftsensors sein. Spannungspulse wurden an die Spitze angelegt, bis wieder ein Tunnelstrom messbar war. Bei dieser Behandlung entspricht eine Verkleinerung der Frequenzverschiebung schwächeren langreichweitigen Wechselwirkungen, was auf einen kleineren Spitzenradius hindeutet. Eine andere Methode, um die Spitze zu modifizieren, ist ein leichtes touchieren der Oberfläche. Auch sie wurde schon in früheren STM Messungen, z.B. von Pelz [76], verwendet.

In allen drei Kanälen der Abbildung 3.12 (a)-(c) unterscheiden sich die zwei Hälften der Einheitszelle. Es wurde mit einer mittleren Kraft $\Delta f/f_0 \times k \times A = 0.072nN$ gemessen. Anhand des Vergleiches mit (11 $\bar{2}$) Stufen auf der gleichen Probe (Abb. 4.7), welche entlang der kurzen Diagonalen der Einheitszellen verlaufen, kann zwischen der gefalteten und der ungefalteten Hälfte unterschieden werden. Die ungefalteten Hälften befinden sich jeweils oben an der Stufe [70, 77]. Pelz [76] und zwei Jahre später Avouris [78] konnten anhand von systematischer Oxidation der Si(111) 7×7 zeigen, dass die Oxide im Verhältnis 4:1 oder sogar 8:1 bevorzugt auf den *adatoms* der gefalteten Hälfte der Einheitszelle adsorbieren. Daraus kann ebenfalls im Vergleich mit Adsorp-

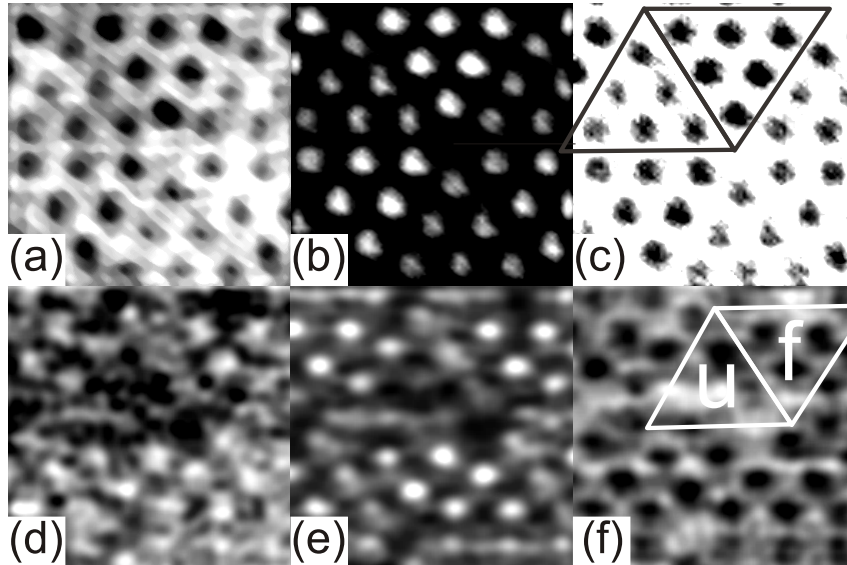


Abbildung 3.12: Dynamisches AFM mit instabiler Spitze; (a)-(c) $\Delta f = -259.8 \text{ Hz}$, $A = 1.6 \text{ nm}$, $\bar{F} = 0.072 \text{ nN}$; (a) die sechs *adatoms* einer Hälfte erscheinen invertiert mit verschiedener Höhe; (b) im Tunnelstrom unterscheiden sich die zwei Hälften noch deutlicher; höherer Tunnelstrom fließt über den *adatoms* der *faulted* Hälfte; (c) auch das Anregungssignal zeigt leichte Unterschiede; (d)-(f) $\Delta f = -778 \text{ Hz}$, $A = 5.5 \text{ nm}$, $\bar{F} = 0.726 \text{ nN}$; (d) Topographie; (e) ein Tunnelstrom fließt an den Positionen über den *restatoms* und leicht über den drei Dimerbindungen; (f) U_{exc} . ($f_0 = 156688.7 \text{ Hz}$, $k = 26.6 \text{ N/m}$, $V = 2.0 \text{ V}$)

tionen an der Oberfläche (vgl. Abb. 3.9) die gleiche Aufteilung zwischen gefalteten und nicht gefalteten Hälften festgestellt werden. In der Topographie erscheinen die *adatoms* der gefalteten Hälfte etwas tiefer; im Tunnelbild erhalten die *adatoms* dieser Hälfte etwas höhere Ströme. Die hier beobachtete Unterscheidbarkeit der zwei Hälften der Einheitszelle kann verschiedene Ursachen haben: Erstens hat sich die Spitze geändert und könnte sensitiv auf verschiedene elektronische Zustände sein. Zweitens wurde mit etwas höherer mittlerer Kraft bei einer sehr kleinen Amplitude gemessen. Ausserdem war die z-Korrugation viel kleiner als bei der vorangegangenen Serie. Das könnte ein Indiz dafür sein, dass an Stellen eines *dangling bonds* das Ende der Spitze durch einen aufgepickten Oxidcluster abgeschlossen wird. Analog zum Kondensator sind die kapazitiven Kräfte sensitiv auf elektronische Änderungen.

Seit Beginn der Nutzung von Rastersondenmethoden steht die Frage nach der geometrischen und elektronischen Struktur der Spitze im Zentrum. Pelz erkannte [76], dass Änderungen der Spitzenkonfiguration STS Messungen stark beeinflussen. Metallische Wolfram und Platiniridium Spitzen, die in STM und STS Experimenten Verwendung finden, können nicht als homogen betrachtet werden. Dieses Spitzenproblem wird bei mikrofabrizierten Si-Spitzen nochmals komplexer: Sowohl die mikroskopische, als auch die elektronische Struktur von Si-Spitzen sind aktuelle Forschungsgebiete. Der äusserste Abschluss des Kraftsensors beeinflusst die Messungen stark. Experimentell wurden stabile und metastabile Spitzen beobachtet. Bei stabilen Spit-

zen kann während mehrerer Stunden ohne irgendwelche Spitzeneinflüsse gemessen werden. In diesen Fällen wird ein *dangling bond* am Spitzeneinde vermutet, was auch zu der beobachteten grossen Korrugation führen könnte (Abb. 3.11). Im metastabilen Fall können ein paar Scanlinien bis zu einzelnen Bildern stabil aufgenommen werden, danach pickt die Spitze kleine Cluster auf, die Scanparameter (Δf , Δz) ändern sich dramatisch, bis schliesslich der atomare Kontrast verloren geht.

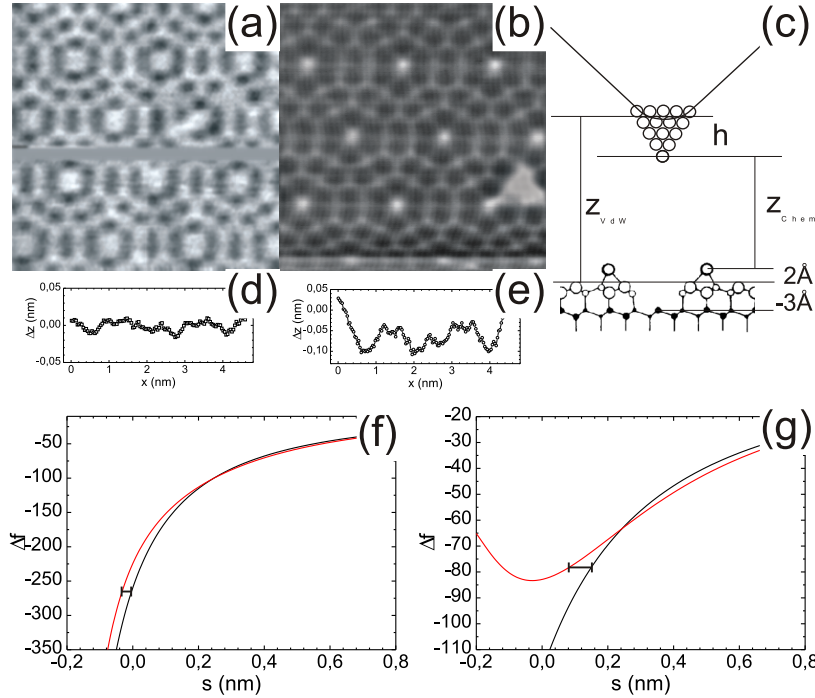


Abbildung 3.13: Einfluss einer Spitzenänderung; (a) Topographie mit $\Delta f = -262.9 \text{ Hz}$ vor der Spitzenänderung mit einer max Korrugation von 25 pm ; (b) Topographie mit $\Delta f = -82.0 \text{ Hz}$ nach der Spitzenänderung mit erhöhter Korrugation von 150 pm ; (c) Modell für die chemisch relevante Distanz z_{chem} zwischen vorderstem Atom der Spitze und der relevanten Distanz der langreichweitigen Wechselwirkung z_{VdW} zwischen dem Kegelstumpf und einer mittleren Höhe der Oberfläche; (d), (e) Höhenprofile entlang der langen Diagonale bei (a), (b); (f) gerechnete $\Delta f(z)$ Kurven über einem *adatom* und einem *corner hole* mit einer Höhe der Spitze von $h = 0.28 \text{ nm}$; (g) wie (f) nur mit einer Höhe von $h = 0.47 \text{ nm}$. (Parameter: $\lambda = 0.28 \text{ nm}$, $A = 6 \text{ nm}$, $HR = 0.159 \times 10^{-26} \text{ Jm}$, $U_0 = -0.166 \text{ eV}$, $k = 27 \text{ N/m}$, $f_0 = 156700 \text{ Hz}$)

In Abbildung 3.13 ist die Topographie vor (a) und nach (b) einem Spitzenwechsel dargestellt. Der graue horizontale Streifen (a) ist ein Artefakt der Messelektronik, nachdem die Probe aus dem Spannungsfenster des Vorverstärkers gedriftet ist. Nach entsprechender Korrektur wurden die *adatoms* mit gleicher Korrugation weiter abgebildet. Bei der Messung 3.13 (a) wurde bei einem Setpointwert $\Delta f = -265.8 \text{ Hz}$ eine kleine Korrugation von $\Delta z = 0.025 \text{ nm}$ aufgezeichnet. Nach der Spitzenänderung musste der Setpointwert auf $\Delta f = -82 \text{ Hz}$ angepasst werden; dabei vergrösser-

te sich die Korrugation auf $\Delta z = 0.15nm$. Anhand eines rein geometrischen Modells wird versucht, die starke Änderung der Korrugation und den geänderten Setpoint Δf zu beschreiben. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche wird wie im Kapitel 2 beschrieben, in einen langreichweitigen und einen kurzreichweitigen Term $\Delta f_{tot} = \Delta f_{Vdw,Elstat} + \Delta f_{chem}$ aufgeteilt. Als Parameter wurden für die kurzreichweitigen Anteile $U_0 = 0.166eV$, $\lambda = 0.28nm$ und für die langreichweitigen Anteile $HR = 0.159 \times 10^{-26} Jm$ verwendet. Die elektrostatische Wechselwirkung wurde in diesem stark vereinfachten Modell vernachlässigt, dafür wurde die VdW Wechselwirkung entsprechend stärker gewählt. Beim kurzreichweitigen Anteil wird die Distanz z_{chem} zwischen dem letzten Spitzenatom und dem entsprechenden obersten Atom der Oberfläche benutzt. Dabei besteht bei der Si(111) 7×7 Oberfläche ein Höhenunterschied von $0.5nm$ zwischen *corner hole* und *adatom*. Beim langreichweitigen Anteil wurde der Abstand z_{VdW} zwischen dem sphärischen Ende des Kegelstumpfs und der zweitobersten Schicht von Si(111) 7×7 verwendet. Die Parameter des langreichweitigen Anteils der Frequenzverschiebung wurden entsprechend den experimentellen Werten angepasst, so dass erstens eine Inversion des Kontrastes entstand, zweitens die Frequenzverschiebung mit dem experimentellen Setpoint von $\Delta f = -262.9Hz$ übereinstimmte, und drittens die Korrugation wie beim Experiment auch $\Delta z = 25pm$ beträgt. Für die Höhe der Nanospitze wurde $0.28nm$ verwendet, was ungefähr einer Si(111) Spitze bestehend aus vier Atomen entspricht. Mit der Annahme, dass beim Spitzenwechsel ein grösserer Cluster von der Spitze aufgenommen wurde und sich die Höhe der Nanospitze dadurch auf $0.47nm$ vergrössert hat, können die zwei Frequenzdistanzkurven für die zweite Messung (b) nach dem Spitzenwechsel nur mit dieser geänderten Spitzenhöhe berechnet werden. Dabei sinkt die negative Frequenzverschiebung von $-257Hz$ auf $-83Hz$, die invertierte atomare Korrugation steigt auf $\Delta z = 0.1nm$. Obwohl in diesem groben Modell nur Punkt zu Punkt Wechselwirkungen berücksichtigt werden und elektronische sowie mikroskopische Struktur der Spitze nicht berücksichtigt werden, können die starken Änderungen der Scanparameter der Korrugation und des Setpoints qualitativ beobachtet werden. Ausserdem zeigt die Δf Kurve mit grösserer Nanospitze über dem *adatom* bei kleinen Abständen wieder einen Anstieg.

An einer flachen Stelle wurden entlang einer Linie von $1nm$ fünf Δf Kurven in der Nähe eines *corner holes* aufgenommen. Dadurch besteht eine grosse Wahrscheinlichkeit, dass eine Kurve über einem *adatom* und eine andere über einem *corner hole* gemessen wurde. Es konnten zwei Typen von Kurven beobachtet werden, solche, die monoton sinken, und andere, die bei kleinen Abständen wieder zu steigen beginnen. Die zwei ausgewählten Kurven entsprechen der Vorstellung, dass die Frequenzverschiebung über dem *corner hole* viel weiter sinkt als über dem *adatom*. Zusätzlich erscheint das *adatom* bei konstanter Frequenz Δf tiefer als das *corner hole*.

Die zwei Kurven verlaufen im Bereich $s > 1.6nm$ völlig identisch, danach verläuft die Kurve über dem *adatom* um ca. $0.03nm$ links von der Kurve gemessen über dem *corner hole*. Das Aufspalten der zwei Kurven bei einer Distanz von $s = 1.6nm$ kann nicht von der kurzreichweitigen Wechselwirkung stammen und kann auch nicht durch Änderung von Eigenschaften der Spitze erklärt werden. Es wird vermutet, dass Änderungen der Ladungsdichte auf der Si(111) 7×7 in diesem Distanzbereich von $s \sim 1.5nm$ messbar sind.

Direkt nach der Δf Messung konnte atomare Auflösung mit einer Korrugation von

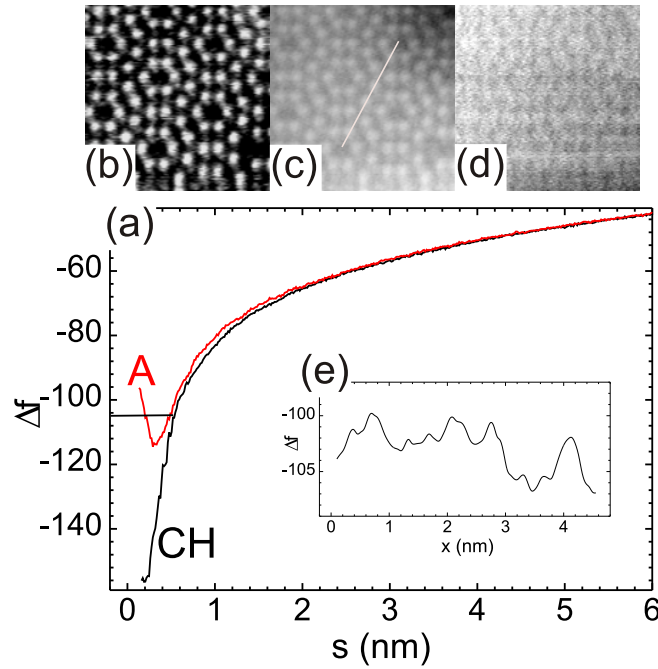


Abbildung 3.14: Lokale Kraftspektroskopie; (a) Δf Kurve über einem *adatom* und einem *corner hole* ($A = 11.3\text{nm}$); unmittelbar nach den Kurven wurde ein dynamisches STM Bild aufgenommen (Parameter: $\bar{I}_t = 35\text{pA}$, $A = 9.2\text{nm}$); (b) Topographie mit $\Delta z = 70\text{pm}$; (c) Frequenzverschiebung; (d) Anregungssignal; (e) Frequenzprofil entlang der langen Diagonalen von (c). ($f_0 = 160298\text{Hz}$, $k = 28.5\text{N/m}$, $V = 2\text{V}$)

0.07nm im dynamischen STM Modus bei $\bar{I}_t = 35\text{pA}$ erreicht werden. Anhand der Δf Kurven (e) kann die Korrugation im dynamischen AFM Modus bei $\Delta f = -105\text{Hz}$ auf $\Delta z = 0.3\text{nm}$ bestimmt werden.

3.6 Fazit

Atomarer Kontrast wird mit beiden dynamischen Methoden fast immer leicht erreicht. Dabei wird beim dynamischen AFM eine Karte konstanter Zustandsdichte aufgezeichnet, welche bei einer Probespannung von 2V mit den Positionen der *adatoms* der obersten Schicht übereinstimmt. Der dynamische AFM Modus bildet in erster Linie eine Karte konstanter lokaler Bindungskräfte ab. Trotzdem zeigen auch diese Bilder eine Abhängigkeit vom angelegten Potential, weil die lokale Ladungsdichte den Kontrast über elektrostatische Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche zusätzlich beeinflusst. Beim Abbilden mit konstanter Höhe konnte gezeigt werden, dass A_{exc} wie auch Δf Signal auf atomarer Skala variieren.

Mit der verwendeten Methode der in situ Spitzenpräparation im UHV wurde immer ein invertierter Kontrast in der Topographie beobachtet. Dieser kann anhand des

grossen Gewichtes der langreichweitigen Anteile der Wechselwirkung erklärt werden. Verschiedene Abbildungen, gemessen mit verschiedenen Spitzen, können einen anderen Kontrast zeigen. Im Speziellen kann sogar ein Unterschied der zwei Hälften der Si(111) 7×7 Einheitszelle gemessen werden. Ein beobachteter Spitzenwechsel zeigte den starken Einfluss der Spitzenkonfiguration auf die atomare Korrugation. Mit einem einfachen Modell der Spitze konnte dieser Effekt qualitativ beschrieben werden.

Wir haben in diesem Kapitel gezeigt, dass detailliertes Abbilden von Si(111) 7×7 Terrassen mit gleicher Qualität wie beim klassischen STM möglich ist. Zusätzlich erlauben die simultan aufgezeichneten Kanäle, weitere Informationen über Oberflächen auf atomarer Skala zu erhalten.

Kapitel 4

Stufen

Stufen auf kristallinen Oberflächen sind von grosser Bedeutung bei chemischen Reaktionen und speziell bei katalytischen Prozessen. Weitere Anwendungsgebiete sind Kristallwachstum und Molekularstrahlepitaxie, in denen Stufen Nukleationszentren bilden und so die Morphologie von Kristallen stark beeinflussen. Die mikroskopische Struktur von Stufen, welche die Basis zum Verständnis dieser Prozesse bilden, kann mit STM und neuerdings auch mit dynamischem AFM beobachtet werden.

Auf Grund der kristallinen Struktur können sich nicht in alle Richtungen flache Ebenen bilden, sondern nur entlang gewisser kristallographischer Richtungen. Reale Kristalloberflächen weisen gegenüber idealen (hkl) Flächen eine durch Ungenauigkeit beim Schnitt des Kristalls bedingte Missorientierung auf. In der mikroskopischen Ansicht äussert sich dies durch Terrassen entlang einer niedrig indizierten kristallographischen Richtung, welche durch Stufen getrennt sind. Es kostet Energie, eine zusätzliche Oberfläche zu generieren. Dabei gehört die Bildung von Oberflächendefekten, eingeschlossen Stufen, ebenfalls zur Erschaffung neuer Oberflächengebiete. Alle diese Effekte tragen zur freien Oberflächenenergie γ bei. Bei kristallinem Material hängen die meisten Oberflächeneigenschaften stark von der Orientierung (hkl) ab. Die morphologische Stabilität kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\int_A \gamma(n) dA = \text{Minimum} \quad (4.1)$$

Im Gegensatz zu Flüssigkeiten ist die Bestimmung von $\gamma(n)$ des fest/dampfförmigen Interface sehr schwierig. Bei der theoretischen Betrachtung der morphologischen Stabilität spielt die Wulff Funktion [79] eine zentrale Rolle.

Als einfaches Beispiel für eine Berechnung von $\gamma(n)$ kann ein zweidimensionaler Kristall mit einer Oberfläche, die aus einer relativ grossen Anzahl (01) Terrassen besteht, betrachtet werden. Eine solche Oberfläche hat einen Orientierungswinkel θ bezüglich der (01) Richtung. Die Stufendichte kann wie folgt beschrieben werden: $n = \tan(\theta/a)$. Je grösser die Anzahl der Stufen ist, desto grösser wird auch die Oberflächenenergie $\gamma(n) = \gamma(\theta)$.

Die mikroskopische Struktur, im Speziellen die Stufen an der Oberfläche, beeinflussen auch die elektronische Struktur des Festkörpers. Bei Metallen existiert ein Effekt, bei welchem die positiven Rumpfladungen starr an die Gitterpositionen gebunden sind; im Gegensatz dazu besitzen die Elektronen höhere Beweglichkeit, deshalb ist die

Ladungsdichte quer zu einer Stufe ausgeschmiert. Dies führt zu lokalisierten Dipolen an Stufen [80], welche experimentell als lokale Änderung der Austrittsarbeit gemessen werden können. Ch. Sommerhalter beobachtete mit hoher lateraler Auflösung die Änderung des Kontaktpotentials über Stufen auf HPOG [81].

Stufen auf metallischen Oberflächen (im speziellen Ag(111) und Cu(111) [82]) bilden auf atomarer Skala viele *kinks*, die sich von Bild zu Bild ändern. Diese Dynamik der Stufe wird in der Literatur als *frizziness* bezeichnet. Sie kann auf intrinsische Stufenfluktuationen zurückgeführt werden. Aus der Sprungrate kann eine Abschätzung für die Grössenordnung der Aktivierungsenergie durchgeführt werden. F. Mugele konnte Aktivierungsenergien zwischen dem 23- bis 30-fachen von $k_B T$ ($T = 295K$), also 575 bis 750meV messen [83].

Im Gegensatz zu metallischen Oberflächen sind die Stufen auf Ionenkristallen (wie zum Beispiel NaCl) immobil. Stufenfluktuationen würden auf Grund verschiedener Ladungen grössere Energie zur Überwindung der Coulombabstossung identischer Ionensorten benötigen. Auf idealen Oberflächen sind die zwei Ionensorten immer abwechselungsweise angeordnet. Bei einer Stufe kann diese Anordnung nur entlang einfacher Richtungen gewährleistet werden. Erste mikroskopische Messungen von Stufen mit atomarer Auflösung auf beiden Terrassen konnten in einer anderen Arbeit veröffentlicht werden [30]. Dabei wurden lokale Relaxationen der Oberflächenionen in der Nähe der Spitze beobachtet. Die Atome der Stufe zeigten einen stark erhöhten Kontrast, der aufgrund ihrer grösseren lokalen Deformierbarkeit erklärt werden kann, da die Stufenatome weniger stark an den Festkörper gebunden sind. *kinks* mit noch kleinerer Koordinationszahl zeigen wiederum eine Erhöhung der Korrugation. Im Einklang mit diesem Experiment konnte A. Foster in einer Simulation diese verschiedenen Korrugationen vollständig klären [30].

Bei Halbleitern hängt die Stufenbildung und ihre Orientierung auf Grund starker kovalenter Bindungen von der kristallographischen Richtung der Oberfläche ab. Zusätzlich beeinflussen Oberflächenrekonstruktionen die Morphologie an der Stufe. Die Orientierung der 2×1 Rekonstruktion einer Si(001) Oberfläche dreht sich auf der nächsten Terrasse um 90° . Deshalb können zwei Arten von Stufen festgestellt werden: parallel zu den Dimerreihen verlaufende und senkrecht dazu verlaufende [84]. Die Si(111) Oberfläche stellt wiederum einen Spezialfall dar. Die Ursache liegt in der grossen Einheitszelle und auch in den speziellen elektronischen Eigenschaften. Besonders bei rekonstruierten Oberflächen kann das Stufenwachstum nicht mit auf einfachen Modellen basierenden Eigenschaften von unrekonstruierten Terrassen vorhergesagt werden. Latyshev [85] beobachtete 1989, dass sich beim Erhitzen der Probe mit einer Direktstromheizung die Stufen in Bündeln anordnen; dazwischen entstehen grosse Terrassen von mehreren 100nm Ausdehnung. Diese Bündelung ist abhängig von der Richtung des elektrischen Stromes, der Temperatur und auch der Zeit. Becker [70] beobachtete als erster, dass sich die 7×7 Rekonstruktion bis an die obere und untere Stufenkante fortsetzt; die Stufe selbst zeigt eine gleichmässige Rekonstruktion. Die Position und Orientierung einer monoatomaren Stufe verläuft nicht zufällig, sondern immer entlang den Ecken der rhombischen Einheitszelle. Im Speziellen entspricht die Struktur der *corner holes* auch der Struktur der Stufe.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden Beobachtungen monoatomarer Stufen der rekonstruierte Si(111) 7×7 mit dynamischem STM und AFM beschrieben. Als Erstes wird ein geglücktes Experiment an einer atomaren Stufe im dynamischen AFM

Modus präsentiert. Anhand von lokalen Spektroskopiemessungen quer zu einer Stufe und einem vereinfachten theoretischen Modell werden die beobachteten Effekte an der Stufe erklärt. Zusätzlich wird die Abhängigkeit der gemessenen Stufenhöhe von der angelegten Spannung und der mittleren Kraft \bar{F} untersucht.

4.1 Abbilden einer monoatomaren Stufe

Drei Jahre nach dem STM konnte das AFM als neues Instrument erfolgreich gefeiert werden. Das Streben einzelner Forschungsgruppen benötigte im Weiteren noch einmal neun Jahre, bis wirkliche atomare Auflösung auf einer flachen Si(111) 7×7 Terrasse gezeigt werden konnte [8, 18, 5, 32]. Als nächster Schritt sollten monoatomare Stufen und einzelne Defekte hochaufgelöst abgebildet werden, dabei wurden viele Misserfolge und nur wenige erfolgreiche Messungen im dynamischen AFM Modus erzielt.

Nach den sehr stabilen Messbedingungen auf flachen Terrassen führte das Abbilden von Stufen zu unerwartet grossen Problemen. Die Spitze änderte sich häufig und die Oberfläche wurde durch Zusammenstösse mit der Spitze lokal zerstört. In Versuchsreihen wurden die Frequenzverschiebung Δf , die Amplitude A und die angelegte Spannung systematisch verändert; leider endeten die meisten dieser Messungen in der Zerstörung der Oberfläche und unscharfen Spitzen. Nach vielen erfolglosen Messungen und unzähligen Spitzenpräparationen durch leichte Spannungspulse erschienen im Tunnelstrombild die *adatoms* mit sehr feiner Variation des Tunnelstroms. In der Topographie konnte keine atomare Korrugation erkannt werden. Aufgrund der vielen

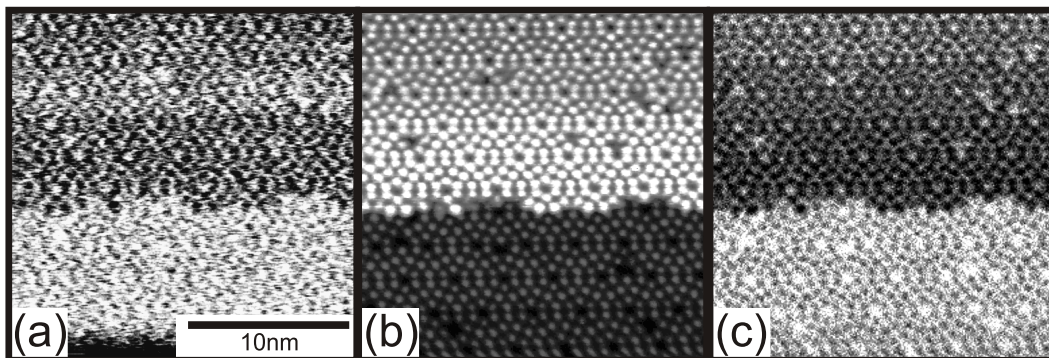


Abbildung 4.1: Dynamische AFM an einer Stelle mit einer Stufe. (a) Topographie mit scheinbar invertierter Stufenhöhe von 0.05nm . (b) Simultan aufgezeichneter Tunnelstrom bei 2V Probespannung. Der umgerechnete Tunnelstrom variiert auf der unteren Terrasse mit $\Delta I = 1\text{nA}$ und auf der oberen Terrasse mit $\Delta I = 10\text{nA}$. (c) Simultan gemessenes Anregungssignal. ($\Delta f = -217\text{Hz}$, $f_0 = 156710\text{Hz}$, $A = 21\text{nm}$, $k = 25.0\text{N/m}$, $V = 2\text{V}$, $\bar{F} = 0.73\text{nN}$)

vorangegangenen Misserfolge wurde die Spitze nicht weiter an die Probe angenähert, um auch eine Korrugation in der Topographie zu erhalten. Plötzlich stieg ungefähr nach der halben Messzeit in der Mitte des Bildes der Tunnelstrom sprunghaft an. Die Spitze war über eine monoatomare Stufe gefahren, welche parallel zur schnellen Scanrichtung orientiert ist, ohne dass eine Spitzenänderung aufgetreten wäre. In der oberen Hälfte des Bildes 4.1 (a) sind die *corner holes* verschwommen als helle Stellen er-

kennbar, das zeigt wiederum eine Kontrastumkehr bei $2V$ angelegter Probespannung. Dieses erfolgreiche Abbilden einer monoatomaren Stufe ist aufgrund verschiedener optimaler Bedingungen gelungen. Erstens liegt die atomare Stufe entlang der schnellen Scanrichtung, folglich musste sich die Spitze nur eine kurze Zeit über die Stufe bewegen und befand sich dann wieder vollständig auf einer Terrasse. Zweitens war die Spitze genügend stabil, dass es zu keinen Änderungen in der Nähe der Stufe kam. Drittens lag der eingestellte Setpointwert der Frequenzverschiebung im Bereich, in dem man auf beiden Seiten der Stufe atomare Auflösung erreichen konnte.

Der mittlere Tunnelstrom in 4.1 ist oberhalb der Stufe eindeutig erhöht, wobei die mittlere Dämpfung an dieser Stelle abnimmt. Das Tunnelstrombild suggeriert, dass die Stufe bezüglich der y -Richtung von unten nach oben verlaufen würde; Topographie- und Dämpfungsbild lassen jedoch auf eine Stufe schliessen, die von oben nach unten läuft. Der kontinuierliche Abfall des Tunnelstroms nach Überqueren der Stufe ergibt eine zusätzliche Fragestellung. Um diesem Rätsel auf den Grund zu gehen, und mehr über die Wechselwirkungen an der Stufe zu erfahren, wurden weitere Stufen im dynamischen STM Modus erforscht.

Bei der Distanzregelung auf einen mittleren konstanten Tunnelstrom wird analog zu den konventionellen statischen STM mit starrer Metallspitze eine topographische Karte von konstantem Tunnelstrom aufgezeichnet. Zusätzlich liefert das Frequenzverschiebungsbild Informationen über die Kräfte, welche während der Messung zwischen Spitze und Oberfläche wirken. In 4.2 (a) entsprechen helle Punkte einer höheren veränderten Resonanzfrequenz, bzw. einer verkleinerten negativen Frequenzverschiebung. Diese hellen Stellen stimmen mit den Positionen der *adatoms* überein und entsprechen den Resultaten früherer Messungen auf flachen Terrassen 3.3. Überraschenderweise trat eine Differenz der mittleren Frequenz zwischen der oberen und der unteren Terrasse auf, obwohl der Abstand durch Regelung konstant gehalten wurde. In einer früheren Arbeit [27] wurde die Vermutung geäußert, dass dieser zusätzliche Unterschied der Frequenzverschiebung durch Änderungen des Kontaktpotentials verursacht werden könnte. Dabei würden Dipole an der Stufe die Austrittsarbeit beeinflussen, weil die Elektronenverteilung an einer Stufe ausgeschmiert ist, im Gegensatz zu den fixierten positiv geladenen Atomrümpfen. Diese Theorie wurde von Smolukowski [80] für metallische Oberflächen vorgeschlagen. Um diese Hypothese zu testen wurden lokale Messungen der Frequenz als Funktion des angelegten elektrischen Potentials gemessen; 75 solcher Kennlinien wurden mit äquidistantem Abstand entlang der Linie BA in 4.2 (a) aufgenommen. Nach jedem Schritt von $0.13nm$ entlang der eingezeichneten Linie BA wurde der Distanzregler angehalten und die Frequenzspannungskennlinie aufgezeichnet. Danach wurde der Regler wieder eingeschaltet und die Spitze um einen Schritt weiter bewegt. Zwei repräsentative Kennlinien auf beiden Seiten der Stufe sind in der Abbildung 4.2 (c) gezeigt.

Der elektrostatische Anteil besitzt eine Spannungsabhängigkeit der Form:

$$\Delta f = a(U + U_c)^2 + c$$

Dabei ist a die Krümmung der Parabel, proportional zu der z -Ableitung einer effektiven Spitzen-Oberflächen Kapazität, c ist ein Offset aufgrund anderer Kräfte wie VdW und chemische Kraft. Diese Kräfte wirken auch, wenn die elektrostatische Kraft durch Kompensierung des Kontaktpotential Unterschieds U_c eliminiert wird. Die 75 aufge-

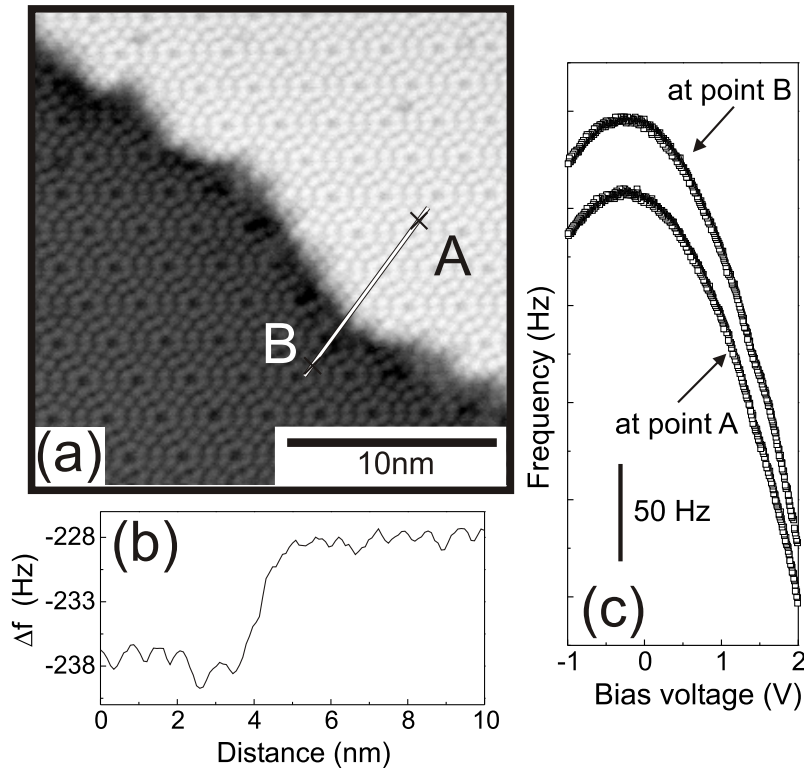


Abbildung 4.2: Dynamisches STM über einer monoatomaren Stufe. (a) Frequenzverschiebungsbild. Der Setpointwert des Distanzreglers war $I = 0.7 \text{ nA}$ bei einer Probenspannung von $V = 2 \text{ V}$. Entlang der weißen Linie wurden 75 Frequenzspannungskennlinien aufgezeichnet. (b) Profil entlang BA in (a): Die mittlere Frequenzverschiebung beträgt $\Delta f = -233 \text{ Hz}$. (c) Zwei repräsentative Frequenzspannungskennlinien (mit einem vertikalen Offset zur besseren Ansicht). Die obere Kurve wurde an der Position B aufgenommen und hat die Krümmung $a = -42.3 \text{ Hz/V}^2$, die untere Kurve wurde an der Stelle A aufgezeichnet und hat die Krümmung $a = -40.6 \text{ Hz/V}^2$. ($f_0 = 147802 \text{ Hz}$, $A = 61 \text{ nm}$, $k = 21.2 \text{ N/m}$, $V = 2 \text{ V}$, $\bar{F} = 2.04 \text{ nN}$)

zeichneten Kennlinien wurden nach der oben beschriebenen Formel gefittet. Die Parameter sind in der Abbildung 4.3 dargestellt.

Die Parameter a und c variieren an der Stufe auf der gleichen Skala wie auch das Profil der Topographie. Eine Verkleinerung von $|a|$ wird auf der oberen Terrasse beobachtet. Dies entspricht einer kleineren Öffnung der Parabel, was wiederum auf eine Verkleinerung der effektiven Kapazität und auf eine schwächere elektrostatische Anziehung auf der oberen Terrasse hindeutet. Der Parameter c wird weniger negativ auf der oberen Terrasse. Deshalb ist der verbliebene Anteil der Wechselwirkung bei kompensiertem Kontaktpotential $U = -U_c$ auf der oberen Terrasse kleiner. Das suggeriert, dass der VdW Anteil der Kraft ebenfalls auf der oberen Terrasse verkleinert ist, weil die kurzreichweitigen chemischen Kräfte annähernd der konstanten Tunnelstromkarte folgen und deshalb auf beiden Seiten der Stufe als äquivalent betrachtet werden können. Schliesslich wird keine signifikante Variation von U_c beobachtet. Deshalb kann die Hypothese einer Änderung des Kontaktpotentials quer zu einer Stufe nicht

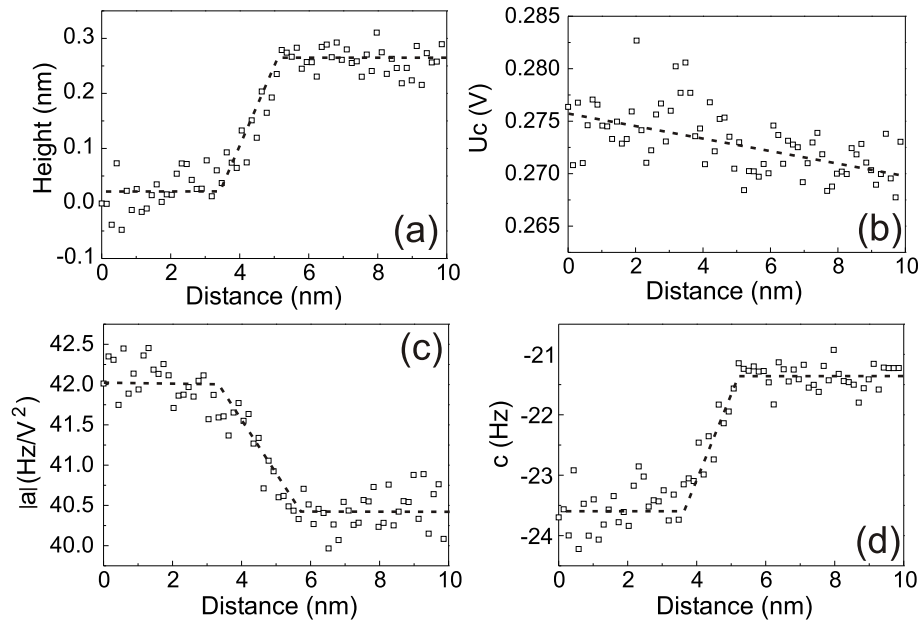


Abbildung 4.3: Datenanalyse der Spektroskopiemessungen quer über die Stufe (gezeigt in Abb. 4.2 (a)); (a) Profil der Topographie gemessen im dynamischen STM Modus; (b) Lokales Spitzen-Oberflächen Kontaktpotential U_c , bestimmt aus der Position des Maximums der Parabel (wie bei Abb. 4.2 (c)); (c) Parameter $|a|$ repräsentiert die Krümmung der Parabel, welche durch die wirkenden elektrischen Kräfte bestimmt ist; (d) Offset c des Maximums der Parabel, welche dem VdW Anteil und dem kurzreichweitigen Anteil entspricht.

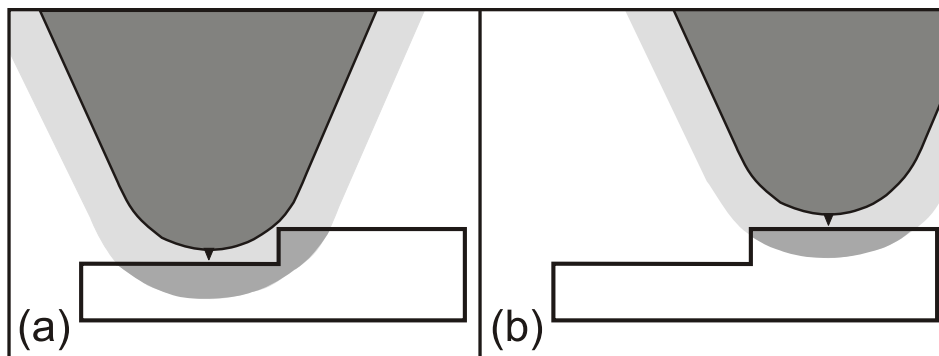


Abbildung 4.4: Modell für den Einfluss von langreichweitigen Kräften in der Nähe von Stufen. Auf der unteren Terrasse tritt die Spitze in Wirklichkeit mit einem grösseren Gebiet in Wechselwirkung, was eine grössere Attraktion bewirkt und sich in einer grösseren negativen Frequenzverschiebung äussert.

bestätigt werden. Eine Erklärung könnte in dem lokalisierten Charakter der partiell gefüllten *dangling bonds* und dem starken Pinning an die Fermikante liegen, welche lateralen Ladungstransfer verhindern und so die Dipolformation an der Stufe unterdrücken. Es bleibt auch zu bemerken, dass die Verteilung der *adatoms* durch die Stufe nicht gestört wird, wie in Abbildung 4.2 (a) beobachtet worden ist.

Um diese Beobachtungen qualitativ zu erklären, kann ein einfaches Modell vorgeschlagen werden. Wie in der Abbildung 4.4 illustriert, wechselwirken die langreichweitigen elektrostatischen und VdW Kräfte auf der unteren Terrasse mit einer grösseren effektiven Fläche / Volumen, entsprechend wird auf der oberen Terrasse eine schwächere Wechselwirkung gemessen. Um diesen Einfluss der langreichweitigen Kräfte auf den Unterschied der Frequenzverschiebung zwischen oberer und unterer Terrasse (FREDUL, aus dem englischen: *frequency shift difference between upper and lower terrace*) genauer zu überprüfen, wurden dynamische STM Bilder mit verschiedener Probespannung aufgenommen.

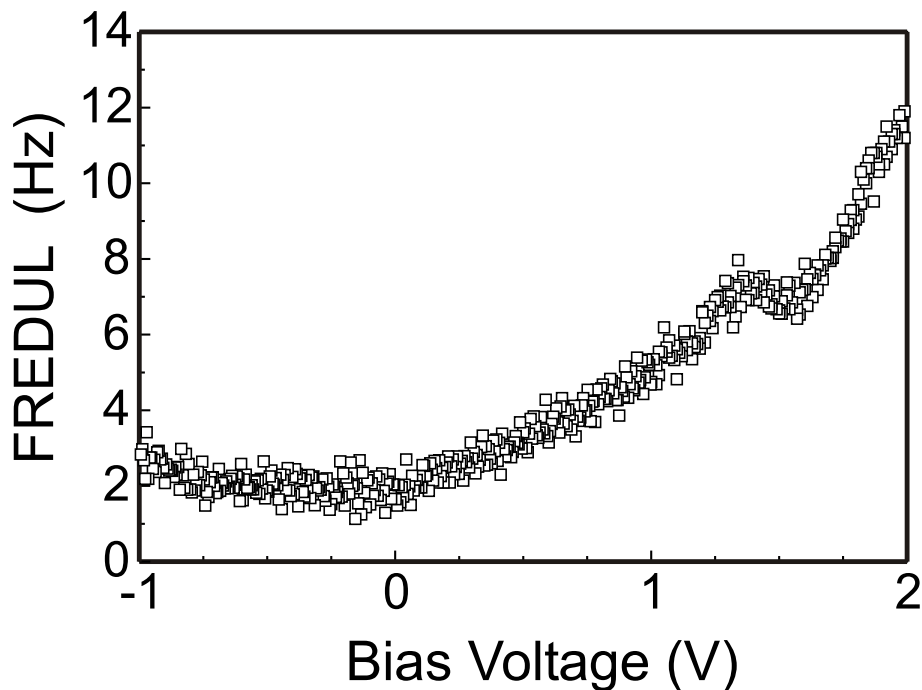


Abbildung 4.5: Unterschied der Frequenzverschiebung zwischen der oberen und der unteren Terrasse als Funktion der angelegten Spannung (*Frequency Difference Between Upper And Lower Terrace FREDUL*). Bei der Kompensierung des Kontaktpotentials sind auch die FREDUL Werte minimal.

Der Wert von FREDUL als Funktion der angelegten Spannung ist in der Abbildung 4.5 gezeigt. Wiederum wird eine parabolische Abhängigkeit zur angelegten Spannung mit einem Minimum in der Nähe des Kontaktpotentials festgestellt. Offensichtlich dominieren langreichweitige elektrostatische Kräfte den FREDUL, doch weil der FREDUL bei seinem Minimum nicht null ist, kann daraus geschlossen werden, dass ebenso langreichweitige VdW Kräfte zu diesem beobachteten Effekt beitragen. Bei der elektrostatischen Wechselwirkung muss berücksichtigt werden, dass die Si(111) 7×7 Oberfläche metallisch ist, so dass die Kräfte zwischen induzierten Ladungen nur in der Oberflächenschicht wirken. Trotzdem kann das Modell in Abbildung 4.4 verwendet werden, weil auch die effektive Fläche, welche von der Spitze gespürt wird, analog zum Volumen vergrößert wird, wenn sich die Spitze über der unteren Terrasse befindet. Halbleitende Oberflächen ohne metallischen Charakter zeigen andere Wech-

selwirkungen an Stufen, z. B. auf Grund von Spannungsabhängigkeiten [81] oder von Spitzen induzierter Bandverbiegung [86].

Anhand des oben beschriebenen Modells kann das spezielle Erscheinungsbild von Stufen im dynamischen AFM Modus erklärt werden (Abb. 4.1). Die Topographie der Stufe stimmt mit den dynamischen AFM Messungen von Arai [74] überein; die Spitze erscheint auf der unteren Terrasse (untere Hälfte Abbildung 4.1) erhöht und auf der oberen Terrasse verringert. Der simultan gemessene Tunnelstrom bestätigt dieses Bild: Ein viel grösser Tunnelstrom von $I = 10nA$ wurde auf der oberen Terrasse, auf Grund des kleineren Abstands zwischen Spitze und Probe, gemessen. Das eigentümli-

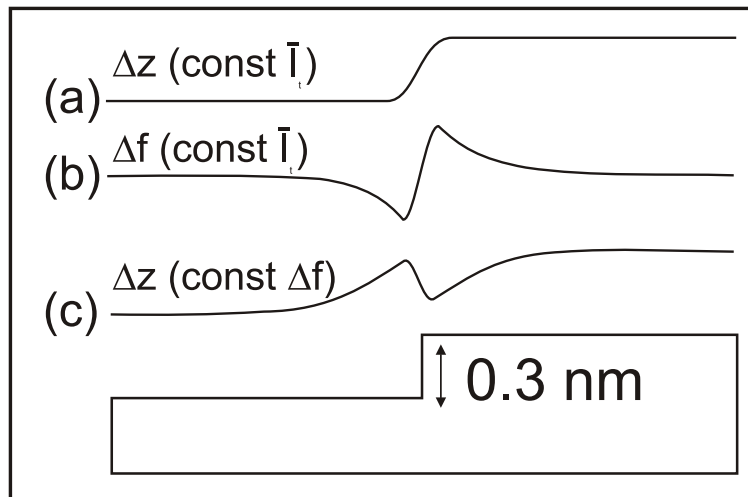


Abbildung 4.6: Schematische Illustration von dynamischen STM und dynamischen AFM Profilen über monoatomaren Stufen. Beim dynamischen STM ergibt sich die korrekte Höhe der Stufe wie beim konventionellen STM (a). Jedoch haben langreichweitige Kräfte einen zusätzlichen Einfluss auf die Frequenzverschiebung (b) wie in Abb. 4.4 beschrieben. Beim dynamischen AFM Modus werden reduzierte oder sogar scheinbar invertierte Stufenhöhen auf Grund der langreichweitigen Wechselwirkung abgebildet.

che Verhalten der Spitze in der Nähe der Stufe kann durch Anpassung des FREDUL Modells an die geänderte Situation bei konstanter Frequenzverschiebung erklärt werden. Nähert sich die Spitze von der unteren Terrasse der Stufe, verspürt der Sensor eine stärkere Kraft aufgrund der Zunahme der langreichweitigen Kräfte (vergrössertes Wechselwirkungsvolumen). Der Distanzregler versucht die totale Frequenzverschiebung konstant zu halten und zieht deshalb die Spitze zurück. Bei der Annäherung an die Stufe von der oberen Terrasse her wird der langreichweitige Anteil verkleinert (kleineres Wechselwirkungsvolumen), der Distanzregler verkleinert den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche. Im Bereich der Frequenzverschiebung, in dem atomare Auflösung möglich ist, wird die gemessene Stufenhöhe beeinflusst, was im Extremfall zu einer invertierten Darstellung der Stufe führen kann. Obwohl die Spitze der Oberfläche auf der oberen Terrasse näher kommt, erscheint das mittlere Anregungssignal dort verkleinert und umgekehrt auf der unteren Terrasse vergrössert. Die Annahme, dass nur kurzreichweitige Wechselwirkungen die Dämpfung beeinflussen, führt

offensichtlich zu einem Widerspruch. Deshalb deuten diese Beobachtungen an, dass die Dämpfung von langreichweitigen Kräften dominiert wird, welche auf der unteren Terrasse auch entsprechend grösser sind. Die starke Abhängigkeit der Dämpfung von langreichweitigen Kräften wurde ebenfalls von Ch. Loppacher in seiner Dissertation beschrieben [25]. Zusätzlich stimmen auch U_{exc} Kurven bei verschiedenen Spannungen (Abbildung 2.10) mit dieser Vermutung überein.

Die Abbildung 4.6 fasst das momentane Verständnis des Kontrastes in der Nähe einer Stufe bei dynamischem STM und AFM zusammen. Im Fall von dynamischem STM wird die Stufe korrekt reproduziert in Übereinstimmung mit konventionellen STM Messungen, doch das Frequenzverschiebungsbild zeigt eine nicht monotone Variation über der Stufe auf Grund der sich ändernden langreichweitigen Kräfte. Im Fall von dynamischem AFM wird die scheinbare Stufenhöhe reduziert oder sogar invertiert. Das langsame laterale Abfallen von Δf und Δz weg von der Stufe ist in der Abbildung 4.6 (b) und (c) skizziert. Die Länge des Abfallens ist durch den mesoskopischen Spitzenradius bestimmt. Aus diesen Erkenntnissen des Verhaltens von dynamischem STM an einer Stufe konnten dank sehr vorsichtigem Annähern und durch Ausnützen der hohen Frequenzauflösung [87] und der grossen Stabilität der Anregung monoatomare Stufen abgebildet werden. Das Verhältnis zwischen langreichweitigem und kurzreichweitigem Anteil verändert den minimalen Abstand zwischen Spitze und Oberfläche auf der oberen und mit umgekehrten Vorzeichen auf der unteren Terrasse, wobei dieser Effekt ganz in der Nähe der Stufenkante am stärksten auftritt. Deshalb

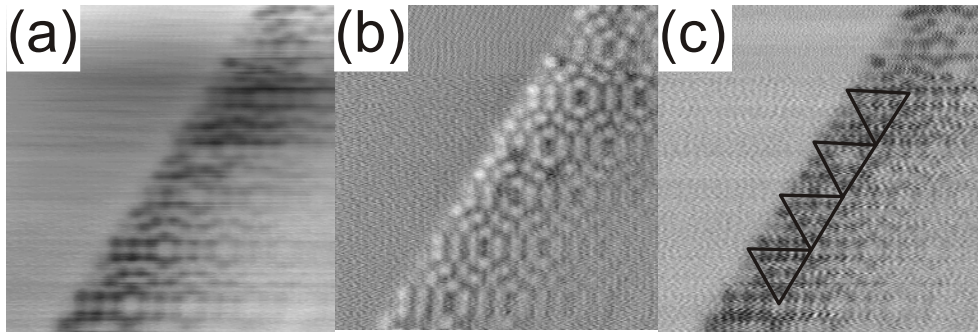


Abbildung 4.7: Monoatomare Stufe normal zur $\langle 11\bar{2} \rangle$ Richtung entlang der kürzeren Diagonalen in der Einheitszelle ($\Delta f = -448 Hz$, $f_0 = 158328 Hz$, $A = 5.0 nm$, $k = 27.0 N/m$, $V = 1.85 V$, $\bar{F} = 0.38 nN$). (a) Topographie Δz ; (b) Tunnelstrom \bar{I}_t ; (c) Anregungssignal U_{exc} .

erscheint in der Abbildung 4.7 nur auf der oberen Terrasse, wo der Abstand zwischen Spitze und Probe am minimalsten ist, atomare Auflösung. Die Korrugation nimmt dem vorher beschriebenen Modell entsprechend bei der Entfernung zur Stufe ab. Die Stufe in der Abbildung 4.7 läuft normal zur $\langle 11\bar{2} \rangle$ Richtung. Becker [70] konnte zeigen, wie die gefaltete von der ungefalteten Hälfte unterschieden werden kann.

Als grundlegendes Ziel sollte das Abtasten einer Oberfläche bei konstanten chemischen Kräften ins Auge gefasst werden, so dass die wirkliche Topographie der Oberfläche abgebildet wird. Durch weitere Untersuchungen an Stufen konnte die mittlere Kraft konstant erhöht werden, dabei wurden Effekte in den verschiedenen Kanälen auf der unteren und der oberen Terrasse beobachtet, ohne dass sich Spitze die Oberfläche

modifiziert hat. Bei einem Setpointwert $\Delta f = -90\text{Hz}$ waren die *adatoms* auf der oberen Terrasse deutlich in den zwei Messkanälen Tunnelstrom und Anregungssignal sichtbar. In der Topographie erschienen die *corner holes* verschwommen hell. Nach einer Erhöhung auf $\Delta f = -98\text{Hz}$ stieg die atomare Korrugation in der Topographie stark an. Das Anregungssignal verkleinerte sich und erschien dunkel und kontrastlos, die Ursache lag in der grösseren vertikalen Änderung in der Nähe der Stufe. Nach einer weiteren Erhöhung der mittleren Kraft F erschien zum ersten Mal über und unter der Stufe eine atomare Variation des Tunnelstroms und der Dämpfung. In der Topographie ist jedoch auf beiden Seiten der Stufe kein atomarer Kontrast erkennbar.

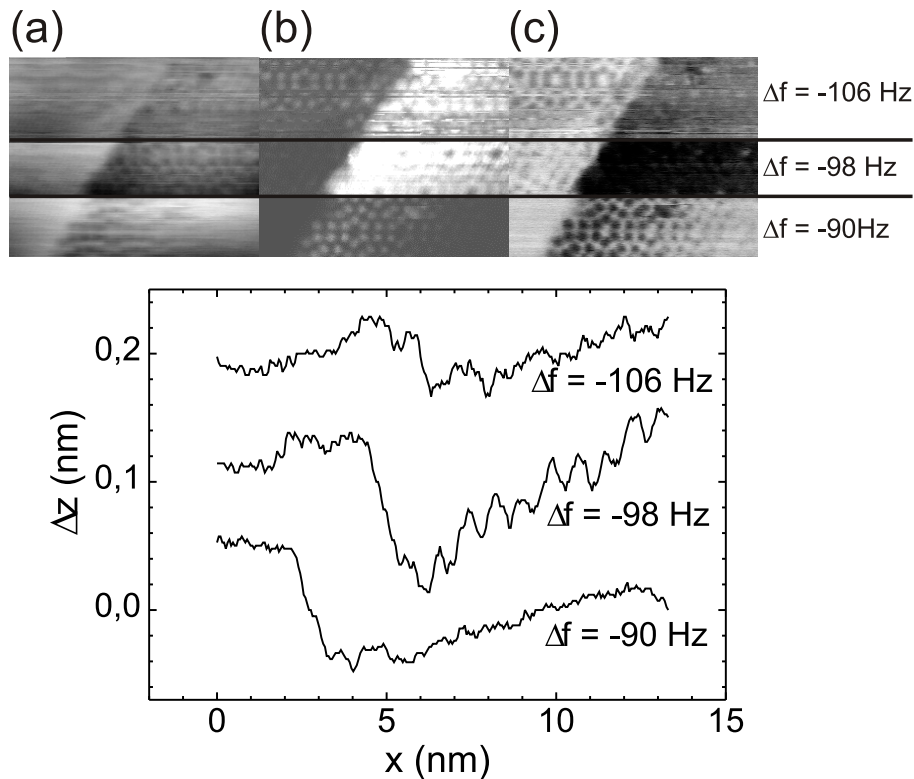


Abbildung 4.8: Einfluss von verschiedenen Setpointwerten auf den Kontrast entlang den Stufen im dynamischen AFM Modus. (a) Topographie; (b) Tunnelstrom; (c) A_{exc} ; (d) Profil entlang der schnellen Scanrichtung. ($f_0 = 158328\text{Hz}$, $A = 10\text{nm}$, $k = 27.0\text{N/m}$, $V = 1.85\text{V}$)

Das Profil entlang x (schnelle Scanrichtung) zeigt, dass die Stufenhöhe stark vom Setpointwert abhängt. Scheinbar existiert eine maximale invertierte Stufenhöhe. Durch weiteres Erhöhen der mittleren Kraft verkleinert sich diese Stufenhöhe, ausserdem wird ein Doppelspitzeneffekt aufgrund der Spitzengeometrie an der Stufenkante beobachtet. Aus diesen Beobachtungen kann als Forderung an einen intelligenten z -Distanzregler folgende Aufgabe formuliert werden: Um die kurzreichweitige che-

mische Wechselwirkung konstant zu halten, müssen die lateralen Änderungen von Δf_{Elstat} und Δf_{VDW} in der Nähe einer Stufe kompensiert werden.

An einer Stelle, an der mehrere monoatomare Stufen bündelweise auftraten, konnte mit dynamischen STM die atomare Konfiguration an den Stufenkanten untersucht werden. Die Stufenschar läuft wiederum entlang der kürzeren Diagonale der Einheitszelle. Der gleichmässige Abstand zwischen den Stufen beträgt 4.63nm , was der längeren Diagonalen entspricht, d.h. alle Terrassen haben eine Breite, die der Länge einer Einheitszelle entspricht. Häufig konnte ein zusätzliches *adatom* an einer Stufe beobachtet werden. Dieses schien stark an die Oberfläche gebunden zu sein, denn es konnte in der ganzen Serie von Messungen während einer Stunde beobachtet werden.

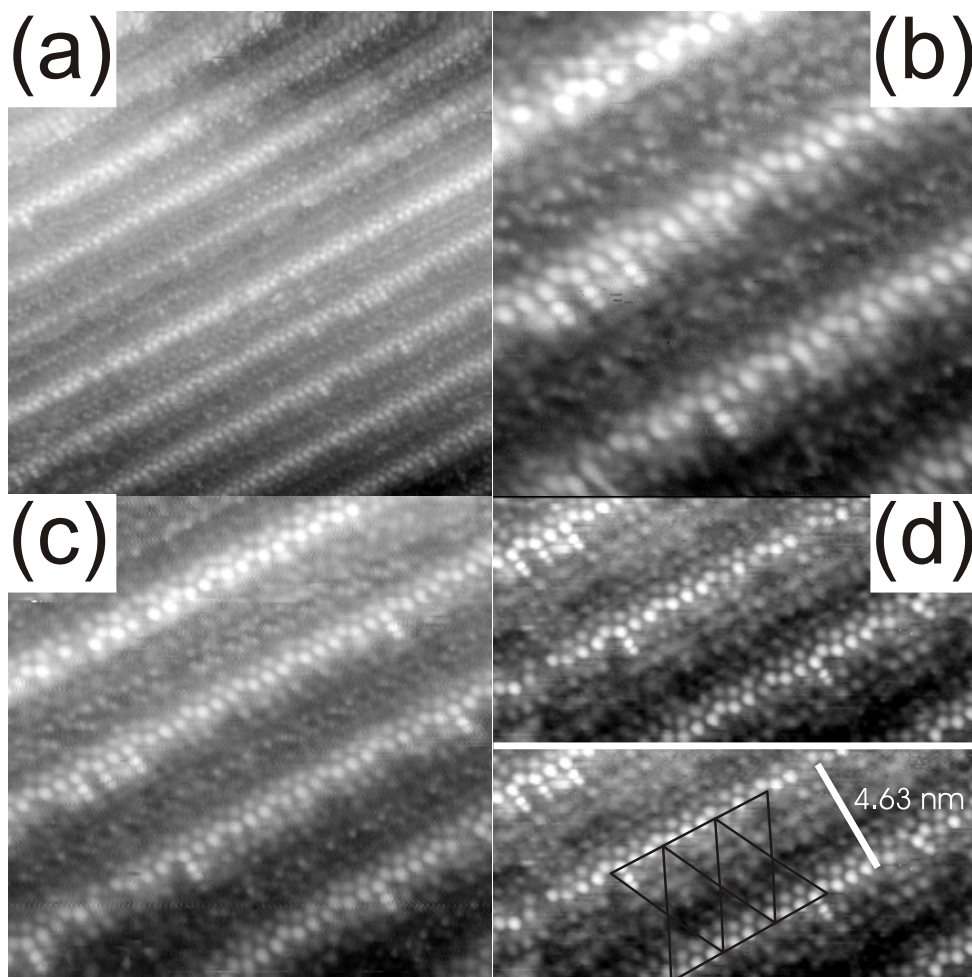


Abbildung 4.9: Dynamische STM über einem Stufenbündel. Dargestellt wird der Messkanal der Frequenzverschiebung. ($I = 0.8\text{nA}$, $f_0 = 158328\text{Hz}$, $A = 20\text{nm}$, $k = 27.0\text{N/m}$, $V = 2\text{V}$)

Zusammenfassung

Kapitel 1

Im ersten Kapitel werden die verschiedenen Messmethoden des Rasterkraftmikroskopes beschrieben. Spezielles Gewicht wird auf die Beschreibung der lokalen Spektroskopieexperimente gelegt. Um qualitative physikalische Aussagen aus den elektronisch aufgezeichneten Daten zu erhalten, müssen die Messkanäle und die Amplitude des schwingenden Cantilevers geeicht werden. Die genaue Durchführung dieser Kalibrierung wird am Schluss des ersten Kapitels beschrieben.

Kapitel 2

In vielen dynamischen AFM Experimenten konnte die atomare Struktur verschiedener Oberflächen mit gleicher Qualität und lateraler Auflösung wie bei STM Messungen abgebildet werden. In diesen Experimenten schwingt der Kraftsensor mit einer grossen Amplitude, dabei wird eine Karte konstanter Frequenzverschiebung aufgezeichnet. Aus den experimentellen Daten kann nicht direkt auf das Wechselwirkungspotential geschlossen werden. Anhand der Störungstheorie erster Ordnung können die experimentellen Daten mit theoretischen Modellen verglichen werden. Dabei wird im Experiment eine mittlere Kraft pro Oszillationszyklus bestimmt. Durch Integration des theoretisch wirkenden Kraftgesetzes kann die mittlere Kraft berechnet werden. Für die verschiedenen Wechselwirkungen können durch Integration über die Kraftgesetze $F(z)$ entsprechende Funktionen für die Frequenzverschiebung berechnet werden. Durch den Vergleich dieser Funktionen mit den gemessenen Kurven lassen sich die Anteile der verschiedenen Wechselwirkungen bestimmen. Diese Prozedur wurde auf Si(111) und Cu(111) durchgeführt. Dabei haben sich bei einem Abstand von $0.6nm$ folgende Kräfte der kurzreichweitigen chemischen und der VdW Wechselwirkung ergeben: Die langreichweitige VdW Wechselwirkung hat eine starke Abhängigkeit von der mesoskopischen Form der Spitze; sehr scharfe Spitzen zeigen deshalb eine kleine VdW Wechselwirkung. Aus der Trennung der Wechselwirkungen konnte die charakte-

	F_{VdW}	F_{chem}	λ	R
Cu(111)	$1.1nN$	$0.4nN$	$0.35nm$	$14nm$
Si(111)	$0.3nN$	$0.3nN$	$0.16nm$	$11nm$

Tabelle 4.1: Chemische und VdW Kräfte bei einem Abstand von $0.6nm$ mit der dazu gehörenden charakteristischen Länge der chemischen Wechselwirkung λ und dem mesoskopischen Spitzenradius R .

ristische Länge λ der kurzreichweitigen chemischen Kraft sowie der Spitzenradius R bestimmt werden. Das Rätsel der unterschiedlichen normalisierten Frequenzverschiebungen, bei welchen atomare Auflösung auf derselben Oberfläche erreicht wird, konnte mit dem unterschiedlichen Anteil von VdW und kurzreichweitiger Wechselwirkung erklärt werden. Zusätzlich lässt sich die minimal detektierbare Kraft im dynamischen AFM Modus von $0.6pN$ aus dem Phasenrauschen des Mikroskopes abschätzen.

Kapitel 3

Im dynamischen STM Modus kann bei konstantem Tunnelstrom eine Variation der Kraft von $0.18nN$ zwischen Positionen über den *corner holes* und den *adatoms* detektiert werden. Die bessere Qualität der Kraftkarte im Vergleich zur Topographie ist darauf zurückzuführen, dass die Frequenzverschiebung eine gemessene und nicht geregelte Grösse ist. Der instrumentelle Drift, die Schiefelage der Oberfläche und das Rauschen des Distanzreglers verringern die Qualität der Topographie. Entsprechend erscheinen beim dynamischen AFM Modus der mittlere Tunnelstrom und die Dämpfung mit erhöhtem Kontrast. Die Topographie im dynamischen AFM Modus zeigte bei Experimenten mit Probenspannung $V = 2V$ und mit im Ultrahochvakuum präparierten Spitzen jeweils eine Kontrastumkehr. Die zusätzlich hohen Tunnelströme über den sehr scharf erscheinenden *adatoms* lassen anhand des Spitzenmodells vermuten, dass der kurzreichweitige Anteil der Frequenzverschiebung links des Minimums liegt. Die totale Frequenzverschiebung befindet sich jedoch überall auf der Oberfläche rechts ihres Minimums, so dass es zu keinen Instabilitäten bei der Distanzregelung kommt. Bei konstanter Höhe konnten atomare Variationen von Frequenzverschiebung und Dämpfung aufgezeichnet werden, womit gezeigt ist, dass die Dämpfung einen kurzreichweitigen Anteil besitzt. An den Stellen über den *corner holes* erscheint die grösste negative Frequenzverschiebung und gleichzeitig die höchste Dämpfung, entsprechend den geregelten Messungen. Nach spontaner Änderung der Spitze konnten wie beim hochauflösenden konventionellen STM die zwei Hälften der Einheitszelle unterschieden werden.

Kapitel 4

Lokale spektroskopische Messungen an Stufenkanten zeigen eine nicht triviale Abhängigkeit von der langreichweitigen Wechselwirkung. Durch kontinuierliche Änderung des elektrostatischen Potentials wurden im dynamischen STM Modus ein quadratischer Zusammenhang zwischen dem Unterschied der Frequenzverschiebung von der unteren zur oberen Terrasse festgestellt. Daraus lässt sich folgern, dass beim dynamischen AFM Modus entsprechend die Stufenhöhen je nach angelegtem Potential variieren, was auch auf Cu(111) Messungen gezeigt wurde. Trotz des metallischen Charakters der Si(111) 7×7 Oberfläche konnte kein lokaler Kontaktpotentialunterschied an der Stufenkante gemessen werden.

Ausblick

Der atomare Kontrast, bzw. die Korrugation hängt stark von der geometrischen Form, der Reaktivität und den elektronischen Eigenschaften der Nanospitze ab. Aufgrund

der unterschiedlichen Anteile der diversen Kraftbeiträge zeigen unterschiedliche Spitzen bei gleicher mittlerer Kraft \bar{F} andere maximale Korrugationen. Geometrische Veränderungen der Spitze und Änderungen der angelegten Spannung beeinflussen das Verhältnis zwischen kurz- und langreichweitigen Anteilen. Deshalb können Frequenzverschiebungskurven stark in ihrer Form variieren. Es kann ein Minimum existieren, oder die Frequenzverschiebungskurve fällt monoton ab. In Spezialfällen kann ein Minimum über *adatoms* auftreten und an anderen Positionen aufgrund stärkerer VdW Wechselwirkung verschwinden. In solchen Situationen kann es an gewissen lateralen Positionen zu Instabilitäten kommen, weil der eingestellte Setpointwert nicht erreicht werden kann. Falls der Regler träge genug eingestellt ist, können diese Stellen trotzdem abgebildet werden, ohne dass die Spitze die Oberfläche berührt.

Ein intelligenter Distanzkontroller sollte zwischen langreichweitiger und kurzreichweitiger Wechselwirkung trennen können. Somit könnten die Artefakte in der Topographie bei Stufen und Defekten minimiert werden. Es besteht auch Hoffnung, dass ein solcher Regler stabiler arbeitet, weil er mehrere Messkanäle gleichzeitig berücksichtigt. Ein Regler, welchem zu jedem Zeitpunkt die Vertrauenswürdigkeit der einzelnen Signale bekannt ist, kann Spitzenänderungen erkennen und darauf reagieren.

Neben den Verbesserungen der Distanzregelung weisen neue Ideen auf dem Gebiet der Nanotechnologie in Richtung von Manipulationen einzelner Moleküle und Atome. Dabei wird die Spitze nicht mehr als passiver Sensor, sondern als aktives Manipulationswerkzeug eingesetzt. Um solche Experimente durchzuführen, wird eine neue Generation von Scansoftware benötigt, welche die Möglichkeit der Direktmanipulation bietet.

Anhang

Spectrisprogramm für Kontaktpotentialmessungen

```
{ Spectris-Programm: kelvin.spc          } DECLARATION
{----- DAC ADC Definition -----}
DEFINE x = DAC (1);
DEFINE y = DAC (2);
DEFINE u = DAC(4, V, V, 1);

DEFINE v1 = ADC(1, V, V, 1, 1, 0.0);
DEFINE v2 = ADC(2, V, V, 1, 1, 0.0);
DEFINE v3 = ADC(3, V, V, 1, 1, 0.0);
DEFINE v4 = ADC(4, V, V, 1, 1, 0.0);
{----- LINE DEFINITION -----}
m1  : LINE      (U_BEGIN=messvoltage,
                U_END=startvoltage, time=time0,
                MEASURE_POINTS=512,
                SIGNAL_BEGIN_PORT=2,
                SIGNAL_BEGIN=ON,
                SIGNAL_END_PORT=2,
                SIGNAL_END=ON,
                DAC=u, ADC=[v1,v2,v3,v4]);

m2  : LINE      (U_BEGIN=startvoltage,
                U_END=endvoltage, time=time0,
                MEASURE_POINTS=512,
                SIGNAL_END_PORT=2,
                SIGNAL_END=ON,
                SIGNAL_BEGIN_PORT=2,
                SIGNAL_BEGIN=ON,
                DAC=u, ADC=[v1,v2,v3,v4]);

m3  : LINE      (U_BEGIN=endvoltage,
                U_END=messvoltage, TIME=time0,
                MEASURE_POINTS=512,
                SIGNAL_BEGIN_PORT=2,
                SIGNAL_BEGIN=ON,
                SIGNAL_END_PORT=2,
```



```

        MEASURE_POINTS=512,
        SIGNAL_BEGIN_PORT=2,
        SIGNAL_BEGIN=ON,
        SIGNAL_END_PORT=2,
        SIGNAL_END=ON,
        DAC=Z1, ADC=[V1,V2,V3,V4]);

aprouch   : LINE      (U_BEGIN=startvoltage,
                      U_END=0, TIME=time0,
                      MEASURE_POINTS=512,
                      SIGNAL_BEGIN_PORT=2,
                      SIGNAL_BEGIN=OFF,
                      SIGNAL_END_PORT=2,
                      SIGNAL_END=OFF,
                      DAC=Z1, ADC=[V1,V2,V3,V4]);

line1     : LINE      (U_BEGIN=startvoltage,
                      U_END=endvoltage, TIME=time0,
                      MEASURE_POINTS=512,
                      BREAK=[V4 > -2.0],
                      SIGNAL_BEGIN_PORT=2,
                      SIGNAL_BEGIN=ON,
                      SIGNAL_END_PORT=2,
                      SIGNAL_END=ON,
                      DAC=Z1, ADC=[V1,V2,V3,V4]);

line2     : LINE      (U_BEGIN=endvoltage,
                      U_END=startvoltage, TIME=time0,
                      MEASURE_POINTS=512,
                      SIGNAL_BEGIN_PORT=2,
                      SIGNAL_BEGIN=ON,
                      SIGNAL_END_PORT=2,
                      SIGNAL_END=ON,
                      DAC=Z1, ADC=[V1,V2,V3,V4]);

{----- PROGRAMM PART -----}
BEGIN

DO(WITHDRAW);
LOCATION_LINE(WINDOW = SCANITACTIVE, POINTS =10 )

    WAITKEY('Change value');
    DO(line1);
    DO(line2);

```



```

    IF_BREAK (LINE1);
    DO (line2);

END LOCATION_LINE;

LOCATION_POINT((0,0))
END LOCATION_POINT;
DO (approach);

END;
```

Im ersten Teil des Spectrisprogramms gibt es nur marginale Änderungen bezüglich des KPD Programms. Der Name des DAC4 (z anstelle von u) wurde umbenannt. Natürlich muss das Experiment entsprechend verkabelt werden. Der Ausgang vier (DAC4) muss auf den z-Piezo geführt werden. Auch der zweite Teil unterscheidet sich nur minimal, es gibt nun vier Rampen anstelle von drei. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch die Abbruchdefinition bei der dritten Rampe 'line1'. Bei dieser Rampe wird der Eingang v4 überwacht und ein Abbruch ausgelöst, sobald eine höhere Spannung als -2 V anliegt. Der letzte Teil ist hingegen etwas komplexer: Zuerst wird die Spitze mit withdraw zurückgezogen und gleichzeitig der z-Regler auf 'Halten' gestellt. Danach können im aktiven Fenster mittels einer Linie, zehn Punkte definiert werden. An diesen Positionen werden die $\Delta f(z)$ Kurven (line1, line2) aufgezeichnet. Falls bei einer dieser Messungen das Signal v4 grösser als die Abbruchbedingung wird, stoppt die Annäherung und die Spitze wird zurückgezogen.

Störungstheorie für dynamisches AFM mit grossen Amplituden

Nach erfolgreichen Experimenten mit dem AFM, häuften sich die Diskussionen über die Interpretation der gemessenen Frequenzverschiebungen. Aus vielen gemeinsam erarbeiteten Skizzen wuchs das Verständnis für die Mechanismen, welche den atomaren Kontrast ermöglichen. Aus diesen vielen Diskussionen konnte schliesslich mit Hilfe der Störungstheorie erster Ordnung die Hauptgleichung für dynamisches AFM mit grossen Amplituden hergeleitet werden:

$$\frac{\Delta f}{f_0} kA = \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} F(\bar{z} + A \cos \varphi) \cos \varphi$$

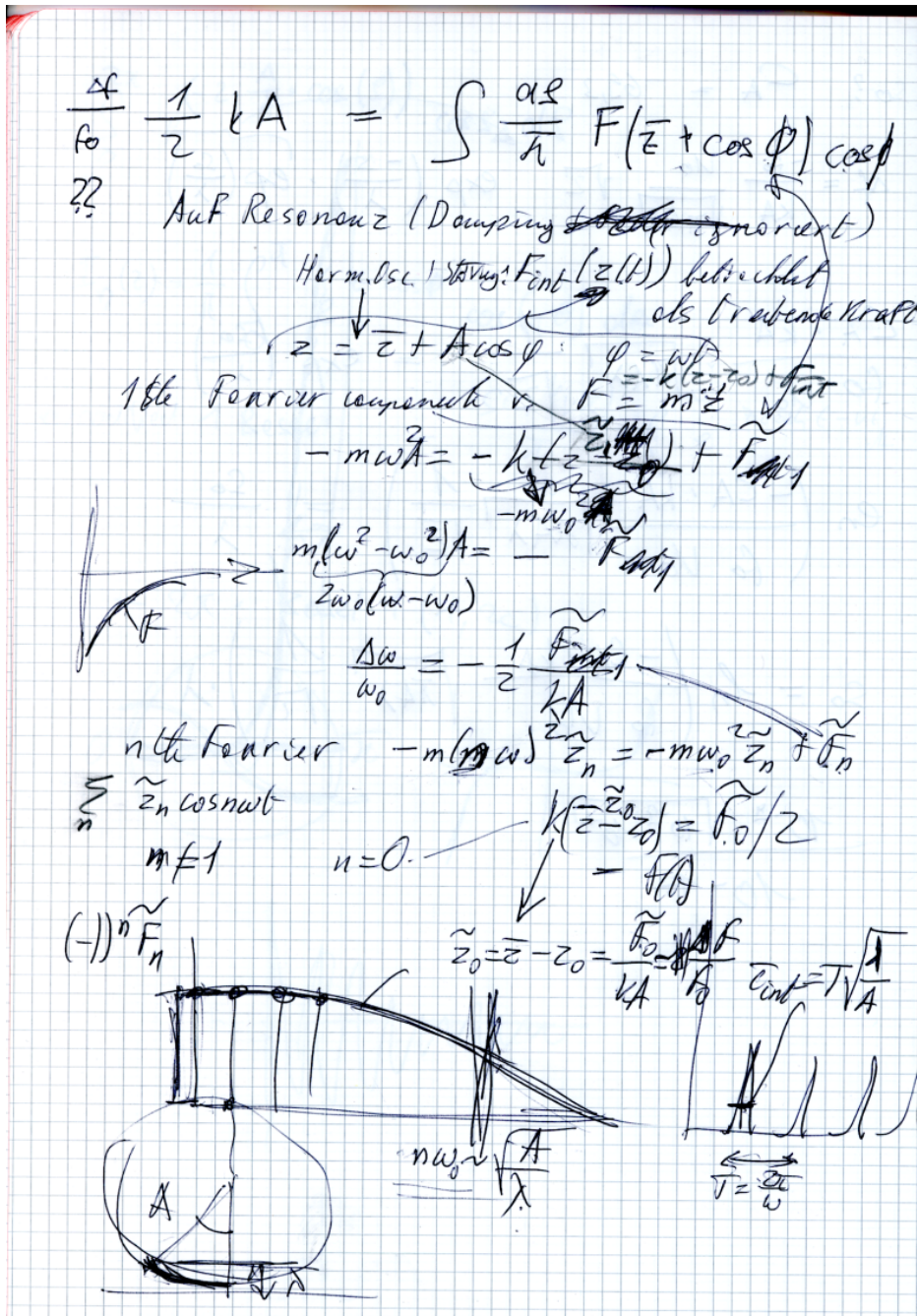


Abbildung 10: Skizze vom Einfluss der Wechselwirkung auf die Frequenzverschiebung beim dynamischen AFM.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Helv. Phys. Acta*, 55:726–735, 1982.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. 7×7 reconstruction on si(111) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.*, 50(2):120–123, 1983.
- [3] O. Wolter, Th. Bayer, and J. Greschner. Micromachined silicon sensors for scanning force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9(2):1353–1357, 1991.
- [4] G. Meyer and N.M. Amer. Novel optical approach to atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 12:1045–1047, 53.
- [5] F.J. Giessibl. Atomic resolution of silicon(111) 7×7 by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces. *Science*, 267(68):1451–1455, 1995.
- [6] Lukas Howald. *Raster-Kraftmikroskopie an Silizium und Ionenkristallen im Ultrahochvakuum*. Dissertation, Universität Basel, 1994.
- [7] M. Bammerlin, S. Messmer, and A. Tonin. *Der komplette Neubau des AFM/STM wurde von Martin Bammerlin geplant und von Stefan Messmer (Feinmechanik) und Andi Tonin (Elektronik) konstruiert*. 1998.
- [8] P. Güthner. Simultaneous imaging of si(111) 7×7 with atomic resolution in scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, and atomic force microscopy noncontact mode. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14:2428, 1996.
- [9] E. Meyer, R.M. Overney, K. Dransfeld, and T. Gyalog. *Nanoscience*. World Scientific, 1998.
- [10] E. Meyer, R. Lüthi, L. Howald, M. Bammerlin, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. Instrumental Aspects and Contrast Mechanisms of Friction Force Microscopy. *Micro/Nanotribology and its Applications*, Ed. B. Bhushan, NATO ASI Series E 330:193, 1997.
- [11] R. Bennewitz, T. Gyalog, M. Guggisberg, M. Bammerlin, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Atomic-scale stick-slip processes on cu(111). *Phys. Rev. B*, 60:R11301, 1999.
- [12] E. Gnecco, R. Bennewitz, T. Gyalog, Ch. Loppacher, M. Bammerlin, E. Meyer, and H.J. Güntherodt. Velocity dependence of atomic friction. *Phys. Rev. Lett.*, 84(6):1172, 2000.

- [13] L. Howald, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Atomic-Force Microscopy on the Si(111)7×7 Surface. *Phys. Rev. B*, 51:5484, 1995.
- [14] F. Ohnesorge and G. Binnig. True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces. *Science*, 260:1451, 1993.
- [15] J. Lü, E. Delamarche, L. Eng, R. Bennewitz, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Kelvin Probe Force Microscopy on Surfaces: Investigation of the Surface Potential of Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir*, 15:8184, 1999.
- [16] U. Dürig. Measuring viscous dissipative interactions in dynamic force microscopy. *IBM Research Report*, xxx(93264):xxxx, 2000.
- [17] F.J. Giessibl and H. Bielefeldt. Physical interpretation of frequency-modulation atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 61(15):9968, 2000.
- [18] R. Lüthi, E. Meyer, M. Bammerlin, L. Howald, H. Haefke, T. Lehmann, C. Loppacher, and H.-J. Güntherodt. Friction on the Atomic Scale: An Ultra-high Vacuum Atomic Force Microscopy Study on Ionic Crystals. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14:1280, 1996.
- [19] M. Guggisberg, M. Bammerlin, R. Lüthi, Ch. Loppacher, F. Battiston, J. Lü, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Comparison of Dynamic Lever STM and Noncontact AFM. *Appl. Phys. A*, 66:245, 1998.
- [20] L. Rosenthaler. Digitale Datenerfassung und Auswertung von Rastertunnelmikroskop-Bilder. *Dissertation, Institut fr Physik, Universitt Basel*, 1988.
- [21] D. Brodbeck. Akquisition und Visualisierung von Rastersondenmikroskopie-Daten. *Dissertation, Institut fr Physik, Universitt Basel*, 1992.
- [22] A. Moser. Untersuchungen von Hochtemperatur Supraleitern mit dem Rasterkraftmikroskop. *Dissertation, Institut fr Physik, Universitt Basel*, 1995.
- [23] P. J. A. von Schendel. Investigation of Magnetization Structures in Ferromagnetic and Superconducting Samples by Magnetic Force Microscopy. *Dissertation, Universitt Basel*, 1999.
- [24] R. Herzog. *Spectris - Steuerung von Rastersondenmikroskopen*. Diplomarbeit, Universität Basel, 1996.
- [25] Christian Loppacher. *Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie mit digitalem Phasenregelkreis*. Dissertation, Universität Basel, 2000.
- [26] Ch. Loppacher, R. Bennewitz, M. Guggisberg, O. Pfeiffer, M. Bammerlin, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Dissipation Mechanisms in non-contact Atomic Force Microscopy. *to be published*, xx:xxx, 2000.
- [27] R. Lüthi, E. Meyer, M. Bammerlin, A. Baratoff, T. Lehmann, L. Howald, Ch. Gerber, and H.-J. Güntherodt. Atomic Resolution in Dynamic Force Microscopy Across Steps on Si(111)7 × 7. *Z. Phys. B*, 100:165, 1996.

- [28] R. Perez, M.C. Payne, I. Stich, and K. Terakura. Role of covalent tip-surface interactions in noncontact atomic force microscopy on reactive surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 78:678, 1997.
- [29] R. Bennewitz, M. Bammerlin, M. Guggisberg, C. Loppacher, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Aspects of Dynamic Force Microscopy on NaCl/Cu(111): Resolution, Tip-Sample Interactions and Cantilever Oscillation Characteristics. *Surf. Interface Anal.*, 27:462, 1999.
- [30] R. Bennewitz, A. S. Foster, L. N. Katorovich, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, S. Schär, M. Guggisberg, E. Meyer, and A.L. Shluger. Atomically resolved steps and kinks on nacl islands on cu(111): Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 62(3):xxx, 2000.
- [31] B. Gotsmann, C. Seidel, B. Anczykowski, and H. Fuchs. Conservative and dissipative tip-sample interaction forces probed with dynamic afm. *Phys. Rev. B*, 60(15):11051, 1999.
- [32] S. Kitamura, K. Suzuki, and H. Iwatsuki. Observation of silicon surfaces using ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37:3765, 1998.
- [33] Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama, and S. Morita. Defect motion on an inp(110) surface observed with noncontact atomic force microscopy. *Science*, 270:146, 1995.
- [34] M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, Ch. Gerber, L. Howald, and H.-J. Güntherodt. True Atomic Resolution on the Surface of an Insulator via Ultrahigh Vacuum Dynamic Force Microscopy. *Probe Microscopy*, 1:3, 1997.
- [35] Ch. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, F. Battiston, R. Bennewitz, S. Rast, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Phase Variation Experiments in Non-Contact Dynamic Force Microscopy Using Phase Locked Loop Techniques. *Appl. Surf. Sci.*, 140:287, 1999.
- [36] F.J. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, 56(24):16010–16015, 1997.
- [37] A. I. Livshits and A. L. Shluger. Model of noncontact scanning force microscopy on ionic surfaces. *Phys. Rev. B*, 59(3):2436, 1999.
- [38] S. Ciraci, A. Baratoff, and I.P. Batra. Site-dependent electronic effects, forces, and deformations in scanning tunneling microscopy on flat metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 42(12):7618, 1990.
- [39] C. Girad. Theoretical atomic-force-microscopy study of a stepped surface: Non-local effects in the probe. *Phys. Rev. B*, 43(11):8822–8828, 1991.
- [40] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1985.

- [41] S. Ciraci, E. Tekman, A. Baratoff, and I.P. Batra. Theoretical study of short- and long-range forces and atom transfer in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 46(16):10411, 1992.
- [42] E. Meyer, H.J. Hug, R. Lüthi, B. Stiefel, and H.-J. Güntherodt. Forces in Scanning Probe Microscopy. In N. Garcia, editor, *NATO ASI, Toledo*, page 23, 1998.
- [43] U. Landmann and W. D. Luedtke. Scanning tunneling microscopy iii. Springer, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [44] S. Hudlet, M. Saint-Jean, C. Guthmann, and J. Berger. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *Eur. Phys. J.*, 25(5), 1998.
- [45] H. Krupp. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1:113, 1967.
- [46] C. Argento and R. H. French. Parametric tip model and force-distance relation for Hamaker constant determination from atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 80:6081, 1996.
- [47] U. Dürig. Extracting interaction forces and complementary observables in dynamic probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 76(9):1203, 2000.
- [48] J. A. Stroscio, F. M. Feenstra, and A. P. Fein. Atom-selective imaging of the GaAs (110) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 57:2579, 1986.
- [49] A. Banerjea, J. R. Smith, and J. Ferrante. Universal aspects of adhesion and atomic force microscopy. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2:8841, 1990.
- [50] S.P. Jarvis, H. Yamada, S.-I. Yamamoto, H. Tokumoto, and J. B. Pethica. Direct mechanical measurement of interatomic potentials. *Nature*, 384:247, 1996.
- [51] G. Cross, A. Schirmeisen, A. Stalder, P. Grütter, M. Tschedy, and U. Dürig. Adhesion interaction between atomically defined tip sample. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4685, 1998.
- [52] G. Tarrach, R. Wiesendanger, D. Bürgler, L. Scandella, and H.-J. Güntherodt. Laser and Thermal Annealed Si(111) and Si(001) Surfaces Studied by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9:677, 1991.
- [53] M.A. Lantz, H.J. Hug, P.J.A. van Schendel, R. Hoffmann, S. Martin, A. Baratoff, A. Abdurixit, H.-J. Güntherodt, and Ch. Gerber. Low Temperature Scanning Force Microscopy of the Si(111)-(7x7) Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 84(23):2642, 2000.
- [54] R. Bennowitz, M. Bamberlin, M. Guggisberg, C. Loppacher, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Ultrathin films of NaCl on Cu(111): a LEIS and dynamic force microscopy study. *Surface Science*, 438:289, 1999.
- [55] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky, and P. Varga. Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations. *Surface Science*, 424:L321, 1999.

- [56] Sacha Schär. *Präparation von dünnen NaCl-Filmen auf Cu(111) und Charakterisierung mittels LEED und AES*. Diplomarbeit, Universität Basel, 1999.
- [57] R. E. Schlier and H. F. Farnsworth. Structure and adsorption characteristics of clean surfaces of germanium and silicon. *J. Chem. Phys.*, 30:917, 1959.
- [58] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi. Structure analysis of Si(111)- 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction. *Surface Science*, 164:367, 1985.
- [59] K. Takayanagi and Y. Tanishiro. Dimer-chain model for the 7×7 and the 2×8 reconstructed surfaces of Si(111) and Ge(111). *Phys. Rev. B*, 34(2):1034, 1986.
- [60] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth. Electronic and geometric structure of Si(111) 7×7 and Si(001) Surfaces. *Surface Science*, 181:346, 1987.
- [61] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth. Atomic and electronic contributions to Si(111)-(7×7) scanning-tunneling-microscopy images. *Phys. Rev. B*, 34(24):1388, 1986.
- [62] J. E. Northrup. Origin of surface states on si(111)(7×7). *Phys. Rev. Lett.*, 57:154, 1986.
- [63] J. Frenkel. *Phys. Rev.*, 36:1604, 1930.
- [64] J. Bardeen. *Phys. Rev. Lett.*, 6:57, 1960.
- [65] Ph. Avouris and R. Wolkow. Atom-resolved surface studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 62:59, 1989.
- [66] C. J. Chen. Origin of atomic resolution on metal surface in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 65(4):448, 1990.
- [67] A. Abdurixit, A. Baratoff, and E. Meyer. Molecular Dynamics Simulations of Dynamic Force Microscopy: Applications to the Si(111)- 7×7 Surface. *Appl. Surf. Sci.*, 0(0):000, 2000.
- [68] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–933, 1986.
- [69] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inoue, and D.W. Pohl. Local excitation, scattering and interference of surface plasmons. *Phys. Rev. Lett.*, 77:1889, 1996.
- [70] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, E. G. McRae, and B. S. Swartzentruber. Tunneling images of atomic steps on the si(111) 7×7 surface. *Phys. Rev. Lett.*, 55(19):2028, 1985.
- [71] N. Nakagiri, M. Suzuki, K. Okiguchi, and M. Sugimura. Site discrimination of adatoms in si(111)- 7×7 by noncontact atomic force microscopy. *Surface Science*, 373:L329, 1997.

- [72] T. Uchihashi, Y. Sugawara, T. Tsukamoto, M. Ohta, S. Morita, and M. Suzuki. Role of a covalent bonding interaction in noncontact-mode atomic-force microscopy on $\text{Si}(111)7 \times 7$. *Phys. Rev. B*, 56(15):9834, 1997.
- [73] R. Erlandsson, L. Olsson, and P. Martensson. Inequivalent atoms and imaging mechanisms in ac-mode atomic-force microscopy of $\text{Si}(111)7 \times 7$. *Phys. Rev. B*, 54:8309, 1996.
- [74] T. Arai and M. Tomitori. Bias dependence of $\text{Si}(111)7 \times 7$ images observed by noncontact atomic force microscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 157:207, 2000.
- [75] M. Bammerlin et al. to be published. ? *Phys. Rev. B*, 0:0, 2000.
- [76] J. P. Pelz and R. H. Koch. Successive oxidation stages of adatoms on the $\text{Si}(111)7 \times 7$ surface observed with scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 42(6):3761, 1990.
- [77] T. Hasegawa, M. Kohno, S. Hosaka, and S. Hosoki. Dynamic observation of silicon homoepitaxial growth by high-temperature scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12(3):2078, 1994.
- [78] Ph. Avouris and I.-W. Lyo. Probing the chemistry and manipulating surfaces at the atomic scale with STM. *Appl. Surf. Sci.*, 60/61:426, 1992.
- [79] J.M. Blakely. *Surface Physics of materials*. Academic Press, New York, San Francisco, London, 1975.
- [80] R. Smoluchowski. *Phys. Rev.*, 60:661, 1941.
- [81] Ch. Sommerhalter, Th. Matthes, Th. Glatzel, A. Jäger-Waldau, and M. Ch. Lux-Steiner. High-sensitivity quantitative kelvin probe microscopy by non-contact ultrahigh vacuum atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 75(2):286, 1999.
- [82] M. Giesen and G. Schulze. Equilibrium fluctuations and decay of step bump on vicinal $\text{Cu}(111)$ surfaces. *Surface Science*, 412/413:645, 1998.
- [83] F. Mugele. Stufenfluktuationen auf $\text{Ag}(111)$. *Dissertation, Konstanz*, 1997.
- [84] D. E. Bürgler. Rastertunnelmikroskopie an reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen im Ultrahochvakuum. *Dissertation, Basel*, 1992.
- [85] A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov, and S. I. Stenin. *Surface Science*, 213:157, 1989.
- [86] M. McEllistrem, G. Haase, D. Chen, and R. J. Hamers. Electrostatic sample-tip interactions in the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 70(16):3471, 1993.
- [87] Ch. Loppacher, M. Bammerlin, F.M. Battiston, M. Guggisberg, D. Müller, H.R. Hidber, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Fast Digital Electronics for Application in Dynamic Force Microscopy Using High-Q Cantilevers. *Appl. Phys. A*, 66:215, 1998.

Publikationsverzeichnis

Publikationen

1. M. Guggisberg, I. Pontiggia, and U. Meyer. Parallel Fractal Image Compression Using Iterated Function Systems. *TR CSCS ETH*, 7, 1995.
2. R. Lüthi, E. Meyer, H. Haefke, L. Howald, W. Gutmannsbauer, M. Guggisberg, M. Bammerlin, and H.-J. Güntherodt. Nanotribology: an UHV-SFM Study on Thin Films of C₆₀ and AgBr. *Surface Science*, 338:247, 1995.
3. E. Meyer, R. Lüthi, L. Howald, M. Bammerlin, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. Site-Specific Friction Force Spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14:1285, 1996.
4. E. Meyer, R. Lüthi, L. Howald, M. Bammerlin, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. Friction Force Spectroscopy. In B.N.J. Persson and E. Tosatti, editors, *Physics of Sliding Friction*, page 349, 1996.
5. L. Scandella, E. Meyer, L. Howald, R. Lüthi, M. Guggisberg, J. Gobrecht, and H.-J. Güntherodt. Friction forces on hydrogen passivated (110) silicon and silicon dioxide studied by scanning force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14:1255, 1996.
6. M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, Ch. Gerber, L. Howald, and H.-J. Güntherodt. True Atomic Resolution on the Surface of an Insulator via Ultrahigh Vacuum Dynamic Force Microscopy. *Probe Microscopy*, 1:3, 1997.
7. E. Meyer, R. Lüthi, L. Howald, M. Bammerlin, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. Instrumental Aspects and Contrast Mechanisms of Friction Force Microscopy. *Micro/Nanotribology and its Applications*, Ed. B. Bhushan, NATO ASI Series E 330:193, 1997.
8. M. Guggisberg, M. Bammerlin, R. Lüthi, Ch. Loppacher, F. Battiston, J. Lü, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Comparison of Dynamic Lever STM and Noncontact AFM. *Appl. Phys. A*, 66:245, 1998.
9. M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, C. Loppacher, C. Gerber, and H.-J. Güntherodt. Dynamic SFM with True Atomic Resolution on Alkali Halide Surfaces. *Appl. Phys. A*, 66:293, 1998.

10. J. Lü, M. Guggisberg, R. Lüthi, M. Kubon, L. Scandella, Ch. Gerber, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Surface Potential Studies Using Kelvin Force Spectroscopy. *Appl. Phys. A*, 66:273, 1998.
11. C. Loppacher, M. Bammerlin, F.M. Battiston, M. Guggisberg, D. Müller, H.R. Hidber, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Fast Digital Electronics for Application in Dynamic Force Microscopy Using High-Q Cantilevers. *Appl. Phys. A*, 66:215, 1998.
12. F.M. Battiston, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, R. Lüthi, E. Meyer, E. Eggimann, and H.-J. Güntherodt. Combined scanning tunneling and force microscope with fuzzy controlled feedback. *Appl. Phys. A*, 66:49, 1998.
13. R. Bennewitz, M. Bammerlin, M. Guggisberg, C. Loppacher, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Aspects of Dynamic Force Microscopy on NaCl/Cu(111): Resolution, Tip-Sample Interactions and Cantilever Oscillation Characteristics. *Surf. Interface Anal.*, 27:462, 1999.
14. L.M. Eng, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, R. Bennewitz, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Surface Morphology, Chemical Contrast, and Ferroelectric Domains in TGS Bulk Single Crystals Differentiated with UHV Non-Contact Force Microscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 140:253, 1999.
15. Ch. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, F. Battiston, R. Bennewitz, S. Rast, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Phase Variation Experiments in Non-Contact Dynamic Force Microscopy Using Phase Locked Loop Techniques. *Appl. Surf. Sci.*, 140:287, 1999.
16. R. Bennewitz, T. Gyalog, M. Guggisberg, M. Bammerlin, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Atomic-Scale Stick-Slip Processes on Cu(111). *Phys. Rev. B*, 60(16):R11301, 1999.
17. R. Bennewitz, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, L. Eng, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, C.P. An, and F. Luty. Molecular Impurities at the NaCl(100) Surface Observed by Scanning Force Microscopy. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 150:321, 1999.
18. L. Eng, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, R. Bennewitz, R. Lüthi, E. Meyer, Th. Huser, H. Heinzlmann, and H.-J. Güntherodt. Ferroelectric Domain Characterisation and Manipulation: a Challenge for Scanning Probe Microscopy. *Ferroelectrics*, 222:153, 1999.
19. M. Guggisberg, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, O. Pfeiffer, A. Abdurixit, V. Barvich, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Separation of interactions by non-contact force microscopy. *Phys. Rev. B*, 61(16):11151, 2000.
20. M. Guggisberg, M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Lüthi, Ch. Loppacher, F. M. Battiston, J. Lü, R. Bennewitz, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Dynamic force microscopy across steps on the Si(111)7 × 7 surface. *Surface Science*, 2000.

21. R. Bennewitz, A. S. Foster, L. N. Kantorvich, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, S. Schär, M. Guggisberg, E. Meyer, and A. L. Sluger. Atomically Resolved Edges and Kinks of NaCl islands on Cu(111): Experiment and Theory. *Phys. Rev. B*, 2000.
22. M. Guggisberg, O. Pfeiffer, S. Schär, V. Barvich, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, R. Bennewitz, and E. Meyer. Contrast inversion of nc-AFM on Si(111)7 × 7 due to short-range electrostatic interactions. *Appl. Phys. A*, to be published, 2000.

Vorträge

1. L. Scandella, E. Meyer, L. Howald, R. Lüthi, M. Guggisberg, J. Gobrecht, and H.-J. Güntherodt. Friction Forces on Hydrogen Passivated Silicon and Silicon Dioxide Studied by Scanning Force Microscopy. In *Frühjahrstagung der SPG, Bern*, March 23 1995.
2. W. Gutmannsbauer, E. Meyer, R. Lüthi, H. Haefke, O. Anderson, K. Bange, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. Recrystallization of Amorphous TiO₂ Thin Films Investigated with Friction Force Microscopy. In *STM'95, Snowmass (USA)*, July 24–28 1995.
3. J. Lü, M. Guggisberg, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Untersuchungen von gestempelten self assembly Schichten mit dem bidirektionalen Kraftmikroskop. In *Raster-Sonden Methoden und organische Materialien IV, München (Germany)*, October 11–13 1995.
4. M. Jung, J. Lü, E. Meyer, M. Hegner, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. Friction Force Spectroscopy on Mixed Self Assembled Monolayers. In *SPG Frühjahrstagung, Fribourg*, March 7 1996.
5. M. Bammerlin, E. Meyer, R. Lüthi, T. Lehmann, L. Howald, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. Tribologische Untersuchungen im Mikro- und Nanometerbereich mit Hilfe der Raster-Sondenmikroskopie. In *DGM, Bad Nauheim (Germany)*, March 21 1996.
6. R. Lüthi, M. Bammerlin, E. Meyer, A. Baratoff, M. Guggisberg, L. Howald, and H.-J. Güntherodt. Ultrahigh Vacuum Atomic Force Microscopy: True Atomic Resolution. In *ICSOS-5, Aix en Provence (France)*, July 8 1996.
7. M. Guggisberg, M. Bammerlin, R. Lüthi, J. Lü, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Local Contact Potential Measurement Across Steps of the Si(111)7 × 7 Surface in Ultrahigh Vacuum. In *SPG Herbsttagung, Zürich*, October 10 1996.
8. J. Lü, M. Bammerlin, R. Lüthi, M. Guggisberg, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Atomic Resolution on an Ionic Crystal by Non-Contact AFM in UHV. In *SPG Herbsttagung, Zürich*, October 10 1996.
9. F.M. Battiston, M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, M. Guggisberg, J. Lü, L. Howald, and H.-J. Güntherodt. Fuzzy Logic Control Applied to Scanning Probe Microscopy. In *SPG Herbsttagung, Zürich*, October 10 1996.

10. E. Meyer, R. Lüthi, M. Bammerlin, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. Contrast Mechanisms of Force Microscopy. In *Workshop on Nanoscience, Hasliberg*, October 17 1996.
11. M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, F. Battiston, and H.-J. Güntherodt. Friction Force Microscopy and Dynamic Force Microscopy on Different Length Scales. In *Graduiertenkolleg: dünne Schichten und nichtkristalline Materialien, Chemnitz (Germany)*, November 29 1996.
12. M. Bammerlin, E. Meyer, R. Lüthi, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. Atomic-Scale Stick-Slip: An Ultrahigh Vacuum-Scanning Force Microscopy Study. In *NATO-ASI on Micro-/Nanotribology and its Application, Sesimbra (Portugal)*, June 22 1996.
13. E. Meyer, R. Lüthi, M. Bammerlin, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. True Atomic Resolution by Non-Contact Atomic Force Microscopy. In *Japanese-Swiss Nanoscience Meeting, Monte Verità, Ascona*, December 3 1996.
14. F.M. Battiston, M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, M. Guggisberg, J. Lü, L. Howald, T. Lehmann, F. Eggimann, and H.-J. Güntherodt. Fuzzy Logic Control Applied to Scanning Probe Microscopy. In *DPG Frühjahrstagung '97, Münster (Germany)*, March 17 1997.
15. M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, M. Guggisberg, C. Loppacher, and H.-J. Güntherodt. True Atomic Resolution on the Surface of an Insulator. In *DPG Frühjahrstagung '97, Münster (Germany)*, March 19 1997.
16. M. Guggisberg, M. Bammerlin, R. Lüthi, J. Lü, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Local Contact Potential Measurements across Steps of the Si(111)7×7 Surface in Ultrahigh Vacuum. In *DPG Frühjahrstagung '97, Münster (Germany)*, March 21 1997.
17. Ch. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, J. Lü, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Non Contact AFM Studies in UHV of Semiconductors and Insulators. In *DPG Frühjahrstagung '97, Münster (Germany)*, March 21 1997.
18. E. Meyer, R. Lüthi, M. Bammerlin, M. Guggisberg, J. Lü, Ch. Loppacher, A. Baratoff, and H.-J. Güntherodt. True Atomic Resolution with Dynamic Force Microscopy. In *European workshop on microtechnology and scanning probe microscopy, Mainz (Germany)*, April 8 1997.
19. Ch. Gerber, J.K. Gimzewski, H.P. Lang, R. Berger, E. Meyer, M. Guggisberg, F. Battiston, L. Scandella, T. Mezzacasa, H. Baltès, and M. Kolb. Nose. In *1st MINAST Convention*, April 9 1997.
20. Ch. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, J. Lü, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Non Contact AFM Studies in UHV of Semiconductors and Insulators. In *STM'97, Hamburg (Germany)*, July 24 1997.

21. A. Baratoff, M. Bammerlin, M. Guggisberg, E. Meyer, R. Lüthi, H.J. Hug, and H.-J. Güntherodt. Interpretating Dynamic Force Microscopy with Atomic Resolution. In *EPS, 16th General Conference of the Condensed Matter Division, Leuven (Belgium)*, August 26 1997.
22. Ch. Loppacher, M. Bammerlin, F. Battiston, M. Guggisberg, D. Müller, H.-R. Hidber, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Fast Digital Electronics for Application in Dynamic Force Microscopy Using High-Q Cantilevers. In *SPG Herbsttagung, La Chaux-de-Fonds*, October 10 1997.
23. M. Guggisberg, Ch. Loppacher, M. Bammerlin, F. M. Battiston, R. Lüthi, J. Lü, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Local spectroscopic investigation with non-contact AFM over step sites on Si(111)7x7 surface in UHV. In *SPG Herbsttagung, La Chaux-de-Fonds*, October 10 1997.
24. R. Bennewitz, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, L. Eng, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Recent Progress in Non-contact Force Microscopy. In *Seminar, Dept. of Physics and Astronomy, University College, London (UK)*, February 02 1998.
25. R. Bennewitz, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, L. Eng, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Scanning Force and Tunneling Microscopy of NaCl/Cu(111). In *SPG Frühjahrstagung, Bern*, February 27 1998.
26. M. Guggisberg, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, S. Messmer, R. Bennewitz, L. Eng, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Local Spectroscopic Investigations with Non-Contact AFM of NaCl Islands on Cu(111). In *SPG Frühjahrstagung, Bern*, February 27 1998.
27. L. Eng, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, R. Bennewitz, Th. Huser, H. Heinzelmann, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Investigating Ferroelectric Surfaces with Scanning Near-Field Optical and Dynamic Force Microscopy in Ultra-High Vacuum. In *SPG Frühjahrstagung, Bern*, February 27 1998.
28. R. Bennewitz, M. Bammerlin, M. Guggisberg, C. Loppacher, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, M. Reichling, C. Barth, and E. Matthias. Scanning Force Microscopy of nm-Scale Defects on Surfaces of Ionic Crystals. In *March Meeting of American Physical Society, Los Angeles (USA)*, March 20 1998.
29. R. Bennewitz, M. Bammerlin, M. Guggisberg, C. Loppacher, R. Lüthi, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, M. Reichling, and E. Matthias. Scanning Force Microscopy of Defects on Surfaces of Ionic Crystals. In *Symposium on Surface Science (3'S98), Salt Lake City (USA)*, April 01 1998.
30. R. Bennewitz, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, C.P. An, and F. Luty. Scanning Force Microscopy of Atomic-sized Defects at Surfaces of Ionic Crystals. In *8th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM98), Keele (UK)*, July 9 1998.

31. R. Bennewitz, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, C.P. An, and F. Luty. Scanning Force Microscopy of NaCl: NaOCN and NaCl/Cu(111). In *Seminar, Department of Chemistry, University of Manchester (UK)*, July 13 1998.
32. M. Bammerlin, C. Loppacher, R. Bennewitz, M. Guggisberg, A. Baratoff, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. True Atomic Resolution and Material Contrast on Heterogeneous Surfaces. In *1st International Workshop on NC-AFM, Osaka (Japan)*, July 21 1998.
33. Ch. Loppacher, M. Bammerlin, F. Battiston, M. Guggisberg, D. Müller, H.R. Hidber, R. Lüthi, R. Bennewitz, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Phase Locked Loop Technique Used for True Atomic Resolution in Non-Contact Atomic Force Microscopy. In *1st Int. Workshop on Non-Contact Atomic Force Microscopy, Convention Center, Osaka (Japan)*, July 23 1998.
34. L.M. Eng, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, R. Bennewitz, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Domain and Chemical Contrast of Uniaxial Ferroelectric TGS Crystals Revealed by nc-UHV-DFM. In *SXM3, 3rd Conference on Development and Technological Application of Nearfield-Scanning Probe Methods, University of Basel*, September 16 1998.
35. R. Bennewitz, V. Barwich, C. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Progress in Force Microscopy. In *International Symposium on Surface and Interface (ISSIPDSC-98), Tokyo (Japan)*, November 21 1998.
36. Ernst Meyer, R. Bennewitz, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, and M. Bammerlin. Force Microscopy Studies in Ultrahigh Vacuum. In *American Chemical Society Meeting, Anaheim (USA)*, January 24 1999.
37. R. Bennewitz, M. Bammerlin, V. Barwich, M. Guggisberg, C. Loppacher, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Forces and Dissipation in Dynamic Force Microscopy of Heterogeneous Surfaces. In *DPG Jahrestagung '99, 23.-26. März 1999, Münster (Deutschland)*, March 25 1999.
38. Ch. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, O. Pfeiffer, L.M. Eng, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Contrast Mechanism and Resolution in Non-Contact Force Microscopy. In *OMICRON Workshop*, May 5 1999.
39. R. Bennewitz, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, V. Barwich, A. Baratoff, L. Eng, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Dissipative Interactions in Dynamic Force Microscopy. In *10th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Proximal Probe Microscopy, Seoul (South Korea)*, July 19 1999.
40. M. Guggisberg, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, V. Barwich, R. Bennewitz, A. Baratoff, L. Eng, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Tip-Sample Interactions Deducd from Large-Amplitude DFM on NaCl/Cu(111). In *10th International Con-*

ference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Proximal Probe Microscopy, Seoul (South Korea), July 19 1999.

41. R. Bennewitz, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, V. Barwich, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Dynamic Force Microscopy of Defect Sites at Surfaces. In *2nd International Workshop on non-contact Atomic Force Microscopy, 1-4 September 1999, Pontresina, September 1 1999.*
42. M. Guggisberg, M. Bammerlin, V. Barwich, R. Bennewitz, Ch. Loppacher, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Dynamic Force Microscopy of Heterogenous Surfaces. In *18th European Conference on Surface Science, 21-24 September 1999, Wien (Austria), September 24 1999.*
43. E. Gnecco, M. Bammerlin, R. Bennewitz, M. Guggisberg, T. Gyalog, C. Loppacher, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. The role of thermal activations in atomic friction. In *EPS Montreux, March 13 2000.*
44. M. Guggisberg and T. Gyalog. Nanoworld, eine interaktive Lernumgebung. In *Deutschschweizer Physiklehrer Komission (DPK), Zürich (invited), May 11 2000.*
45. T. Gyalog and M. Guggisberg. Nanoscience and nanotechnology at the university of Basle - An Overview. In *Seminarvortrag, Arizona State University (invited), June 9 2000.*

Poster

1. R. Lüthi, H. Haefke, L. Howald, E. Meyer, G. Gerth, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. Nanotribology on C60 thin films studied with scanning force microscopy. In *Workshop on Nanoscience, Hasliberg, April 15 2000.*
2. M. Kubon, E. Meyer, M. Hegner, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. Atomic Force Microscopy on Patterned Self-Assembled Monolayers. In *Raster-Sonden Methoden und organische Materialien V, Münster (Germany), October 7 1996.*
3. M. Kubon, E. Meyer, M. Hegner, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. Friction Force Microscopy on Patterned Self Assembled Monolayers. In *Workshop on Nanoscience, Hasliberg, October 15 1996.*
4. M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, M. Guggisberg, J. Lü, T. Lehmann, L. Howald, and H.-J. Güntherodt. True Atomic Resolution on Si(111)7x7 and on NaCl(001) via Dynamic Force Microscopy. In *Workshop on Nanoscience, Hasliberg, October 16 1996.*
5. M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Lüthi, E. Meyer, M. Guggisberg, J. Lü, T. Lehmann, L. Howald, and H.-J. Güntherodt. Dynamic Force Microscopy with Atomic Resolution. In *Workshop on Oxide Surfaces, Les Houches (France), January 14 1997.*

6. M. Guggisberg, M. Bammerlin, R. Lüthi, F.M. Battiston, Ch. Loppacher, J. Lü, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Electrostatic Contributions in Non-Contact Atomic Force Microscopy of Si(111)7×7. In *STM'97, Hamburg (Germany)*, July 21 1997.
7. M. Bammerlin, E. Meyer, R. Lüthi, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, and H.-J. Güntherodt. True Atomic Resolution on the Surface of Insulators via Ultrahigh Vacuum Dynamic Force Microscopy. In *STM'97, Hamburg (Germany)*, July 21 1997.
8. J. Lü, R. Lüthi, M. Bammerlin, M. Guggisberg, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Combination of Kelvin Probe and Kelvin Force Microscopy in an Ultrahigh Vacuum System. In *STM'97, Hamburg (Germany)*, July 21 1997.
9. F.M. Battiston, M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, M. Guggisberg, J. Lü, L. Howald ad F. Eggimann, and H.-J. Güntherodt. Fuzzy Logic Control Applied to Scanning Probe Microscopy. In *STM'97, Hamburg (Germany)*, July 22 1997.
10. A. Baratoff, M. Bammerlin, M. Guggisberg, E. Meyer, R. Lüthi, H.J. Hug, and H.-J. Güntherodt. Interpretation of Large-Amplitude Dynamic Force Microscopy with Atomic Resolution. In *STM'97, Hamburg (Germany)*, July 22 1997.
11. M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, M. Guggisberg, C. Loppacher, and H.-J. Güntherodt. Dynamic Force Microscopy with Atomic Resolution on Insulators. In *STM'97, Hamburg (Germany)*, July 22 1997.
12. A. Baratoff, M. Bammerlin, M. Guggisberg, E. Meyer, R. Lüthi, H.J. Hug, and H.-J. Güntherodt. Interpretation of Large-Amplitude Dynamic Force Microscopy with Atomic Resolution. In *STM'97, Hamburg (Germany)*, July 25 1997.
13. M. Guggisberg, M. Bammerlin, A. Baratoff, O. Pfeiffer, Ch. Loppacher, R. Bennewitz, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Contributions of Different Interactions in Large-Amplitude Dynamic Force Microscopy. In *First International Workshop on Non-Contact Atomic Force Microscopy, Osaka University (Japan)*, July 22 1998.
14. M. Bammerlin, R. Bennewitz, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, A. Baratoff, L. Eng, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. True Atomic Resolution and Material Contrast on Heterogeneous Surfaces. In *SXM3, 3rd Conference on Development and Technological Application of Nearfield-Scanning Probe Methods, University of Basel*, September 14 1998.
15. M. Guggisberg, M. Bammerlin, A. Baratoff, O. Pfeiffer, Ch. Loppacher, A. Abdurixit, R. Bennewitz, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Separation of Interactions in Large-Amplitude Dynamic Force Microscopy. In *SXM3, 3rd Conference on Development and Technological Application of Nearfield-Scanning Probe Methods, University of Basel*, September 16 1998.
16. Ch. Loppacher, M. Bammerlin, F. Battiston, M. Guggisberg, L. Eng, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Phase Variation Experiments

- in nc-DFM Using Phase Locked Loop Techniques. In *SXM3, 3rd Conference on Development and Technological Application of Nearfield-Scanning Probe Methods, University of Basel*, September 16 1998.
17. M. Guggisberg, M. Bammerlin, A. Baratoff, O. Pfeiffer, R. Bennewitz, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Contributions of Different Interactions in Large-Amplitude Dynamic Force Microscopy. In *3rd Workshop on Nanoscience, Hasliberg*, October 14 1998.
 18. R. Bennewitz, M. Bammerlin, V. Barwich, M. Guggisberg, C. Loppacher, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Forces and Dissipation in Dynamic Force Microscopy of Heterogeneous Surfaces. In *DPG Jahrestagung '99, 23.-26. März 1999, Münster (Deutschland)*, March 25 1999.
 19. V. Barwich, M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Bennewitz, M. Guggisberg, C. Loppacher, O. Pfeiffer, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Carbon Nanotubes as Probing Tips for Scanning Force Microscopy. In *10th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Proximal Probe Microscopy, Seoul (South Korea)*, July 21 1999.
 20. O. Pfeiffer, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, M. Bammerlin, R. Bennewitz, V. Barwich, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Using Higher Flexural Modes in Non-Contact AFM. In *2nd International Workshop on non-contact Atomic Force Microscopy, 1-4 September 1999, Pontresina*, September 1 1999.
 21. V. Barwich, M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Bennewitz, M. Guggisberg, C. Loppacher, O. Pfeiffer, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Carbon Nanotubes as Probing Tips for Scanning Force Microscopy. In *2nd International Workshop on non-contact Atomic Force Microscopy, 1-4 September 1999, Pontresina*, September 1 1999.
 22. V. Barwich, M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Bennewitz, E. Gnecco, M. Guggisberg, C. Loppacher, O. Pfeiffer, S. Schär, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Non-Contact Dynamic Force Microscopy. In *Swiss-US Nanoforum, 20-22 September 1999, Zurich*, September 20 1999.
 23. T. Gyalog, M. Guggisberg, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Real-Time FFM Simulator for education. In *EPS Montreux*, March 13 2000.
 24. S. Schär, C. Loppacher, M. Guggisberg, M. Bammerlin, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Dynamic force microscopy of metallic surfaces. In *EPS Montreux*, March 13 2000.
 25. M. Guggisberg, M. Bammerlin, C. Loppacher, O. Pfeiffer, S. Schär, A. Abdurixit, R. Bennewitz, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Dynamic force microscopy of metallic surfaces. In *EPS Montreux*, March 13 2000.
 26. M. Guggisberg, V. Barwich, S. Schär, O. Pfeiffer, Ch. Loppacher, M. Bammerlin, R. Bennewitz, A. Abdurixit, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Contrast Mechanism in Dynamic Force Microscopy investigated on a

Si(111)7 × 7 surface. In *3rd International Workshop on non-contact Atomic Force Microscopy, 17-19 July 2000, Hamburg, July 17 2000.*

Dank

An dieser Stelle möchte ich die Unterstützung und die Hilfe all derjenigen Menschen würdigen, welche einen entscheidenden Beitrag zum Entstehen dieser Arbeit geleistet haben.

Zuerst danke ich Prof. Dr. Ernst Meyer und Prof. Dr. Hans-Joachim Güntherodt, welche diese Arbeit ermöglicht und wissenschaftlich begleitet haben. Sie verstehen es vorzüglich, die strukturellen und finanziellen Rahmenbedingungen zu schaffen, welche mir freies Forschen und den Besuch zahlreicher internationaler Konferenzen erlaubten. Frau Jacqueline Vetter danke ich ganz besonders für die administrative Hilfe und die Unterstützung beim Ausfüllen vieler komplexer Formulare.

Für die finanzielle Unterstützung meiner wissenschaftlichen Tätigkeit danke ich dem Schweizerischen Nationalfonds, dem *Swiss National Priority Program for Micro and Nanosystem Technology* MINAST, der Kommission zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, der Freiwilligen Akademischen Gesellschaft und dem Fond zur Förderung des Wissenschaftlichen Nachwuchses.

Während eines Teilzeitjobs in den ersten Semestern meiner Studienzeit, als ich an einem graphischen Auswertungsprogramm arbeitete, faszinierten mich die laufenden Experimente so stark, dass ich später den Entschluss fasste, eine Dissertation in dieser Forschungsgruppe zu beginnen. Für diese Zeit möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken: Dr. Roland Lüthi, Prof. Dr. Ernst Meyer, Dr. Lukas Howald, Dr. Henry Haefke, Dr. Thomas Bonner, Dr. Martin Rüetschi, Prof. Dr. Kazuo Terashima, Dr. Dominique Brodbeck und Dr. Wiwi Gutmansbauer.

In der Zeit meines Studiums entstanden viele Kontakte zu Mitstudenten und Assistenten. Diese Kontakte und Freundschaften konnte ich während der Arbeit weiterpflegen. Sie erlaubten mir, Einblicke in die Arbeit anderer Forschungsgruppen zu gewinnen. Daneben konnten wir auch angenehme private Anlässe zusammen verbringen. Für diese tolle Zeit danke ich folgenden Personen: Urs Gysin, Dr. Simon Rast, Kurt Müller, Markus Hauger, Thomas Bütikofer, Oliver Conradt, Franziska Brachwitz, Andrea Kristen, Dr. Jing Lü, Dr. Christian Freiburghaus und Dr. Felix Rembges.

Ohne Teamarbeit ist es unmöglich, eine solch komplexe Apparatur wie unser UHV-AFM Mikroskop zu betreiben. Alle Forschungsergebnisse, die in der vorliegenden Arbeit präsentiert werden, konnten nur Dank unserem kooperativen Arbeiten erreicht werden. Dafür möchte ich dem UHV-Team danken: Dr. Roland Bennowitz, Dr. Christian Loppacher, Dr. Martin Bammerlin, Prof. Dr. Lukas Eng, Oliver Pfeiffer und Sacha Schär.

Nach dem Gelingen der Experimente mussten diese interpretiert werden. Nur durch das hartnäckige Nachfragen aller Details konnte Dr. Alexis Baratoff eine neue Theorie zur Interpretation unserer Experimente entwickeln. Sein genaues und präzises Korrek-

turlesen hat die Qualität unserer Publikationen stark erhöht. Für all seine Hilfe und sein aktives Mitwirken in unserer Gruppe möchte ich ihm von ganzem Herzen danken.

Dr. Tibor Gyalog motivierte mich immer wieder, besonders wenn kleinere Experimente misslungen sind. Dank seiner weisen Voraussicht konnten im neuen Feld der Internet-Technologien innovative Projekte gestartet werden.

Der Tieftemperatur-AFM Gruppe ist es gelungen, ein ungeheuer stabiles und sensitives Mikroskop zu bauen. Damit wurden sie zu unseren grössten Konkurrenten im Forschungszweig Nichtkontakt-Mikroskopie. Dieser Druck aus dem eigenen Haus erhöhte unsere Produktivität und führte zu zahlreichen Publikationen. Ich möchte für diesen fairen Forschungswettkampf folgenden Personen danken: Dr. Hans Hug, Dr. Bruno Stiefel, Dr. Andreas Moser, Alexander Klicznik, Dr. Mark Lantz, Sacha Martin, Dr. Pieter van Schendel, Regina Hoffmann und Peter Kappenberger.

Die mechanischen Werkstätten unter der Leitung von Paul Cattin und Heinz Breitenstein haben zusammen mit Stefan Messmer bei der Ausführung kniffliger Aufträge für das UHV-AFM Mikroskop vorzügliche Arbeit geleistet. Peter Reimann und Vreni Thommen-Geiser von der Technologie danke ich für das Ausleihen vieler wichtiger Geräte und ihre Hilfe bei farbigen Hochglanz-Ausdrucken. Immer wenn eine kleine Schraube oder sonst ein schwierig zu organisierender Gegenstand fehlte, konnte Jean-Pierre Ramseyer helfen. Besonders schätzte ich die Mithilfe aus der Elektronikwerkstatt: Hans-Rudolf Hidber, Andreas Tonin, Roberto Maffiolini, Dominik Müller und Peter Fornaro.

Ein unvergesslicher Morgen war derjenige nach dem WM-Spiel Brasilien-Deutschland, als Damaris in gelb-grün durch das Büro hüpfte und jeden abküsste, der eintrat. Ich möchte allen 'Büromitinsassen' für die lockere und motivierende Atmosphäre danken: Dr. Martin Hegner, Dr. Damaris Lorenzoni, Dr. Rolf Schäfer, Viola Barwich.

Während meiner Zeit in der UHV-AFM Gruppe konnte ich vom Wissen folgender Mitarbeiter profitieren: Dr. Abduxukur Abdurixit, Prof. Dr. Dario Anselmetti, Simon Berner, Alexandre Bouhelier, Prof. Dr. Daniel Bürgler, Michael Brunner, Dr. Ulrich Dammer, Markus Dreier, Dr. Moritz Freyland, Prof. Dr. Peter Grütter, PD Dr. Harald Heinzelmann, Dr. Sabine Hild, Remo Hofer, Dr. Urs Hubler, Dr. Thomas Huser, Dr. Peter Jess, Dr. Thomas Jung, Dr. Martina Kubon-Jung, Dr. Thilo Lacoste, Dr. Hans-Peter Lang, Thomas Lehmann, Dr. Frank Meisinger, Prof. Dr. Alfred Meixner, Dr. Dietmar Möller, Dr. Kristina Oroszlan-Szovik, Dr. Dieter Pohl, Dr. Rosana Rodrigues-Herzog, Dr. Loris Scandella, Dr. Dominik Schaller, Dr. Claus Schmidt, Peter Streckeisen, Dr. Torsten Strunz, Dr. Robert Sum, Prof. Dr. Guido Tarrach, Dr. Urs Staufer, Christian Wattinger.

Last but not least möchte ich Beatrice Buess für ihre Geduld danken. Sie hat meine Zerstreutheit, geistige Abwesenheit und mein unpünktliches Erscheinen in vielen Situationen geduldet und manchmal sogar akzeptiert. Darüber hinaus half sie zusammen mit Tobias Senn bei den sprachlichen Korrekturen dieser Arbeit. Ihre Liebe und Unterstützung waren für mich von unschätzbarem Wert und treibende Kraft durch all die Entbehrungen dieser Zeit.

Mein grösster Dank richtet sich an meine Eltern, die meine Ausbildung ermöglicht haben und mich jederzeit unterstützten. Besonders möchte ich mich für die vielen Sonntags-Essen bedanken, als der eigene Kühlschrank nichts mehr hergab.

Curriculum vitae**Martin Guggisberg**

28.8.1970	Geboren in Liestal, als Sohn von Heinz und Susanne Guggisberg-Liechti.
1977-1982	Besuch der Primarschule Sissach.
1982-1983	Besuch der Realschule Sissach.
1983-1987	Besuch der Sekundarschule Sissach.
1987-1990	Besuch des Gymnasiums Liestal mit Maturabschluss (Typus C) am 29.9.1990.
Oktober 1991	Beginn des Grundstudiums Physik an der Universität Basel.
22.11.1993	Vordiplom in Physik.
Jul.- Sep. 1994	Praktika am Rechenzentrum der ETHZ, Mano, Tessin.
10.4.1996	Diplom in Physik.
1.5- 30.9.1996	Diplomarbeit auf dem Gebiet der Rasterkraft Mikroskopie in der Gruppe von Prof. Dr. H.-J. Güntherodt am Institut für Physik der Universität Basel.
seit September 1996	Doktorand und Forschungsassistent in der Gruppe von Prof. Dr. H.-J. Güntherodt und Prof. Dr. E. Meyer.

Folgenden Dozentinnen und Dozenten verdanke ich meine Ausbildung:

N. A'Campo, G. Backenstoss, C. Bandle, A. Baratoff, H. Burkhart, P. Diehl, J. Fünfschilling, H.-J. Güntherodt, H. Kraft, H. U. Kubli, E. Meyer, P. Oehlhafen, G. R. Plattner, H. Rudin, R. von Salis, B. Scarpellini, Ch. Schönenberger, I. Sick, L. Tauscher, H. Thomas, D. Trautmann, R. Wagner, I. Zschokke-Gränacher.